

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département de Génie des procédés

N° :/2023

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des procédés

SPECIALITE : Génie des procédés de l'environnement

Thème

Valorisation d'un catalyseur naturel dans une réaction d'estérification

Présenté Par :

- ✓ MAKHLOUF Ines
- ✓ YENNOUNE Houda

Encadré Par : Dr. F. BELFERDI

Date de soutenance : 25/06/2023

Jury de Soutenance

Président : F. BOUREMMAD Professeur Univ MSB jijel

Encadreur : F. BELFERDI MCA Univ MSB jijel

Examineur : Y MEZREG MAA Univ MSB jijel

Promotion : 2022 /2023

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ



REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier le DIEU, qui nous a donné la santé, la volonté, et la patience pour mener à terme nos études et pouvoir réaliser ce travail de recherche.

A Dr Fatiha BELFERDI, pour avoir accepté d'être la directrice de ce travail, qu'elle trouve à travers ce mémoire notre plus grande reconnaissance.

Nous tenons aussi à remercier les membres de jury Pr BOUREMMAD et M. MEZREG pour leur attention et intérêts portés envers notre travail. Merci de nous avoir honorés de votre présence.

Sans oublier de remercier la doctorante BOUAFINA Khawla qui nous a aidés à accomplir ce travail.

Nous remercions tous les ingénieurs du laboratoire de pédagogie du département de Génie des Procèdes pour leur aide.

Enfin, nous adressons nos sincères sentiments de gratitude et de reconnaissance à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

HOUDA – INES

Dédicace

"À ma mère, ma source infinie d'inspiration et mon pilier inébranlable. Tes encouragements, ton amour inconditionnel et ta confiance en moi ont été les forces motrices derrière chaque étape de ma vie académique. Ce mémoire est dédié à toi, symbole de dévouement et de persévérance. Merci d'avoir été ma plus grande supportrice et d'avoir cru en moi lorsque j'en avais le plus besoin. Ton soutien constant a allumé en moi une flamme d'ambition et a fait de ce parcours un succès partagé. Je t'offre ce travail avec gratitude et affection, en témoignage de ma reconnaissance éternelle. Je suis fière de pouvoir te rendre fière. Je t'aime du plus profond de mon cœur."

INES

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail en premier lieu à la mémoire de mes grandes mères, mes grands pères

A celle qui s'est toujours dévouée et sacrifiée pour moi ; celle qui m'a aidée du mieux qu'elle pouvait pour réussir ; celle qui m'a accompagnée tout au long de ce parcours périlleux ; celle qui a toujours été là dans mes moments de détresse, ma très chère mère.

A celui qui m'a toujours encouragée et soutenue moralement, mon très cher père.

A celles qui m'ont toujours aidé, écouté, soutenue et encouragé tout au long de mon parcours ; celles qui ont toujours été présentes pour moi, mes sœurs, mes frères

Ces êtres chers méritent bien de moissonner la récolte qu'ils ont semé. A tous je dis merci et je dédie le fruit de toutes ces années d'études.

A mes très chers amis j'admèrerai toujours votre gentillesse et votre humour. J'espère que notre amitié sera éternelle.

HOUDA

Sommaire

Introduction générale

Introduction générale.....	1
Références.....	2

Chapitre I

I. Introduction.....	4
II. Catalyse	4
II.1. Classification des catalyseurs	4
II.1.1. Catalyseur homogène.....	4
II.1.2. Catalyseur enzymatique.....	5
II.1.3. Catalyseur acido-basique	5
II.1.4. Catalyseur oxydoréduction.....	6
II.1.5. Catalyseur nucléophile.....	7
II.1.6. Catalyseur de transfert de phase	7
II.1.7. Catalyseur hétérogène	7
II.2. Description qualitative de l'acte catalytique	8
II.3. Importance de la surface de contact	9
II.4. La résistance mécanique.....	9
II.5. La résistance thermique.....	10
II.6. Régénération.....	10
II.7. Avantage de la catalyse hétérogène	11
II.8. Importance de catalyseur hétérogène dans la synthèse organique	11
III. La montmorillonite	12
III.1. Structure de la montmorillonite	12
III.2. Propriétés caractéristique des montmorillonites.....	13
III.3. Application de la montmorillonite	14
Référence.....	15

Chapitre II

II.1. Introduction	21
II.2. Synthèse des esters.....	22
II.2.1 Synthèse à partir d'acides carboxyliques.....	22
II.2.1.1. Rendement de l'estérification.....	22
II.2.1.2. Cinétique de l'estérification.....	23
II.2.1.3. Mécanisme de l'estérification.....	24
II.3.1. Synthèse à partir de dérivés d'acides carboxylique	28
II.3.2. Synthèse à partir de chlorure d'acide	29
II.3.3. Synthèse à partir d'anhydride d'acide	29
II.4. Le salicylate de méthyle.....	30
II.4.1. Origine naturelle.....	31
II.4.2. Synthèse chimique.....	31
II.4.3. Effet thérapeutique de salicylate de méthyle.....	32
II.5. Catalyseur utilisées dans l'estérification méthylique de l'acide salicylique.....	32
Références	33

Chapitre III

❖ Généralités expérimentales.....	36
I. Introduction	37
II. Technique de caractérisation	37
II.1. Technique de caractérisation CCM.....	37
II.1.1. Choix de l'éluant	38
II.1.2. Le rapport frontal.....	38
II.2. Technique de caractérisation d'IRTF	39
II.2.1. Principe	39
II.3. Technique de caractérisation RMN.....	40
III. Protocole expérimental	40
III.1. Préparation des montmorillonites échangé	40
III.2. Préparation de salicylate de méthyle	41
VI. Résultats et discussions.....	42
VI.1. Caractérisation du produit de la réaction	42
VI.2. Etude de l'effet de quelques paramètres	43
VI.2.1. Effet de cation échangé	43
VI.2.2. Effet de quantité de catalyseur	44
VI.2.3. Effet de régénération	45
VI.2.4. Effet de température	47
V. Conclusion	48
Référence	49

Conclusion générale

Conclusion	50
Perspective	51
Résumé	52

Les listes des figures

CHAPITRE I

Figure. I.1: Les Cinq processus d'une réaction catalytique.....	9
Figure I.2 : Structure générale de la montmorillonite.....	13

CHAPITRE II

Figure II.1. Hermann Emil Fischer, découvreur de la réaction d'estérification.....	21
Figure II.2. : Structure moléculaire du salicylate de méthyle.....	30
Figure II.3 : Espèces végétales sources naturelles de salicylate de méthyle.....	31
Figure II.4. : Réaction de synthèse du salicylate de méthyle.....	31

CHAPITRE III

Figure III.1 : chromatographie : montage et vocabulaire.....	38
Figure III.2 : le rapport frontal à partir d'une CCM.....	38
Figure III.3 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	39
Figure III.4 : structure du salicylate de méthyle.....	41
Figure III.5 : montage de réaction.....	41
Figure III.6 : Schéma réactionnel de synthèse de salicylate de méthyle.....	42
Figure III.7 : Spectre infrarouge du de salicylate de méthyle.....	42
Figure III.8 : Spectre RMN ^1H du de salicylate de méthyle.....	43

Liste des schémas

CHAPITRE II :

Schéma 1 : Réaction entre un acide carboxylique et un alcool	22
Schéma 2 : Réaction d'hydrolyse de l'ester	22
Schéma 3 : Protonation du groupe carbonyle	24
Schéma 4 : Formule mésomère d'acide carboxylique protoné.....	24
Schéma 5 : Protonation du groupe hydroxyle.....	25
Schéma 6 : Protonation du groupe carbonyle.....	25
Schéma 7 : L'attaque nucléophile de l'alcool sur l'acide protoné.....	25
Schéma 8 : Transfert du proton (H^+) issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles.....	26
Schéma 9 : Formation d'une molécule d'eau.....	26
Schéma 10 : Déprotonation vers un ester.....	26
Schéma 11 : Protonation de l'alcool.....	27
Schéma 12 : Protonation en carbocation tertiaire de l'alcool protoné.....	27
Schéma 13 : L'addition du carbocation sur la fonction carbonyle de l'acide.....	27
Schéma 14 : Formules mésomères d'acide carboxylique additionné d'un carbocation..	28
Schéma 15 : Déprotonation de l'ester tertiaire.....	28
Schéma 16 : Addition nucléophile de l'alcool sur le chlorure d'acyle.....	29
Schéma 17 : Formation de l'acide chlorhydrique.....	29
Schéma 18 : Addition nucléophile de l'alcool sur l'anhydride.....	30
Schéma 19 : Formation d'un ester et un acide carboxylique.....	30

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I.1 : composition chimique de quelques bentonites.....12

Chapitre III :

Tableau III.1 : Rendements pour différents catalyseurs.....44

Tableau III.2 : Rendement de la réaction en présence de Mt-Co²⁺ 44

Tableau III.3 : Rendement de la réaction en présence de Mt-Fe⁺²45

Tableau III.4 : rendement de la réaction en présence de Mt-Cr⁺³45

Tableau III.5 : rendement de la réaction en présence de Mt- Fe⁺³45

Tableau III.6 : rendement de la réaction en présence de Mt- Co²⁺46

Tableau III.7 : rendement de la réaction en présence de Mt-Fe⁺²46

Tableau III.8: rendement de la réaction en présence de Mt-Cr⁺³.....46

Tableau III.9 : rendement de la réaction en présence de Mt- Fe⁺³46

Tableau III.10 : rendement de la réaction en présence de Mt- Co²⁺47

La liste des abréviations

A°	Angström
MeOH	Méthanol
CCM	chromatographie sur couche mince
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
RMN	résonance magnétique nucléaire
CDCl₃	Deutérochloroforme
DMSO-D₆	diméthylsulfoxyde
R_f	Rapport frontale
Rdt	Rendement
Min	Minute
h	heure
g	gramme
C°	Degré Celsius
M	Masse molaire
m	masse

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs années, les recherches en chimie organique et inorganique sont menées pour trouver de nouvelles technologies capables d'augmenter la vitesse des réactions chimiques par des procédés efficaces et économiques. La catalyse a suscité un vif intérêt en raison de ses propriétés spécifiques, elle joue un rôle très important dans la synthèse organique, en accélérant la cinétique de la réaction. Le catalyseur permet de travailler dans des conditions plus douces, moins énergivore, avec des réactifs plus simples.... Abaisant ainsi les coûts de production, elle est un outil de choix pour développer des procédés plus écologiques, plus économique en énergie et en atome [1].

La valorisation des catalyseurs naturels dans la synthèse des molécules organiques à usage thérapeutique représente un domaine de recherche en constante évolution. Ces catalyseurs naturels offrent de nombreux avantages, notamment en termes d'efficacité, de sélectivité et de respect de l'environnement.

Le développement de la catalyse hétérogène par les argiles dans de nombreuses réactions a été rapporté dans la littérature, notamment dans le secteur pharmaceutique, cosmétique ou agronomique [1].

Le salicylate de méthyle est un ester qui a fait l'objet de plusieurs recherches et publications en raison de leurs propriétés biologiques dans le domaine pharmaceutique et médical [2]. De nombreux matériaux ont été développés comme catalyseurs hétérogène pour cette réaction [3].

L'objectif de notre travail est de préparer le salicylate de méthyle utilisant la montmorillonite échangée par différents cations comme catalyseur dans cette réaction d'estérification.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

- Le premier chapitre est consacré aux notions générales sur la catalyse
- Dans le deuxième chapitre, nous aborderons une description et une discussion sur la réaction d'estérification.
- Enfin, le troisième chapitre regroupe l'ensemble des résultats relatifs à l'estérification par la montmorillonite comme catalyseur
- Dans la conclusion générale, nous avons rappelé les principaux résultats obtenus en présentant les prolongements possibles qui pourront être donnés au présent travail.

Références

[1] A Michelot, « *immobilisation de catalyseurs sur un support solide inorganique à l'aide d'une chaîne moléculaire afin de permettre leur recyclage* », thèse de doctorat, université de Toulouse, 2015.

[2] L Pierre, « *Transfert d'un atelier de fabrication d'un principe actif pharmaceutique : application au salicylate de méthyle* », Thèse de Doctorat, Université De Lorraine, 2015

[3] A Luengnaruemitchai et al, “*Catalytic activity of heterogeneous acid catalysts derived from corncob in the esterification of oleic acid with methanol*”, *Renewable Energy*, Thailand, 2019.

CHAPITRE I

La Catalyse

I. Introduction

Le terme « catalyse » a été utilisé pour la première fois par Berzelius (1836), il est l'interdiscipline la plus importante dans l'industrie chimique moderne [1].

La catalyse est l'art et la science de contrôler les réactions chimiques. Il caractérise l'accélération d'une réaction chimique par une substance (le catalyseur) qui n'est pas consommée dans le procédé. Le catalyseur n'étant pas consommé, il peut être utilisé en petite quantité pour produire une grande quantité de produit. Il existe aussi des réactions qui utilisent des quantités stœchiométriques ou plus de catalyseurs. Plus de 85 % des produits chimiques d'aujourd'hui sont fabriqués en utilisant un processus catalytique [2].

La catalyse désigne un processus qui vise à modifier la cinétique chimique en abaissant la barrière énergétique à franchir [3]. La notion de catalyse est intimement liée aux problèmes d'énergie. En effet, la catalyse a pour effet de diminuer l'apport énergétique nécessaire au déroulement d'une réaction chimique ; et d'orienter les réactions chimiques pour les rendre sélectives. Par définition, l'effet du catalyseur ne peut être que cinétique, il se retrouve en effet intact en fin de réaction : sa présence ne peut donc modifier les grandeurs thermodynamiques caractéristiques (variations d'enthalpie ΔH , d'enthalpie libre ΔG) et la constante d'équilibre liée à ces grandeurs [4].

En d'autre terme la catalyse est l'action d'une substance appelée catalyseur sur une transformation chimique dans le but de modifier sa vitesse de réaction. Le catalyseur, qui est en général en quantité beaucoup plus faible que les réactifs, n'est pas consommé et est retrouvé inchangé à la fin de la réaction. S'il est séparable facilement du milieu réactionnel, il pourra être recyclé dans une nouvelle synthèse [5].

II. Catalyse

II.1. Classification des catalyseurs

On peut classer les catalyseurs selon :

L'état des constituants (homogène, hétérogène et enzymatique) et selon la nature des sites actifs (oxydo-réduction, transfert de phase et nucléophile)

II. 1.1. Catalyseur homogène

Lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs, la catalyse est dite homogène. L'intérêt de ce type de catalyse est de contrôler la réaction qui se déroule sur un

site unique dont l'environnement est bien défini, de plus, il est introduit en quantité inférieure par rapport aux réactifs et permet d'accélérer une transformation chimique [7]. Ces catalyseurs sont souvent utilisés en synthèse organique pour accélérer les réactions chimiques et augmenter les rendements.

Une caractéristique importante des catalyseurs homogènes est leur sélectivité pour une réaction chimique donnée. Ils peuvent catalyser une réaction spécifique dans un mélange de réactions concurrentes et produire le produit désiré avec une haute pureté. Cependant, leur utilisation peut présenter des défis en raison de leur faible stabilité, de leur toxicité et de la difficulté de les séparer du produit final.

Les catalyseurs homogènes sont souvent des sels de métaux de transition tels que le palladium, le platine ou le rhodium, ou des composés organométalliques tels que les complexes de cobalt ou de nickel. Ces catalyseurs peuvent être préparés par synthèse chimique et caractérisés par diverses techniques telles que la spectroscopie, la cristallographie et la chromatographie [8].

II.1.2. Catalyseur enzymatique

Ce sont des catalyseurs très sélectifs en raison de leur structure spatiale. La catalyse enzymatique peut se réaliser dans le milieu aqueux (hydrolyse) comme dans les milieux organiques [9]. Les catalyseurs enzymatiques sont des molécules biologiques qui accélèrent les réactions chimiques dans les organismes vivants [10]. Ils se distinguent par une faible énergie requise pour effectuer la réaction chimique et une grande spécificité pour une réaction donnée, ainsi qu'un niveau élevé de sélectivité [11]. Le catalyseur enzymatique est capable de réagir avec des substances chimiques dans des conditions biologiques spécifiques, telles que la température, le pH et la concentration d'ions [12]. Il a des propriétés uniques qui lui permettent de réagir de manière sélective avec des substrats spécifiques, ce qui permet d'atteindre le système biologique de conversion de composés chimiques complexes en composés de base [13].

Les catalyseurs enzymatiques peuvent être utilisés dans de nombreuses applications, telles que la production de médicaments, la biologie moléculaire et les techniques médicales modernes [14]

II.1.3. Catalyseur acido-basique

Un catalyseur acido-basique est un type de catalyseur qui accélère les réactions chimiques en facilitant les transferts de protons. Les catalyseurs acido-basiques fonctionnent en acceptant ou en donnant des protons aux réactifs, ce qui peut modifier leur charge, leur configuration spatiale ou leur réactivité chimique. Des exemples courants de catalyseurs acido-basiques sont les acides forts, les bases fortes et les sels acides ou basiques [15]. Ces catalyseurs peuvent être utilisés dans de nombreuses réactions chimiques, telles que l'hydrolyse des esters, la réaction d'addition électrophile et la polymérisation [16].

Les catalyseurs acido-basiques sont des molécules qui peuvent à la fois accepter ou donner un proton (c'est-à-dire qu'ils peuvent jouer le rôle d'un acide ou d'une base) pour faciliter une réaction chimique [17]

Les catalyseurs acido-basiques sont largement utilisés dans de nombreuses réactions industrielles, telles que la synthèse de produits pharmaceutiques, la production de biocarburants, la polymérisation et la production de produits chimiques fins [18].

Les catalyseurs acido-basiques peuvent être des composés inorganiques tels que les oxydes métalliques, les silicates ou les aluminosilicates, ainsi que des composés organiques tels que les acides sulfoniques, les amines et les imidazoles [19]. Ils peuvent être utilisés dans des réactions d'estérification, de Trans-estérification, d'hydrogénation, d'oxydation, de réarrangement et bien d'autres réactions [20].

II.1.4. Catalyseur oxydo-réduction

Un catalyseur oxydo-réduction est un type de catalyseur qui accélère les réactions d'oxydoréduction dans lesquelles il y a transfert d'électrons entre les réactifs. Les catalyseurs oxydo-réduction sont utilisés dans une variété de processus industriels, y compris la production de produits chimiques et de carburants. Ils peuvent également être utilisés dans les cellules vivantes pour faciliter les réactions d'oxydation et de réduction impliquées dans la production d'énergie.

Les catalyseurs oxydo-réduction sont souvent des métaux de transition tels que le fer, le cuivre, le nickel ou le cobalt. Ils fonctionnent en fournissant un site de liaison pour les réactifs et en facilitant le transfert d'électrons entre eux. Les catalyseurs oxydo-réduction peuvent également être utilisés pour régénérer les composés oxydés, en les réduisant à nouveau à leur état initial [21].

II.1.5. Catalyseur Nucléophile

Les catalyseurs nucléophiles sont des molécules qui participent à des réactions de substitution nucléophile, où un nucléophile (une molécule ou un ion chargé négativement) remplace un groupe de départ dans une molécule. Ces catalyseurs sont souvent des bases fortes, comme les hydroxydes, les alkoxides ou les amidures. Ils peuvent également être des acides faibles, tels que l'acide acétique ou l'acide sulfurique dilué, qui activent les nucléophiles en protonant le groupe de départ [22]. Les catalyseurs nucléophiles sont couramment utilisés en synthèse organique pour accélérer les réactions de substitution nucléophile [23].

II.1.6. Catalyseur de transfert de phase

Les catalyseurs de transfert de phase sont des composés qui facilitent les réactions entre des solutés qui ne peuvent pas interagir efficacement en phase homogène [24]. Ces catalyseurs agissent en transférant une espèce chimique d'une phase à une autre, créant ainsi une interface où la réaction peut avoir lieu plus efficacement [25]. Les catalyseurs de transfert de phase sont souvent utilisés dans les réactions organiques, en particulier celles impliquant des sels de quaternaire d'ammonium ou des phosphoniums comme agents de transfert de phase [26].

II.1.7. Catalyseur Hétérogène

La catalyse hétérogène est définie, lorsque le catalyseur est solide et insoluble dans les systèmes chimiques dont la réaction se produit à la surface ou à l'interface d'un catalyseur dans une phase liquide ou gazeuse [27].

Un catalyseur hétérogène est un matériau solide qui accélère une réaction chimique en abaissant l'énergie d'activation nécessaire pour que la réaction se produise. Contrairement à un catalyseur homogène, qui est présent dans la même phase que les réactifs, un catalyseur hétérogène est présent dans une phase différente, généralement sous forme solide. Les catalyseurs hétérogènes sont souvent utilisés dans l'industrie chimique pour augmenter l'efficacité des réactions chimiques et réduire les coûts de production. Ils sont également utilisés dans de nombreuses applications environnementales, telles que la décomposition des polluants dans l'air et l'eau [28].

La catalyse hétérogène a commencé à jouer un rôle majeur dans l'industrie chimique à partir du début du 20^{ème} siècle, de nos jours elle domine l'industrie pétrochimique. Dans

cette catalyse, les réactifs réagissent à la surface du catalyseur solide (grains fins ou solides poreux) en s'adsorbant à la paroi catalytique. Les produits de la réaction ainsi formés, se désorbent dans la phase fluide qui sert de réservoir pour les réactifs et les produits [29].

II. 2. Description qualitative de l'acte catalytique

La réaction catalysée en globe passe par de cinq étapes consécutives (Figure. I. 2) physiques et chimiques, ces étapes sont les suivantes [30, 32]:

1. La diffusion des réactifs vers la surface active du solide.
2. L'adsorption des réactifs sur le catalyseur.
3. La transformation chimique des espèces adsorbées.
4. La désorption des produits de la surface du catalyseur.
5. La diffusion des produits quittant la surface vers le fluide.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers les grains de catalyseur et à l'intérieur de ces grains pour les grains poreux. Sur laquelle se déroule la réaction, il faut que les réactifs puissent atteindre rapidement la surface active et que les produits puissent également s'en éloigner rapidement pour que cette surface, soit constamment alimentée pour être utilisée au maximum potentialité. Ce déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion (loi de Fick). La loi de Fick permet de calculer le flux des molécules de réactif, c'est-à-dire le nombre de molécules de réactif qui échoueront sur la surface active par centimètre carré et par seconde.

Les étapes 2, 3, et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite.

Le processus d'adsorption et son processus inverse, la désorption, sont à la base des réactions catalysées par les solides prévenus au voisinage de la surface catalytique, les réactifs sont adsorbés, c'est-à-dire qu'ils réagissent avec la surface catalytique pour donner naissance à de nouvelles espèces chimiques plus réactives ; ces espèces adsorbées réagiront entre elles suivant un processus réactionnel énergétiquement plus favorable que celui impliqué dans le cas d'une simple activation thermique. Le processus d'adsorption est lui-même un processus complexe se déroule en deux étapes : une adsorption physique (ou physisorption), mettant en jeu des liaisons du type de Van Der Waals (quelques kJ mol^{-1}), ou les forces mises en jeu pour attirer les molécules à la surface des catalyseurs sont des forces de Van der Waals du même type que celles qui assurent la cohésion des liquides, cette adsorption se caractérise.

Les 5 étapes d'une réaction catalytique

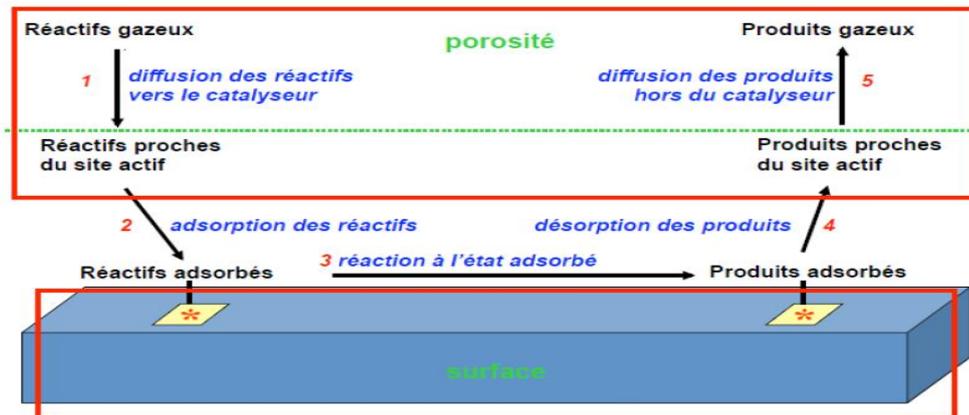


Figure. I.1. Les Cinq processus d'une réaction catalytique.

II.3. Importance de la surface de contact

La surface de contact d'un catalyseur hétérogène est un élément clé de son efficacité. En effet, c'est la surface active du catalyseur qui entre en contact avec les réactifs et qui catalyse la réaction chimique. Plus la surface de contact est grande, plus la quantité de catalyseur disponible pour catalyser la réaction est importante, ce qui augmente son efficacité. De plus, la surface de contact peut également influencer la sélectivité du catalyseur. Les réactions chimiques peuvent se produire sur des sites actifs différents en fonction de la surface de contact. Les catalyseurs ayant une surface spécifique élevée peuvent offrir des sites actifs différents qui peuvent favoriser la production de certains produits spécifiques. Enfin, la surface de contact du catalyseur peut également affecter sa réutilisabilité. Les catalyseurs avec une surface spécifique plus grande peuvent se dégrader plus rapidement lors de l'utilisation répétée, ce qui peut réduire leur efficacité [33].

II.4. La résistance mécanique :

La résistance mécanique d'un catalyseur hétérogène est une propriété importante pour son utilisation dans les réacteurs industriels. Elle est définie comme la capacité du catalyseur à résister aux contraintes mécaniques telles que les vibrations, les chocs et la pression qui peuvent survenir lors du processus de réaction. La résistance mécanique est liée à la morphologie, à la taille et à la distribution de la taille des particules du catalyseur, ainsi qu'à la nature de la liaison entre les particules [34].

Des études ont montré que la résistance mécanique des catalyseurs hétérogènes peut être améliorée en utilisant des supports solides tels que des oxydes métalliques, des zéolithes ou des matériaux polymères pour renforcer la structure des particules du catalyseur. L'utilisation de ces supports peut également améliorer l'activité et la sélectivité du catalyseur [35].

II.5. La résistance thermique

La résistance thermique d'un catalyseur hétérogène est sa capacité à conserver ses propriétés catalytiques à des températures élevées. Les catalyseurs hétérogènes sont souvent soumis à des conditions de température et de pression élevées lors de la catalyse de réactions chimiques industrielles. Ainsi, leur stabilité à haute température est un critère important pour leur utilisation en milieu industriel [36].

Les propriétés physiques et chimiques du catalyseur ainsi que sa structure peuvent affecter sa résistance thermique. Les catalyseurs hétérogènes peuvent subir des dégradations à haute température, telles que la perte de surface spécifique, la détérioration de la structure cristalline et la sintérisation des particules.

Cependant, il est possible d'améliorer la résistance thermique d'un catalyseur hétérogène en choisissant des matériaux résistants à la température, en ajustant la taille des particules et en optimisant la composition chimique du catalyseur [37].

II.6. Régénération

La régénération d'un catalyseur hétérogène est le processus de restauration de l'activité catalytique du catalyseur après son utilisation. La régénération est importante car elle permet d'augmenter la durée de vie et l'efficacité du catalyseur, ainsi que de réduire les coûts liés au remplacement fréquent du catalyseur. Cependant, une régénération incorrecte peut endommager la structure du catalyseur et réduire sa stabilité à long terme. Il est donc important de choisir la méthode de régénération appropriée en fonction du type de catalyseur et des conditions de réaction [38]. Ce processus est généralement réalisé en deux étapes : la régénération in-situ et la régénération ex-situ.

La régénération in-situ implique le traitement du catalyseur sur place, c'est-à-dire dans le réacteur, en utilisant un gaz de régénération tel que l'oxygène ou l'air. Ce gaz est injecté dans le réacteur à des températures élevées, ce qui permet de brûler les dépôts de

carbone et d'autres contaminants qui peuvent s'accumuler sur la surface du catalyseur pendant la réaction. La régénération in-situ est généralement utilisée pour les catalyseurs à lit fixe, où il est difficile de retirer le catalyseur du réacteur.

La régénération ex-situ implique la récupération du catalyseur du réacteur et sa régénération dans un équipement de régénération distinct. Ce processus implique généralement le nettoyage du catalyseur à l'aide de solvants ou de détergents, suivi d'un traitement thermique pour éliminer les contaminants. La régénération ex-situ est couramment utilisée pour les catalyseurs en suspension ou pour les catalyseurs à lit fluidisé [6].

II.7. Avantage de la catalyse hétérogène

- **Efficacité** : Les catalyseurs hétérogènes augmentent la vitesse des réactions chimiques et réduisent l'énergie d'activation requise pour les réactions, ce qui améliore l'efficacité du processus [40].
- **Sélectivité** : Les catalyseurs hétérogènes peuvent être conçus pour favoriser la formation d'un produit particulier et réduire la formation de sous-produits indésirables, améliorant ainsi la sélectivité du processus [41].
- **Réutilisabilité** : Les catalyseurs hétérogènes peuvent être récupérés et réutilisés plusieurs fois sans perte significative d'activité, réduisant ainsi les coûts de production [42].
- **Flexibilité** : Les catalyseurs hétérogènes peuvent être utilisés dans une variété de conditions et de systèmes de réaction différents, ce qui leur confère une grande flexibilité d'utilisation [43].
- **Economie** : Les catalyseurs hétérogènes permettent souvent de réduire les coûts de production en réduisant la quantité de matières premières utilisées ou en diminuant le temps de réaction nécessaire pour atteindre le rendement souhaité [44].

II.8. Importance de catalyseur hétérogène dans la synthèse organique

En synthèse organique, les catalyseurs hétérogènes sont utilisés pour accélérer des réactions telles que la réduction, l'oxydation, la substitution et la polymérisation. Les catalyseurs les plus couramment utilisés sont les catalyseurs à base de métaux tels que le palladium, le platine et le nickel, qui sont capables de catalyser une large gamme de réactions organiques [45]. Les catalyseurs hétérogènes permettent également d'obtenir des produits de manière plus sélective en réduisant la formation de produits secondaires indésirables. Cela

peut être particulièrement important dans la synthèse de médicaments où la pureté du produit final est essentielle [46].

III. La montmorillonite

Les montmorillonites sont des argiles présentes en abondance à l'état naturel, Elles suscitent depuis longtemps l'intérêt des chercheurs pour des applications dans la dépollution et la catalyse [47].

La montmorillonite fut découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne de Montmorillon dans la Vienne (France) [48]. Elle provient de la transformation naturelle des cendres volcaniques dont l'altération s'est produit il y a des milliers d'années par lessivage alcalin ou acide [49]. C'est une argile de couleur blanche, est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite quand l'acide est concentré par l'acide sulfurique [50]. La bentonite est le terme commercial de montmorillonite. Cette dernière représente plus de 80% de la totalité du minerai (Tableau 1), le reste se sont des impuretés tel que : quartz, kaolinite, cristobalite, feldspath...

Tableau I.1 : composition chimique de quelques bentonites [51].

Proportion % Echantillons	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
Wyoming (USA)	54.55	20.12	2.23	0.21	1.48	0.95	1.99	0.01	2.48	0.31	16.04
Almeria (Espagne)	47.7	21.59	1.35	0.25	-	2.46	2.82	0.07	0.18	0.20	23.72
Bentonite de Maghnia	51.52	19.03	1.98	-	-	0.16	3.08	-	1.17	0.36	23.20

III.1. Structure de la montmorillonite

La structure de la montmorillonite a été définitivement établie à partir des travaux de Hofmant Endel et Wilm Marchal [52], le feuillet représenté dans la Figure1 est constitué de deux couches de tétraèdres centrées sur le silicium entre les quelles se trouve une couche octaédrique centrée sur l'aluminium. Deux couches sont séparées par l'espace interfoliaire dont l'épaisseur est de l'ordre de 14Å, épaisseur qui peut varier selon la teneur en eau (9.8Å pour une montmorillonite séchée à 110°C)

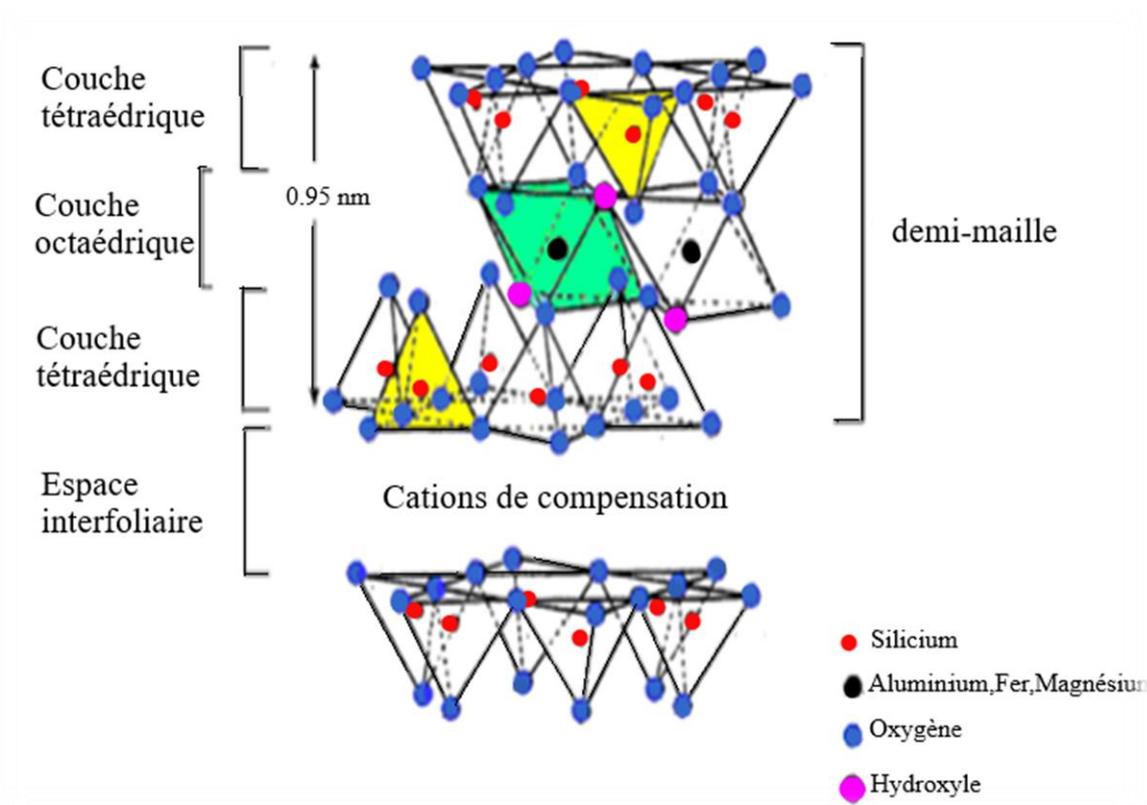


Figure I.2 : Structure générale de la montmorillonite [53].

III.2. Propriétés caractéristiques des montmorillonites

- **Capacité d'échange cationique (CEC)**

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution isomorphe des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg^{2+} et Fe^{3+} et de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs [54].

Les liaisons entre les feuillets sont faibles et encore plus avec la présence des molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile, ces cations sont appelés « cations échangeables » [55].

- **Capacité de gonflement**

L'une des propriétés les plus remarquables de la bentonite est sa faculté de gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Le gonflement des montmorillonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau

par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres [56].

- **Colloïdalité**

Cette propriété est d'une grande importance pour le procédé de purification des argiles.

Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées [57].

III.3. Application de la montmorillonite

De nos jours, l'utilisation des argiles connaît un nouvel essor notamment dans l'industrie :

- Céramique pour la fabrication des couronnes dentaires, des porcelaines
- Du bâtiment pour la fabrication des briques (maisons, hauts fourneaux, fours d'affinage et de Laboratoires, ...), des tuiles, des carreaux de grès cérames.
- Agricole pour diluer les pesticides utilisés en agriculture lors de leur épandage.
- Pharmaceutique et en médecine pour les pansements gastro-intestinaux, les excipients.
- Papetière qui compte parmi les premières consommatrices de kaolins.
- Pétrolière pour la fabrication des boues de forage.

- [1] M.Taher, « *nanoparticules de nickel supportées sur alumine préparés par le procédé polyol. Structure et propriété de surface* », thèse de doctorat, université de Guelma ,2017.
- [2] J. Armor, « *New catalytic technology commercialized in the USA* » Appl.Catal.A. Gen., 222,407, 1990.
- [3] J.Angenault , « *La Chimie - dictionnaire encyclopédique* » Dunod 1995.
- [4] G. Somarjai et M.-P. Delplanck, « *Chimie des surfaces et catalyse* », Edi-science International, 1995.
- [5] C.Vanhaverbeke « *catalyseurs* » Université Joseph Fourier de Grenoble ,2012 .
- [6] R Laidi et al, « *Etude structurale et texturale des catalyseurs à base du nickel et de terres rares préparés par imprégnation et sol-gel* », mémoire de master, université de Bouira, 2018.
- [7] Y.Riadi « *catalyse en synthèse organique : valorisation d'un biocatalyseur original et synthèse pallado-catalysée de nouveaux dérivés pyridopyrimidiniques* », thèse de doctorat, institut de chimie organique et analytique, 2013.
- [8] Kh.Bouafina et al, « *Valorisation d'un catalyseur naturel pour la synthèse des produits organiques à usage pharmaceutique* », mémoire de master, université de Jijel, 2021.
- [9] D.Nelson et al, « *Lehninger principles of biochemistry* ». W.H. Freeman and Company,2019.
- [10] C.Drennan,« *Enzyme catalysis: a tale of two enzymes* ». Nature, 465(7300), 173-174 2010.
- [11] Palmer, T « *Enzymes : Biochimie, Biotechnologie, Chimie Clinique* », 2^e édition. La Royal Society of Chemistry, 2008.
- [12] C.Huang, « *Catalyse enzymatique : principes et applications* »,CRC Press, (2016).
- [13] T.Humberstone, « *Introduction à la chimie des enzymes et des coenzymes* », 2e édition. John Wiley & Sons, 1995.
- [14] G.Olah et al« *Catalysis in Organic Reactions* », John Wiley & Sons, 2009.
- [15] J.Mayer et al « *Metal-Ligand Multiple Bonds* », John Wiley & Sons, 2014.

- [16] N Li et al « *The Promotion Effect of Acid-base Bifunctional Catalysts on the Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol* », *Catalysis Communications*, vol. 76, p(59–62), 2016.
- [17] S.Chen et al, «*Recent Advances in Acid-Base Bifunctional Heterogeneous Catalysis: Design and Applications*», *ChemCat Chem*, vol. 9, no 7, p.(1085–1101), 2017.
- [18] X Yang et al «*A New Class of Acid-Base Bifunctional Mesoporous Silicas: Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance* », *Journal of Catalysis*, vol. 239, no 2,, p. (423–432), 2006.
- [19] F.Dong et al «*Acid-Base Bifunctional Catalysis for Chemical Synthesis* », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, no 41, p(14326–14340), 2019.
- [20] H.Kobayashi et al, "*Catalytic Aspects of Oxidation–Reduction Reactions*", *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 6, p(2709-2749), 2018.
- [21] J.Clayden, « *Organic chemistry* ». Oxford University Pressé, 2012.
- [22] J.Wang, « *New trends in cross-coupling: Theory and applications* ». Royal Society of Chemistry, 2005.
- [23] M.Halpern, « *Catalysis by phase-transfer* ». *Chemical Reviews*, 82(3), 297-325, 1982.
- [24] C.Starks,« *Phase transfer catalysis. I. Heterogeneous reactions involving anion transfer by quaternary ammonium and phosphonium salts* ». *Journal of the American Chemical Society*, 93(1), (195-199), 1971.
- [25] Y Wei et al, *The Mechanism of Phase-Transfer Catalysis and Its Applications in Organic Synthesis*. *Molecules*, 25(16), P 3643, 2020.
- [26] M. Guisnet et al,«*Catalyse hétérogène Mode d'action des catalyseurs*», *Techniques de l'Ingénieur*, 2004.
- [27] G.Ertl, « *Heterogeneous Catalysis: A Personal and Historical Account* ». *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(9), P(13290-13296), 2008.
- [28] P. BRUN, « *Catalyse et Catalyseurs en chimie organique* ». Edition Masson et CIE, Paris, 1970.
- [29] J.Lepage,« *Catalyse de Contact* » Edition Technip. Paris, 1971.
- [30] D. CORNET, " *Technique de l'ingenieur* ", 1250;1,1992.

- [31] G. MARTINO, "Technique de l'ingénieur, 1200;1, 1994.
- [32] J. F. LE PAGE, "Catalyse de contact, IFP: Recherches et Témoignages, Ed. Technip Paris 1978.
- [33] S. Kaliya Perumal et al, "*Mechanical strength of catalyst particles: Importance and methods of improvement - A review.*" Chemical Engineering Science, 163, 47-64, 2017.
- [34] R. Prabhakar et al "*Role of catalyst support on mechanical properties of alumina supported catalysts.*" Applied Surface Science, 314, 487-493, 2014.
- [35] A Balu, « *Effect of calcination temperature on physico-chemical properties and catalytic activity of ZnO catalysts for synthesis of biodiesel* ». Fuel Processing Technology, 144, 46-53, 2016.
- [36] S.Imamura., K Yoneshige,. « *Preparation and characterization of sintering-resistant platinum catalysts by atomic layer epitaxy* ». Journal of Catalysis, 175(1), 26-34, 1998.
- [37] J Ramirez, , F Kapteijn,. « *Catalytic engineering : principles and applications* ». John Wiley & Sons, 2015.
- [38] J Lunsford,. « *Catalytic conversion : a critical review.* » Applied Catalysis A : General, 475, 407-417 , 2014.
- [39] Y.Mikami, et al. « *Heterogeneous catalysis for the environment* ». Catalysis Today, 67(3-4), 443-449, 2001.
- [40] R.Burch, et al. « *Heterogeneous catalysis: Principles and applications* ». John Wiley & Sons, 2013.
- [41] J Moulijn, , et al « *Heterogeneous catalysis and solid catalysts* ». Chemical Reviews, 101(6), 1797-1810, 2001.
- [42] M Hino et al. « *Heterogeneous catalysis in industrial practice* ». Catalysis Today, 72(2-3), 161-172, 2002.
- [43] A Corma et al.« *Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification* ». Chemical Society Reviews, 39(12), 4820-4845, 2010.

- [44] I Chorkendorff, J Niemantsverdriet, « *Concepts of modern catalysis and kinetics* ». John Wiley & Sons, 2018.
- [45] R Sheldon, « *Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art* ». Green chemistry, 7(5), 267-278, 2005.
- [46] S.Torchi, « *Effet de l'activation chimique de la montmorillonite sur la photocatalyse des colorants* », mémoire de master, Université de Biskra, 2020.
- [47] S.Bouزيد, « *Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums* », thèse de Doctorat, Université d'Oran, 2015.
- [48] C.K.Beneddouche, « *nouvelles approche synthétique utilisant l'argile de Maghnia et l'activation micro-ondes : application à l'obtention de cyclopropanes, d'oxazoles et de furanes* », thèse de doctorat, université d'Oran, 2012.
- [49] A.Boucheta, « *absorption de composés organiques par houille et la bentonite*, thèse de doctorat », université de Sidi Bel Abbès, 2017.
- [50] I.Belamri et al, « *synthèse de molécule pharmaceutique par catalyse hétérogène en présence d'une montmorillonite traitée* », mémoire de master, université de Jijel, 2019.
- [51] Derafa Garmia, « *Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques* », mémoire de magister, Université de Sétif 1, 2014.
- [52] Moe Takabatake et al, "Montmorillonite-based heterogeneous catalysts for efficient organic reactions", *Nano Express*, 3 -014004, Japan, 2022.
- [53] A. Ruellan et al, *Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols*, Orstom, Paris, 1997.
- [54] J. Mering, « *dispersion et hydratation des argiles* », Ints-Nations, de recherche chimiques appliquée, France, bull. Gr. Fr. Argiles, 14 115, 1978.
- [55] M. EI-Batoutiet al, « *Études cinétiques et thermodynamiques de l'échange de cuivre sur le minéral argileux Na–montmorillonite* » Colloid and Interface Science, 223-259, 2003.
- [56] A.Abdelali, « *Synthèse et caractérisation de la bentonite imprégnée par le vanadium. Application à l'oxydation du cyclohexane et à l'époxy dation de cyclohexane* », mémoire de master, université de Tlemcen, 2011.

CHAPITRE II

L'estérification

II.1. Introduction

L'estérification est une réaction de chimie organique au cours de laquelle un groupe fonctionnel ester est obtenu par condensation d'un alcool sur un acide carboxylique avec élimination d'une molécule d'eau. Elle peut s'effectuer à partir d'autres réactifs, en particulier à la place de l'acide carboxylique, un de ses dérivés, chlorure d'acyle ou anhydride d'acide.

[1]

La réaction a été découverte et développée par Hermann Emil Fischer en 1895 prix Nobel [2].



Figure II.1. Hermann Emil Fischer, découvreur de la réaction d'estérification

Les esters sont des espèces chimiques qui se caractérisent souvent par une odeur fruitée. Ils sont présents dans les fruits, et entrent dans la composition d'huiles essentielles. Leur synthèse est meilleure que leur extraction du point de vue coût.

De ce fait, ils sont utilisés dans la fabrication de parfums (pour champings, savons, déodorants...), d'arômes alimentaires (yaourts, yaourts liquides, sauces diverses...). Certains esters sont également des constituants de phéromones d'insectes (Ex. : l'acétate d'isoamyle chez l'abeille [3]).

II.2. Synthèse des esters

II. 2.1. A partir d'acides carboxyliques

La réaction chimique qui produit un ester, à partir d'un alcool et d'un acide carboxylique en milieu acide est représentée dans le schéma suivant (Schéma.1) :

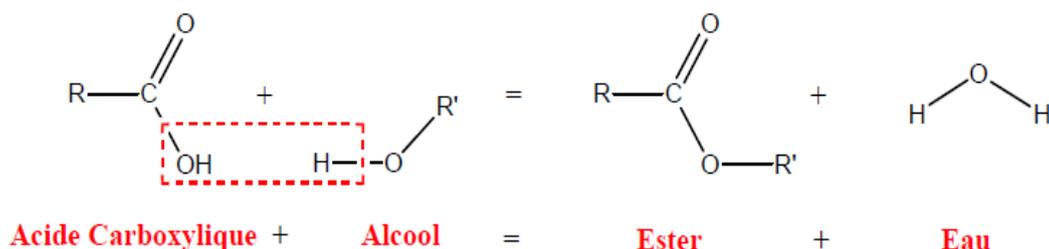


Schéma.1 : Réaction entre un acide carboxylique et un alcool

La réaction inverse s'appelle réaction d'hydrolyse de l'ester :

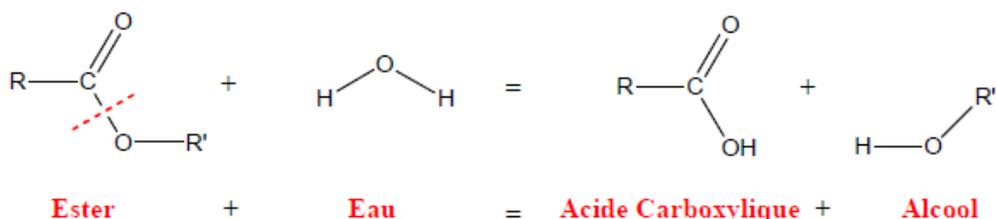


Schéma.2 : Réaction d'hydrolyse de l'ester

II. 2.1.1. Rendement de l'estérification

Le rendement dépend de la nature de l'alcool utilisé pour des réactifs introduits en quantités équimolaires.

- ✓ A partir d'un alcool primaire l'ester se forme avec un rendement de 65 % (ex: méthanol)
- ✓ A partir d'un alcool secondaire de 60 % (ex: isopropanol ou propane-2-ol)
- ✓ A partir d'un alcool tertiaire de 5% (ex : tertbutanol ou 2-méthylpropane-2-ol) [4 -5].

Ces résultats, expérimentaux, (rendement dépendant de la classe de l'alcool et peu de l'acide carboxylique, etc.) sont dus en grande partie aux travaux de Marcellin Berthelot et d'Armand Péan de Saint-Gilles (Mémoire de Berthelot et Péan de Saint-Gilles, 1861) [6].

Pour augmenter le rendement, il existe différentes méthodes :

- Augmenter la quantité du réactif en excès (en général le moins cher), ce qui modifiera le taux d'avancement final, donc le rendement.
- Augmenter la quantité du catalyseur (les protons libres), en faisant la réaction avec un acide fort en solution aqueuse (éventuellement chauffé uniquement pour augmenter son taux d'ionisation, ou dans un champ électrique qui produit le même effet sur la solution catalytique).
- Toutes les méthodes permettant d'empêcher l'hydrolyse de se produire, et donc permettant de déplacer l'équilibre dans le sens direct (estérification). On peut au choix, soit :
- distiller l'ester au fur et à mesure de sa formation, s'il est le plus volatil (ce qui est souvent le cas).
- éliminer l'eau (pour éviter son ionisation source de protons catalyseurs inverses).

Pour cela deux méthodes sont possibles :

- Réaliser un entraînement à la vapeur, en ajoutant au système réactionnel un solvant relativement volatil et formant avec l'eau un hétéro azéotrope. On choisit en général du cyclohexane ou du toluène, et on utilise pour cette méthode l'appareil de Dean et Stark.
- Incorporer au mélange réactionnel une substance déshydratante. Cela pose plus de problèmes, car d'une part, même s'il est mis en excès, toute l'eau peut ne pas être consommée.

D'autre part, il faut par la suite séparer l'ester de ce produit, ce qui peut entraîner des complications (et en plus faire baisser le rendement) [3].

II. 2.1.2. Cinétique de l'estérification

La réaction non catalysée est assez lente (pour atteindre le rendement maximal, il faut plusieurs mois). La vitesse évolue aussi selon la classe des alcools : elle décroît quand on passe d'un alcool primaire à un alcool secondaire, puis à un alcool tertiaire, on cherche donc des moyens d'accélérer la réaction :

- **Augmentation de la température** : si elle n'a aucune influence sur le rendement, elle améliore grandement la cinétique.
- **Utilisation d'un catalyseur** : on utilise pour cela un acide, qui permet d'augmenter le caractère électrophile du groupe carboxyle [7].

II. 2.1. 3. Mécanisme de l'estérification

En fonction de la classe de l'alcool, il existe différents mécanismes, le premier mécanisme présenté est valable pour les alcools primaires et secondaires, le second pour les alcools tertiaires.

On prend ici le cas général et on choisit comme catalyseur le proton H^+ .

a) Alcools primaires et secondaires

Ce mécanisme se décrit en cinq étapes (dont deux équilibres de protonation-déprotonation rapides).

• **Première étape :** protonation de l'acide carboxylique. Deux possibilités se présentent :

La protonation du groupe carbonyle comme suit :

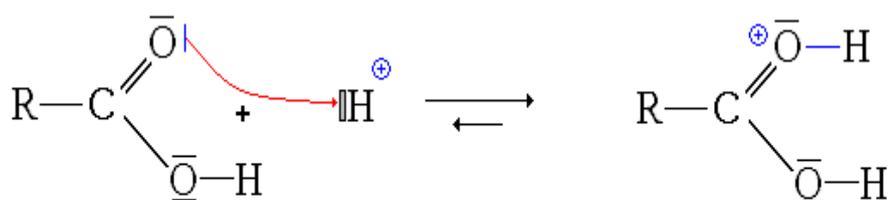


Schéma.3: Protonation du groupe carbonyle

Ici, l'ion formé est stabilisé par mésomérie :

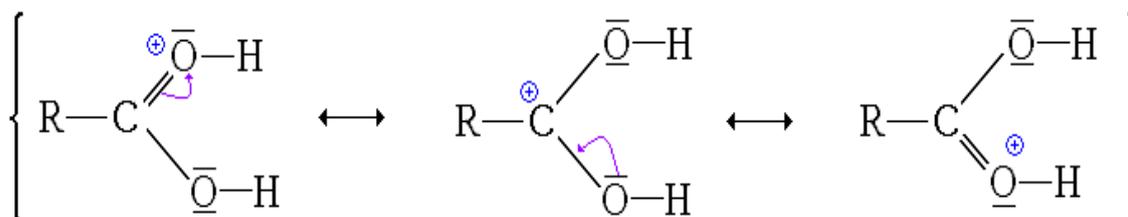


Schéma 4: Formule mésomère d'acide carboxylique protoné

• la protonation du groupe hydroxyle :

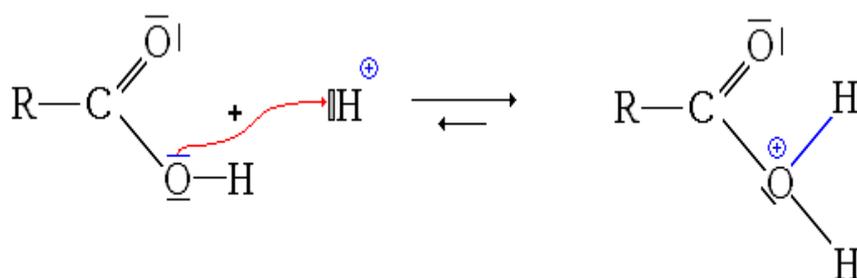


Schéma 5: Protonation du groupe hydroxyle

Ici, non seulement l'ion formé ne possède pas de forme mésomère qui le stabilise, mais cet état ne permet pas de poursuivre la réaction. Comme cette réaction est un équilibre, les éventuelles formes protonées au niveau du groupement hydroxyle sont consommées pour former l'autre forme protonée qui sera consommée par les étapes suivantes :

- **La première étape** est donc la protonation du groupe carbonyle (équilibre rapidement atteint) :

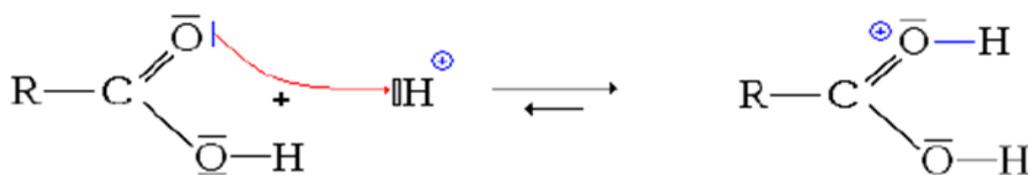


Schéma 6 : Protonation du groupe carbonyle

- **La deuxième étape** est l'attaque nucléophile de l'alcool sur le site électrophile de l'acide carboxylique protoné :

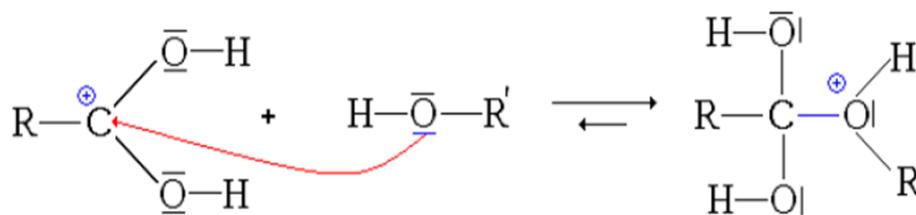


Schéma 7 : L'attaque nucléophile de l'alcool sur l'acide protoné

- **La troisième étape** est le transfert du proton (H^+) du groupe issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles (réaction acide-base interne).

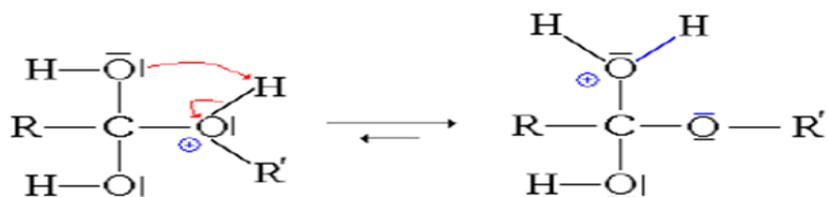


Schéma 8 : Transfert du proton (H^+) issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles

- La quatrième étape, cinétiquement limitant, et le départ d'une molécule d'eau (H_2O).

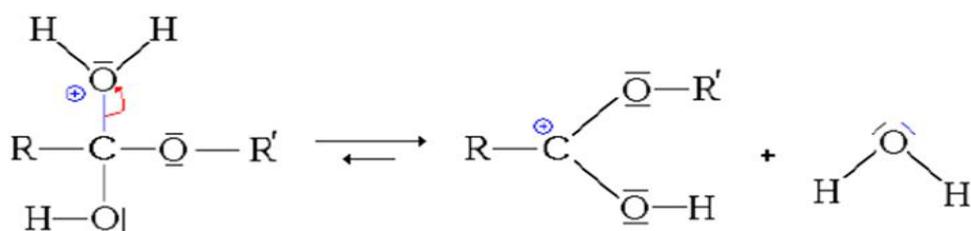


Schéma 9 : Formation d'une molécule d'eau

- La dernière étape est une simple déprotonation (restitution du catalyseur)

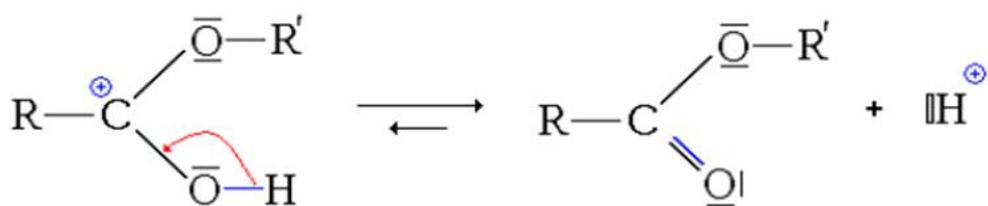


Schéma 10 : Déprotonation vers un ester

b) Alcools tertiaires

Ici aussi le mécanisme a lieu en quatre étapes :

- Première étape : protonation de l'alcool :

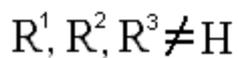
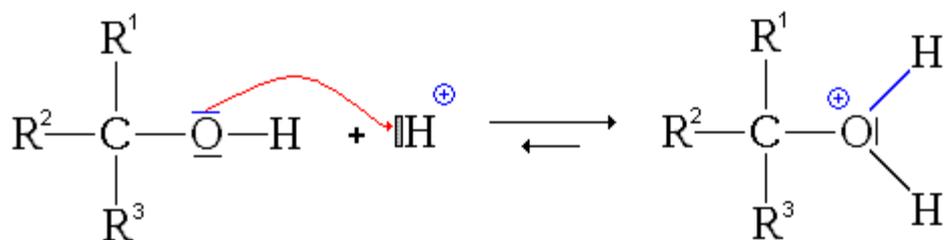


Schéma 11 : Protonation de l'alcool

- **Deuxième étape** : départ de H₂O, formation du carbocation tertiaire :

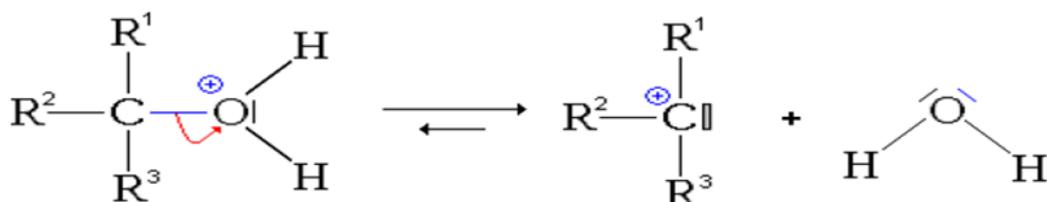


Schéma 12 : Protonation en carbocation tertiaire de l'alcool protoné

Ces deux étapes (surtout la 2^{ème}) étant impossibles avec un alcool primaire ou secondaire, le carbocation formé n'étant pas assez stable.

- **Troisième étape** : addition du carbocation sur la fonction carbonyle de l'acide carboxylique.

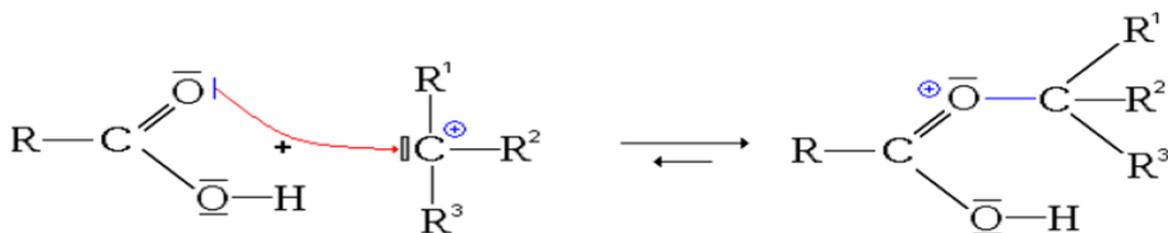


Schéma 13 : L'addition du carbocation sur la fonction carbonyle de l'acide

L'intermédiaire ainsi substitué est relativement stable, car il possède plusieurs formes mésomères :

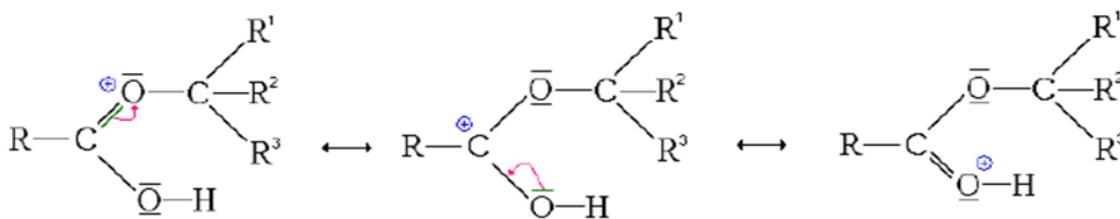


Schéma 14 : Formules mésomères d'acide carboxylique additionné d'un carbocation

(On part d'ailleurs de la dernière forme mésomère pour la dernière étape)

- **Dernière étape** : il s'agit juste de la déprotonation de l'intermédiaire précédent (restitution du catalyseur) [6,8].

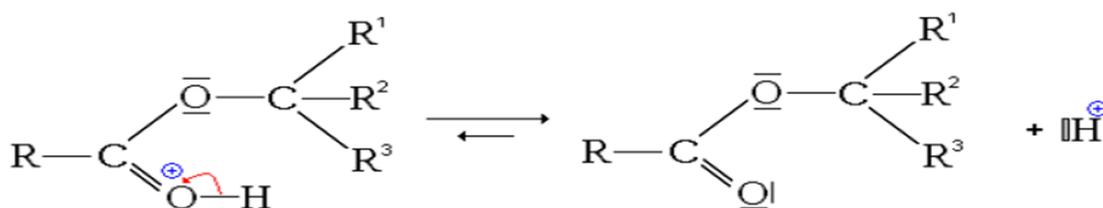


Schéma 15 : Déprotonation de l'ester tertiaire

II. 3. Synthèse à partir de dérivés d'acides carboxyliques

La synthèse des esters à partir des acides carboxyliques présente de nombreux inconvénients. Un rendement maximal de l'ordre de deux tiers dans les cas les plus favorables (alcools primaires) et plus que médiocre dans les cas les plus défavorables (5 % pour les alcools tertiaires). Une cinétique lente, même catalysée, est observée. Une solution consiste par conséquent à utiliser plutôt des dérivés d'acides, comme les chlorures d'acyles ou les anhydrides d'acides [3].

II. 3.1. Synthèse à partir de chlorure d'acide

Les réactions à partir de chlorures d'acyles sont vives. Ces réactions sont totales, elles sont généralement assez rapides, mais nécessitent assez régulièrement une catalyse.

Typiquement, la pyridine ou la triméthylamine jouent alors le rôle de piège à HCl mécanismes

- **1^{re} étape** : addition nucléophile de l'alcool sur le chlorure d'acyle.

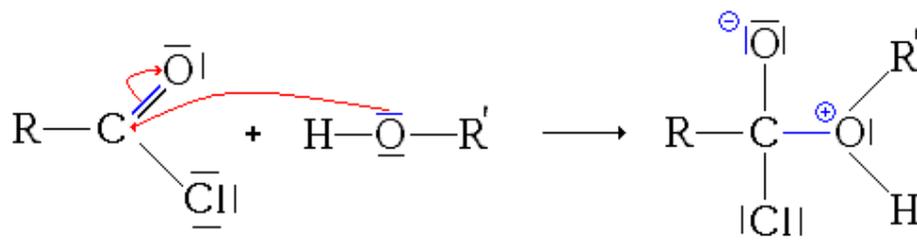


Schéma 16 : Addition nucléophile de l'alcool sur le chlorure d'acyle

- **2^{eme} étape** : départ de HCl

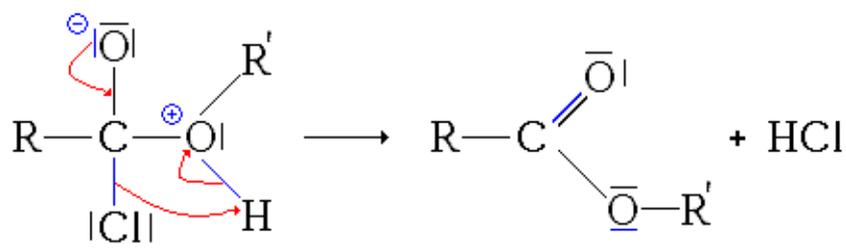


Schéma 17 : Formation de l'acide chlorhydrique

II. 3. 2. Synthèse à partir d'anhydride d'acide

Pour améliorer le rendement, on a cherché en remplaçant l'acide carboxylique a été remplacé par un anhydride d'acide de façon à ne pas obtenir l'eau, ainsi l'hydrolyse de cet ester ne peut pas avoir lieu

- **1^{re} étape** : addition nucléophile de l'alcool sur l'anhydride.

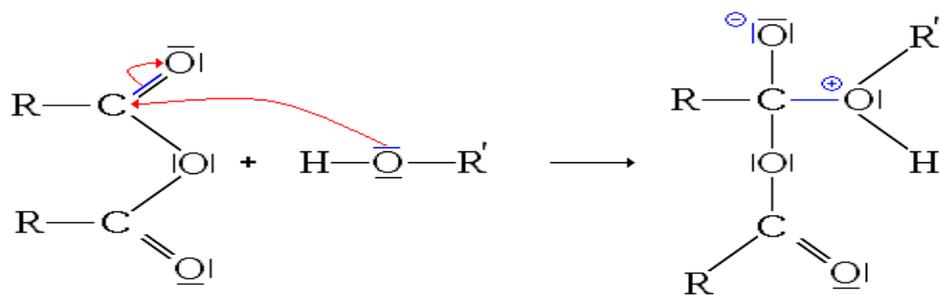


Schéma 18 : Addition nucléophile de l'alcool sur l'anhydride

2^{ème} étape : départ de RCOOH

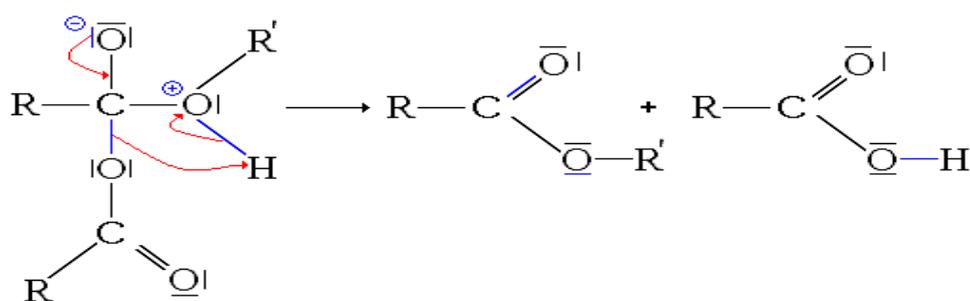


Schéma 19 : Formation d'un ester et un acide carboxylique

II.4. Le salicylate de méthyle

Le 2-hydroxybenzoate de méthyle selon la nomenclature UICPA ou encore ortho-hydrox benzoate de méthyle ou ester de méthyle d'acide salicylique, le salicylate de méthyle est un ester ayant pour formule brute $C_8H_8O_3$ et dont la représentation moléculaire est présentée en (Figure II.2).

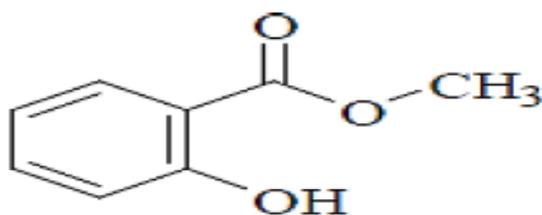


Figure II.2 : Structure moléculaire du salicylate de méthyle

II.4.1 Origine naturelle

Naturellement présent dans la nature, le salicylate de méthyle est retrouvé chez certains végétaux. Aussi connu sous le nom d'essence de Wintergreen, dont il est le principal composant, il est principalement obtenu par hydro distillation des feuilles fraîches de la Gaulthérie couchée (*Gaultheria procumbens*).

L'essence de Wintergreen est également retrouvée en quantité détectable dans la Spirée à feuille de saule, dans l'écorce de bouleau, ou encore chez la Pyrole à feuilles d'Asaret (Figure II.3).



Figure II.3 : Espèces végétales sources naturelles de salicylate de méthyle

II.4.2. Synthèse chimique

La synthèse chimique permettant un meilleur rendement de production que la synthèse naturelle, elle est la méthode de choix utilisée dans l'industrie.

La fabrication du salicylate de méthyle met en œuvre deux matières premières critiques, l'acide salicylique et le méthanol. L'acide sulfurique est quant à lui utilisé comme catalyseur de la réaction. Il se produit alors une réaction d'estérification entre l'acide salicylique et le méthanol (Figure II.4).

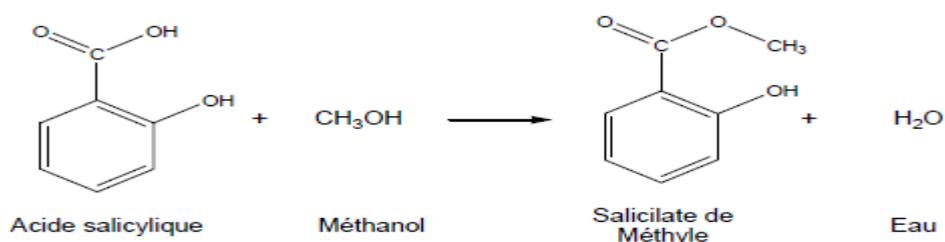


Figure II.4. : Réaction de synthèse du salicylate de méthyle.

II.4.3. Effet thérapeutique de salicylate de méthyle

Le salicylate de méthyle fait l'objet de plusieurs recherches et publications en raison de leurs propriétés biologiques dans le domaine pharmaceutique et médical notamment les propriétés :

- Analgésique topique utilisé dans la prise en charge des douleurs musculo-ligamentaires et tendinites.
- Anti-inflammatoires des voies aériennes supérieures.
- Antiseptique pour bains de bouche.
- Masqueur de goût dans des spécialités pharmaceutiques buvables [9].

II.5. Catalyseur utilisées dans l'estérification méthylique de l'acide salicylique

La réaction de synthèse de salicylate de méthyle catalysée par un acide se déplace très lentement, elle peut souvent être amenée à l'équilibre rapidement [10-15] en utilisant une petite quantité de catalyseurs homogènes ou hétérogènes tels que : l'acide sulfurique, l'acide p-toluène sulfonique, l'acide phosphorique, HCl, HBr, HI. [16-18]

Ces catalyseurs ont entraîné plusieurs problèmes tels que la corrosion des équipements, la génération d'eaux usées, les réactions secondaires et la pollution d'environnement qui sont incompatibles aux exigences du développement durable [19].

De nombreux matériaux différents ont été développés comme catalyseurs acides hétérogène pour cette réaction, y compris : les argiles, les zéolithes, les matériaux méso poreux, Les oxydes métalliques sulfatés, hétéro polyacides [20-21] .

- [1] M. Berrios et al, « *study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system* » ; Chemical Engineering Journal ; 473-479, 2010.
- [2] O. Junzo, « *Méthodes, Estérification réactions et applications* », Wiley-VCH, 2003
- [3] M RAHIM, « *Etude de la réaction d'estérification* », mémoire de magister, Université 08 Mai 1945 Guelma, 2011.
- [4]<https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/seconde/transformations-chimiques-ester.html>.
- [5] A.Lassalle ,D Robert ,«*Nomenclature, Hydrocarbures ;dérives halogènes ; Alcools résumés de cours et exercices corrigés*» chimie comprendre la chimie organique ;nouvelle édition.
- [6] A.Farez ; «*Etude de la réaction d'Estérification en phase liquide Catalysée par les Hétéropolyacides massiques et supportés* », Mémoire de magister Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf –Oran, 2010.
- [7] Marie-Odile David, « *Etudes expérimentales, modélisation et mise au point de membranes catalytiques et séparatrices* », thèses de doctorat, Institut National Polytechnique De Lorraine, 1991.
- [8] C Chentoufe et A Bouchair , « *préparation de la manganite et l'utilisation dans la réaction d'estérification* » ; mémoire de master ; Université De Jijel, 2013.
- [9] L Pierre, « *Transfert d'un atelier de fabrication d'un principe actif pharmaceutique : application au salicylate de méthyle* », Thèse de Doctorat ,Université De Lorraine, 2015.
- [10] I. Roberts and H. C. Urey, J. Am. Chem. Soc.,60,2391–2393, 1938.
- [11] I. Roberts and H. C. Urey, J. Am. Chem. Soc., 61,2584–2587, 1939.
- [12] I. Roberts and H. C. Urey, J. Am. Chem. Soc., 61,2580–2584, 1939.
- [13] D. P. Evans, V. G. Morgan and H. B. Watson, J. Chem. Soc., 1167–1173, 1935.
- [14] E Ingold, C Ingold, J. Chem. Soc. 756–760,1932.
- [15] S Datta et al J. Chem. Soc., ,838–84, 1939.
- [16] Subhash Bhatia et al, “*Kinetics of esterification of palmitic acid with isopropanol using p-toluene sulfonic acid and zinc ethanoate supported over silica gel as catalys*”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79:1127–1134, Malaysia, 2004.
- [17] L Apanee et al, “*Catalytic activity of heterogeneous acid catalysts derived from corncob in the esterification of oleic acid with methanol*”, *Renewable Energy*, 2019, Thailand.

- [18] M Mekala et al, “*Kinetics of esterification of acetic acid and methanol using Amberlyst 36 cation-exchanger as solid catalyst*”, *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, , 40(4), 367–382, India, 2015.
- [19] Y Gaodong et al, “*Study on Methyl Esterification of Salicylic Acid Using an Intensified Fixed Bed Reactor*”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, China, 2019.
- [20] R Sheldon et al, “*Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production*”, *Applied Catalysis A: General*, 189 163–183, (1999).
- [21] A Mitsutani, “*Future possibilities of recently commercialized acid/base-catalyzed chemical processes*”, *Catalysis Today*, 73 57–63, Japan, 2002.

CHAPITRE III

Partie expérimentale Résultats & discussion



Généralité expérimentales

La partie expérimentale a été réalisée au laboratoire de chimie physique et électrochimie du département de génie des procédés, faculté des sciences et de technologie à l'université de Jijel

La confirmation de la structure du composé synthétisé a été réalisée par l'utilisation des méthodes physico-chimique d'analyse suivante : la spectrométrie infrarouge (IR), la chromatographie sur couche mince et la RMN du proton

✚ La spectrométrie infrarouge (IR)

Les spectres ont été réalisés à l'université de Bejaia, avec un spectromètre de marque SHUMADZU 8400 dans un intervalle de nombre d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1}

✚ La chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince a été effectuée sur des plaques d'aluminium recouverts de gel de silice (épaisseur 02 mm). Les phases mobiles utilisées sont l'acétate d'éthyle et cyclohexane. La révélation a été réalisée par la lampe UV réglée sur 254 et 366 nm. La CCM a été utilisée pour suivre l'état d'avancement des réactions, contrôler la pureté des composés synthétisé et déterminer les rapports frontaux R_f .

✚ Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés à la température ambiante sur un appareil Brüker avance (250 MHz) à l'université de Constantine, Les déplacements chimiques sont donnés en échelle δ et exprimés en partie par million (ppm), le TMS étant utilisé en référence interne ($\delta = 0$).

I. Introduction

Au cours de cette partie expérimentale, nous explorerons différentes voies réactionnelles et paramètres expérimentaux pour optimiser la préparation de salicylate de méthyle en utilisant un catalyseur naturel qui est la montmorillonite algérienne échangée par différents cations à savoir le Co^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , et Cr^{3+} .

II. Technique de caractérisation

II.1. La technique de caractérisation CCM

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique analytique rapide, simple et peu coûteuse qui permet de suivre l'état d'avancement des réactions. Cette technique est largement utilisée en chimie pour l'identification des composés, la surveillance de la pureté des substances, ainsi que pour la détermination des ratios de mélange.

La technique de CCM est utilisée de la manière suivante :

1. Préparation de la plaque : Une fine couche de matériau adsorbant est appliquée sur une plaque de verre ou de plastique. Les matériaux couramment utilisés sont la silice gel ou l'alumine.
2. Préparation de l'échantillon : L'échantillon à analyser est dissous ou dilué dans un solvant approprié. Des étapes de purification peuvent être nécessaires pour éliminer les impuretés indésirables.
3. Application de l'échantillon : Une petite quantité de l'échantillon est appliquée en une bande étroite à une extrémité de la plaque, généralement à l'aide d'une micropipette.
4. Développement de la plaque : La plaque est placée dans une chambre fermée, contenant un solvant approprié qui agit comme phase mobile. Le solvant monte par capillarité à travers la plaque, entraînant la migration des composés de l'échantillon.
5. Visualisation des taches : Une fois que le solvant a atteint une certaine hauteur sur la plaque, celle-ci est retirée de la chambre. Les composés se séparent en différentes taches, car ils se déplacent à des vitesses différentes en fonction de leur affinité avec le matériau adsorbant et du degré d'interaction avec le solvant.
6. Identification des composés : Les taches formées sur la plaque sont visualisées en utilisant différentes méthodes, telles que la lumière ultraviolette, des réactifs chimiques spécifiques ou la fluorescence. Les taches peuvent être comparées à des composés de référence connus pour l'identification des substances présentes dans l'échantillon (1)

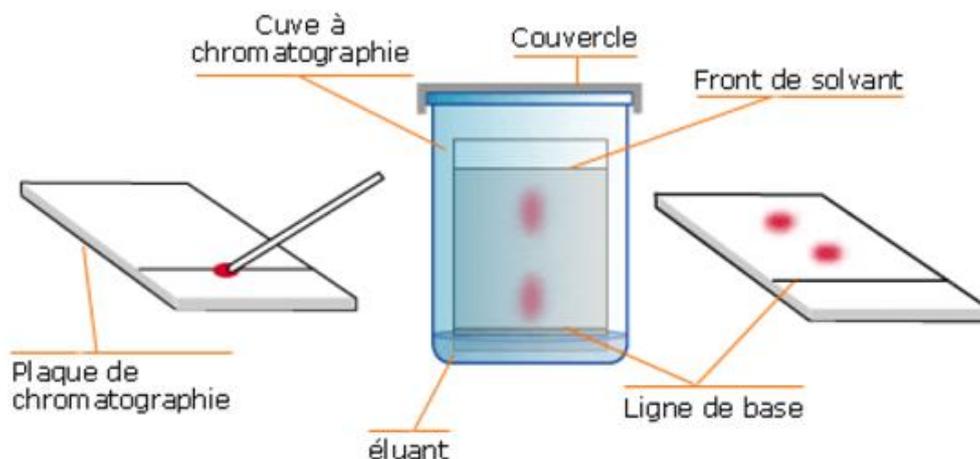


Figure III.1: chromatographie montage et vocabulaire.

II.1.1 Choix de l'éluant

Le choix de l'éluant est le point crucial pour réussir une bonne séparation en CCM. Il dépend de la polarité des constituantes que l'on a à séparer. Lors de la mise au point, on essaie couramment divers éluant, pures ou en mélange.

II.1.2 Le rapport frontal

Chaque composé est défini par son rapport frontal (R_f) qui caractérise son facteur de rétention dans des conditions données (type de plaque, éluant etc.)

Le R_f correspond au ratio de la distance parcourue par le soluté (h) par la distance parcourue par le front de solvant (H) :

$$R_f = h/H$$

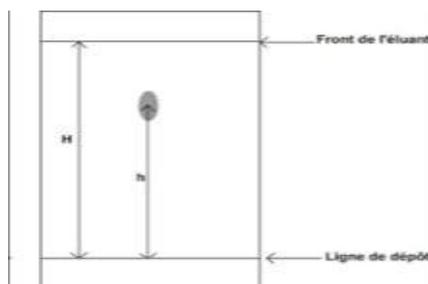


Figure III.2 : le rapport frontal à partir d'une CCM.

La CCM n'est pas suffisante pour identifier un produit ; mais elle permet de vérifier la pureté des composés synthétisés. Elle permet aussi de déterminer le temps nécessaire pour atteindre la fin d'une réaction chimique [2]

II.2. Technique de caractérisation de spectroscopie IRTF

La spectroscopie IRTF (Infrarouge à Transformée de Fourier) est une technique de caractérisation utilisée pour étudier les interactions des molécules avec les infrarouges. Elle permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques présentes dans un échantillon.

La spectroscopie IRTF est largement utilisée dans de nombreux domaines, tels que la chimie, la biochimie, la science des matériaux et la recherche pharmaceutique. Elle permet d'identifier les composants présents dans un échantillon, de caractériser les structures moléculaires, d'analyser les interactions moléculaires et d'étudier les changements de conformation des molécules.

II.2.1 Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.



Figure III.3: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

II.3. Technique de caractérisation de RMN

La caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique utilisée en chimie pour déterminer la structure et l'identité des composés organiques. La RMN est basée sur les interactions magnétiques entre les noyaux atomiques et un champ magnétique puissant. L'échantillon à analyser doit être dissous dans un solvant approprié pour la RMN, généralement du deutérochloroforme (CDCl_3) ou du diméthylsulfoxyde (DMSO- D_6). Une fois les spectres obtenus, l'interprétation commence en analysant les positions chimiques des pics. Chaque pic correspond à un groupe de protons ou de noyaux équivalents dans la molécule. Les déplacements chimiques (exprimés en parties par million, ppm) indiquent la position des atomes dans la molécule.

Analyse des multiplicités : Les multiplicités des pics (par exemple, singulet, doublet, triplet, etc.) fournissent des informations sur les atomes voisins et les interactions spin-spin. Ces informations permettent de déduire la connectivité atomique et de confirmer certaines structures. Une fois les spectres analysés, les résultats peuvent être comparés à des bases de données ou à des spectres de référence pour confirmer l'identité de la molécule. La caractérisation par RMN est une technique puissante, mais elle nécessite des connaissances et une expertise pour interpréter correctement les spectres. Il est souvent préférable de consulter des spécialistes en RMN ou d'utiliser des services de spectroscopie pour obtenir une caractérisation précise et fiable des composés [4].

III. Protocole expérimental

III.1. Préparation des montmorillonites échangées

Le minerai choisi est une montmorillonite algérienne qui provient des gisements de Hammam Boughrara de Maghnia à l'ouest algérien (on peut l'appeler la Maghnite) fournie par l'ENOF (entreprise nationale des substances utiles et matériaux non ferreux). Ce minerai nous a été fourni par **Pr. BOUREMMAD Farida**.

Pour la préparation des montmorillonites échangées, 20 g de Na-montmorillonite naturelle sont agités dans 1 L de solution de chlorure de cations (1 M) pendant 10 heures à 60 °C. Cette opération est répétée trois fois. La montmorillonite échangée est ensuite lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les chlorures qui sont contrôlés en mesurant la conductivité de l'eau de lavage et son pH. Enfin, la montmorillonite finale est séchée au four à 105 °C [5].

III. 2. Préparation de salicylate de méthyle

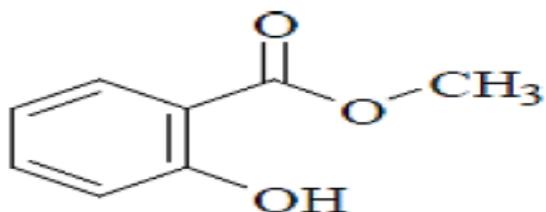


Figure III 4 : Structure du salicylate de méthyle

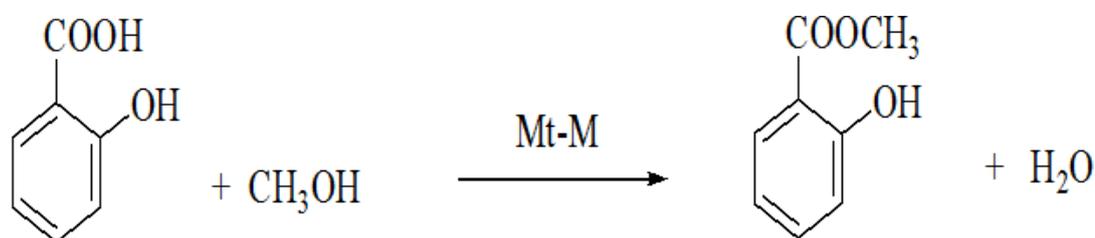
Dans un ballon de 50ml surmonté d'un réfrigérant et équipé d'un agitateur magnétique à une température de 95°C on introduit un mélange de 1,38g de l'acide salicylique, 10 ml de MeOH et le catalyseur (**Figure 4**). L'avancement de la réaction a été contrôlé par la CCM. Après l'achèvement de la réaction, le catalyseur a été séparé par une simple filtration. L'eau glacée (40ml) a été ajoutée au filtrat puis le tout a été introduit dans une ampoule à décanté. Une solution d'hydrogénocarbonate de potassium a été ajoutée pour dissoudre l'acide qui n'ayant pas réagi. La phase organique a été lavée trois fois par 25ml du cyclohexane. Le solvant a été éliminé à l'aide d'un rota-vapeur pour donner une huile de couleur jaune pâle.



Figure III.5 : Montage de réaction

VI. Résultats et discussion

Le salicylate de méthyle a été synthétisé selon la réaction d'estérification de Fischer entre l'acide salicylique et le méthanol en présence d'une montmorillonite algérienne échangé par différents cations comme catalyseur selon le schéma réactionnel suivant :



Mt: montmorillonite; M: Co^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} et Cr^{3+} .

Figure III.6: Schéma réactionnel de synthèse de salicylate de méthyle.

VI.1. Caractérisation du produit de la réaction

Le produit obtenu est sous forme d'une huile de couleur transparent à jaune a été caractérisé par chromatographie CCM, spectroscopie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire (RMN).

- **CCM** : $R_f = 0,77$ (Acétate d'éthyle, cyclohexane 7/3)
- **IR** ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3285 (OH), 3050 (=CH arom), 2955 (CH_3), 2600-2450 (C=C arom), 1750 (C=O), 1300 (C-O)

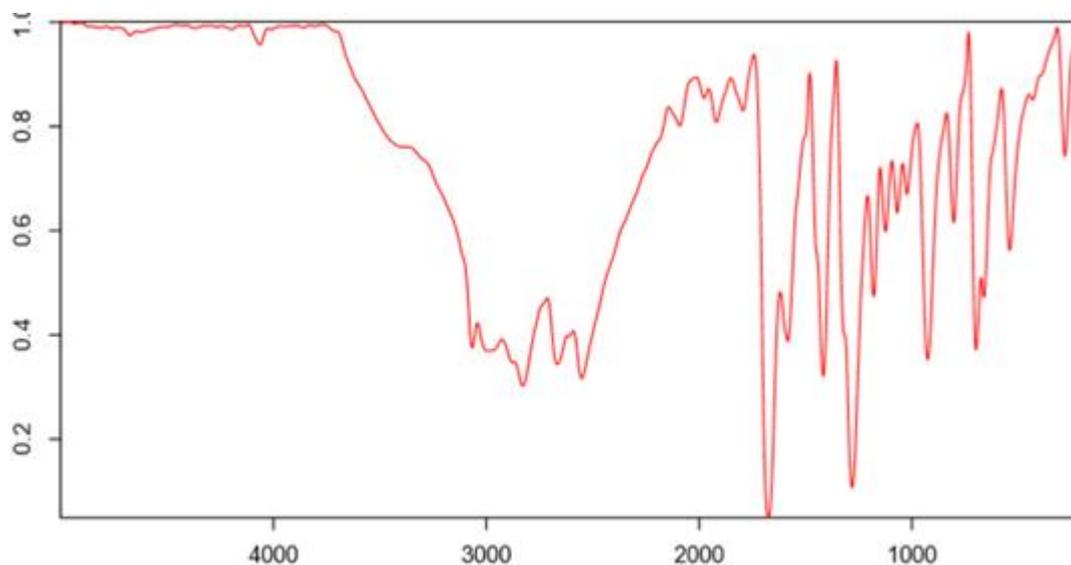
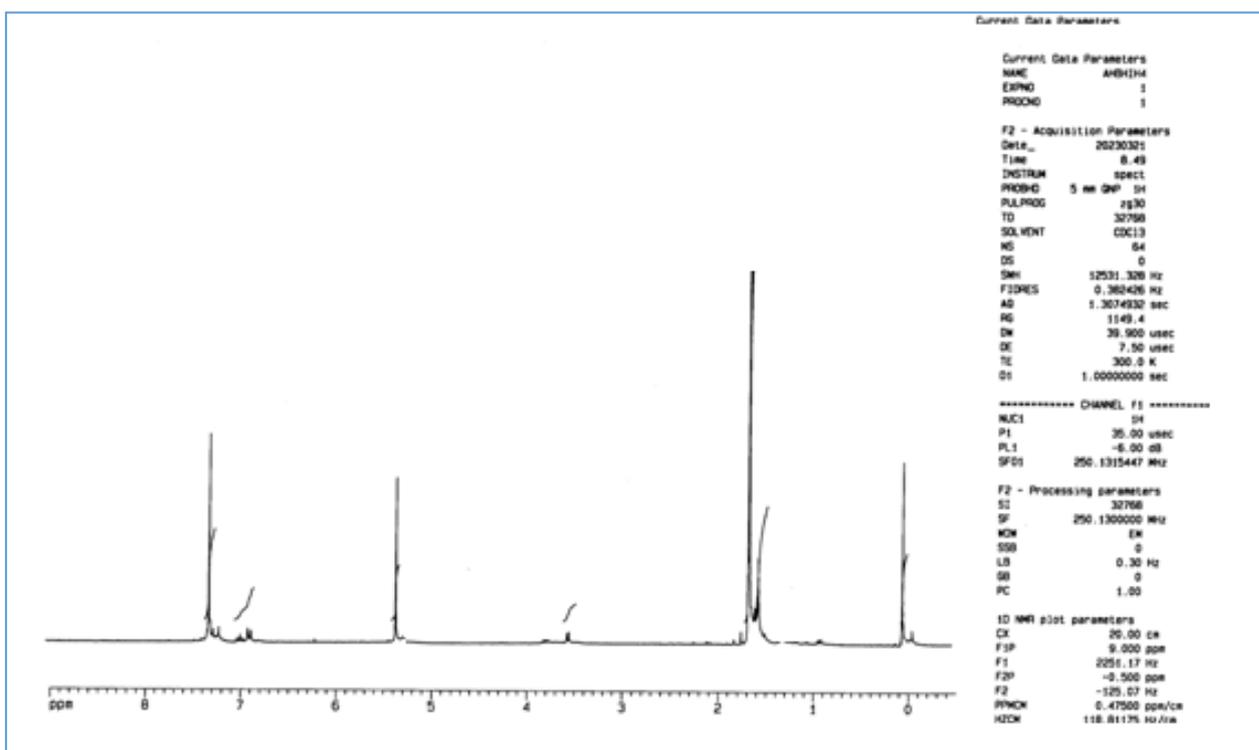


Figure III.7: Spectre infrarouge du de salicylate de méthyle

- RMN¹H (250 MHz, CDCl₃) δ ppm
7-7,5 (4H_{aromatiques}), 5,45 (s, 1H, OH), 1,7 (s, 3H, CH₃)

Figure III.8 : Spectre RMN ¹H du de salicylate de méthyle

VI.2. Etude de l'Effet de quelques paramètres

Nous avons cherché, à définir les meilleurs paramètres pour cette réaction (Cation échangé, la quantité du catalyseur, l'effet de régénération, et la température), ce qui permet de définir les conditions qui nous donnent le produit recherché avec le meilleur rendement.

VI.2.1 Effet de cation échangé :

Nous avons étudié en premier temps l'effet du cation échangé tel que : Co⁺², Cr⁺³, Fe⁺³ et Fe⁺². Pour faire une comparaison, la réaction a été réalisée en présence d'un catalyseur homogène qui est le H₂SO₄.

Les valeurs du rendement, pour différents cations sont présentées dans le **tableau 1** :

Tableau III.1 : Rendements pour différents catalyseurs.

Catalyseur	Qte	Temps	R%
Mt-Co ⁺²	0.2g	2h30min	47%
Mt-Fe ⁺²		3h35min	39%
Mt-Fe ⁺³		1h55min	62%
Mt-Cr ⁺³		1h50min	54%
H ₂ SO ₄		5h	60%

Les résultats montrent que Mt-Fe³⁺ a donné le meilleur rendement (62%) après 1h55min, suivi par Mt-Cr³⁺ avec un rendement de 54% et en troisième position la Mt-Co²⁺ avec un rendement de 47%. La Mt-Fe⁺² a donné le faible rendement.

Ces résultats sont liés à la capacité d'échange cationique [5], et d'un autre point de vue, à l'électronégativité des cations sachant que le Fe⁺³, Co⁺², Cr⁺³ sont plus électronégative que le Fe⁺².

Nous pensons que cette propriété a une incidence directe sur l'acidité des cations métalliques. Plus l'électronégativité est élevée, plus l'acidité est élevée et plus le rendement est élevé.

Ces résultats montrent aussi l'efficacité de la montmorillonite échangée avec ces cations qui ont pu concurrencer la catalyse homogène en présence de H₂SO₄.

VI.2.2. Effet de la quantité du catalyseur

Pour améliorer le rendement de la réaction nous avons modifié dans cette partie la quantité des catalyseurs. Les valeurs des rendements sont représentées dans les tableaux ci-dessous

Tableau III.2 : Rendement de la réaction catalysée par Mt-Co²⁺:

Catalyseur	Quantité	Temps	Rendement
Co ⁺²	0.2g	2h30min	47%
	0.3g	2h15min	62%

	0.5g	1h55min	77%
--	------	---------	-----

Tableau III.3 : Rendement de la réaction catalysée par Fe^{+2}

Catalyse	Quantité	temps	Rendement
Fe^{+2}	0.2g	2h30min	39%
	0.3g	2h15min	65%
	0.5g	1h55min	70%

Tableau III.4 : rendement de la réaction catalysée par Cr^{+3}

Catalyseur	Quantité	temps	Rendement
Cr^{+3}	0.2g	1h50	54%
	0.3g	1h40	68%
	0.5g	1h30	77%

Tableau III.5 : rendement de la réaction catalysée par Fe^{+3}

Catalyseur	Quantité	temps	Rendement
Fe^{+3}	0.2g	1h55	62%
	0.3g	1h30	70%
	0.5g	1h10	78%

Il est évident que l'ajout de plus de catalyseur augmente le rendement ; cette relation peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la masse du catalyseur a entraîné une augmentation du nombre de sites catalytiques, rendant le catalyseur plus efficace et, par conséquent, augmentant le rendement et diminuant le temps de réaction : La quantité de catalyseur affectera cinétique de la réaction. Le meilleur rendement a été obtenu avec Mt- Fe^{+3} (78%).

VI.2.3. Effet de la régénération

Une tentative de voir l'efficacité du catalyseur après deux utilisation a été réalisée dans cette partie. Nous avons récupéré la montmorillonite utilisée dans la réaction par une simple filtration et la lavée par l'eau et l'acétate d'éthyle, puis nous l'avant réutilisée pour un autre

cycle catalytique dans les mêmes conditions. Les valeurs des rendements sont représentées dans les tableaux ci-dessous

Tableau III.6 : rendement de la réaction catalysée par Mt-Co²⁺

Catalyseur	Quantité	Temps	Rendement
1 ^{ère} régénération	0.5g	2h15	47%
2 ^{ème} régénération		2h35	16%
Non régénéré		1h55min	77%

Tableau III.7 : rendement de la réaction catalysée par Mt-Fe⁺²

Catalyseur	Quantité	Temps	Rendement
1 ^{ère} régénération	0.5g	2h15	62%
2 ^{ème} régénération		2h35	23%
Non régénéré		1h55min	77%

Tableau III.8: rendement de la réaction catalysée par Mt-Cr⁺³

Catalyseur	Quantité	Temps	Rendement
1 ^{ère} régénération	0.5g	1h45	47%
2 ^{ème} régénération		2h10min	15%
Non régénéré		1h30min	77%

Tableau III.9 : rendement de la réaction catalysée par Mt-Fe⁺³.

Catalyseur	Quantité	Temps	Rendement
1 ^{ère} régénération	0.5g	1h25min	46%
2 ^{ème} régénération		2h	16%
Non régénéré		1h10min	78%

On remarque que la valeur du rendement a baissé de 15% avec Mt-Cr³⁺ et de 16% avec Mt-Fe³⁺ et Mt-Co²⁺ quand la montmorillonite est récupérée au bout de la deuxième utilisation.

On peut dire que le catalyseur garde toujours sa propriété d'activer la réaction si on compare à la réaction sans catalyseur, même si son activité a baissé, ce résultat n'est pas déterminant car la méthode de régénération n'a pas été optimisée et peut être améliorée en utilisant un autre solvant pour le lavage de la montmorillonite.

VI.2.4. Effet de la température :

Pour voir l'effet de la température sur le temps et le rendement de cette réaction

Nous avons refait la réaction catalysée par 0.5g du catalyseur Mt-Co²⁺ à température ambiante.

Tableau III.10 : rendement pour Co²⁺

Catalyseur	Quantité « g »	Température « °C »	Temps « H »	Rendement %
Mt-Co ²⁺	0.5g	Ambiante	1h35min	39%
		95°C	1h 25min	77%

Nous constatons que l'augmentation de la température du milieu réactionnelle provoque l'augmentation du rendement. Cela s'explique par la facilité de rupture des liaisons des réactifs à une température élevée. Donc la température influencée directement sur la cinétique et le rendement de la réaction.

V. Conclusion

L'utilisation de la montmorillonite échangée avec différents cations a montré son activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'estérification du point de vue rendement et temps de réaction. L'application de ce catalyseur à d'autres réactions serait encore plus intéressante.

- Les principaux résultats obtenus révèlent que :
 - L'augmentation de la quantité de catalyseur influencée directement sur le temps et le rendement de la réaction.
 - Une température élevée permet d'accélérer la vitesse et d'augmenter le rendement de la réaction.
 - L'utilisation de la montmorillonite dans plusieurs cycles catalytiques provoque la diminution de rendement de la réaction.

- [1] S Khandelwal, S Rizvi, “*Thin Layer Chromatography. In Encyclopedia of Food an Health*” (Vol. 5, pp. 330–336). Academic Press, 2016.
- [2] N Hachemane et C Mezani, « *synthèse des composés 4,6-diarly-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)ones* », mémoire de master, université de Tizi-Ouzou, 2018.
- [3] R Silverstein et al, “*Spectrometric Identification of Organic Compounds*”. Wiley, 2005.
- [4] J Cavanagh et al, “*Protein NMR Spectroscopy: Principles and Practice*”. Academic Press, 2006.
- [5] F Belferdi et al, “*Effect of the Exchanged Cation in an Algerian Montmorillonite Used as a Heterogeneous Catalyst for Biginelli Reaction*”, *Acta Chim. Slov.*,68, 2021.

Conclusion générale

Conclusion

En conclusion, ce mémoire a exploré l'utilisation d'un catalyseur naturel, la montmorillonite échangée, dans la synthèse du salicylate de méthyle par la réaction de Fischer.

L'objectif principal était de développer une méthode simple, efficace, économiquement abordable et respectueuse de l'environnement pour cette synthèse.

Les résultats obtenus ont démontré l'activité catalytique satisfaisante de la montmorillonite échangée, offrant ainsi une alternative prometteuse aux catalyseurs traditionnels coûteux et potentiellement polluants. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour optimiser les conditions de réaction, évaluer la réutilisabilité du catalyseur et étendre son application à d'autres réactions chimiques.

Malgré ces limitations, ce travail ouvre de nouvelles perspectives pour la synthèse de molécules organiques à usage thérapeutique en utilisant des catalyseurs naturels, contribuant ainsi à la chimie verte et à la recherche de méthodes durables dans le domaine de la synthèse chimique.

PERSPECTIVE

PERSPECTIVE

Vu la grande importance des produits obtenus de la réaction d'estérification de Fisher ce travail, peut être approfondi en variant :

- Les produits de départ.
- Les cations échangés.
- Les conditions opératoires : travailler avec les micro-ondes, les ultrasons et sans solvant.
- Appliquer la montmorillonite échangée dans d'autres synthèses organiques.

Résumé

Ce mémoire a porté sur la valorisation d'un catalyseur naturel qui est la montmorillonite algérienne échangé par différents cations (Co^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , et Cr^{3+}) pour la préparation du salicylate de méthyle, un ester qui a fait l'objet de plusieurs recherches et publications en raison de leurs propriétés biologiques dans le domaine pharmaceutique et médical. Plusieurs paramètres ont été étudiés et les résultats obtenus ont démontré l'activité catalytique de la montmorillonite échangée dans la réaction d'estérification avec des rendements satisfaisants ainsi que des temps de réaction optimisés. Ces résultats prometteurs suggèrent que ce catalyseur naturel pourrait être utilisé dans d'autres réactions chimiques, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour la synthèse de diverses molécules organiques d'intérêt thérapeutique.

Les mots clés : salicylate de méthyle, montmorillonite, estérification, catalyse hétérogène.

الملخص

ركزت هذه المذكرة على تبيين المحفز الطبيعي وهو المونتموريلونيت الجزائري المتبادل (Co^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+}) لتحضير ميثيل الساليسيلات و الذي كان موضوع العديد من الأبحاث والمنشورات بسبب خصائصه البيولوجية في المجال الصيدلاني والطب . في هذا العمل، قمنا بتصنيع ميثيل الساليسيلات من خلال دراسة تأثير بعض المتغيرات على هذا التفاعل. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها النشاط التحفيزي للمونتموريلونيت المتبادل مع الكاتيونات المختلفة في تفاعل الأسترة. أظهر المحفز مردود جيد في مدة تفاعل قصيرة . تشير هذه النتائج الواعدة إلى أنه يمكن استخدام هذا المحفز الطبيعي في تفاعلات كيميائية أخرى، وبالتالي فتح آفاق جديدة لتخليق الجزيئات العضوية المختلفة ذات الأهمية العلاجية.

الكلمات المفتاحية: ساليسيلات الميثيل ، الموموريلونيت، الأسترة ، محفز غير متجانس

Abstract

This thesis focused on the valorization of a natural catalyst, Algerian montmorillonite, exchanged by different cations (Co^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , and Cr^{3+}) for the preparation of methyl salicylate, an ester that has been the subject of several researches and publications due to its biological properties in the pharmaceutical and medical fields. Several parameters were studied and the results obtained demonstrated the catalytic activity of exchanged montmorillonite in the esterification reaction, with satisfactory yields and optimized reaction times. These promising results suggest that this natural catalyst could be used in other chemical reactions, opening up new prospects for the synthesis of various organic molecules of therapeutic interest.

Keywords: methyl salicylate, montmorillonite, esterification, heterogeneous catalysis.