

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

078



Université 08 mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de l'Ingénierie
Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

PREPARATION DES PLASTIFIANTS ET DES AROMATES

« ETUDE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION »

Chimie Industrielle
Option : Physicochimie des Matériaux et Interfaces
Année 2006

Par

M^{me} BOUZIT. Habiba

Directeur de mémoire:

Pr. R. MERDES



Devant le Jury :

H. SATHA	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma	Président.
D-E. KHATMI	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma	Examinateur.
M. LIACHA	Maître de Conférences Université de Annaba	Examinateur.
R. MERDES	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma	Directeur de mémoire.

A mes parents.
A mes grands parents.
A mes beaux parents.
A mon Mari.
A mes enfants.
A mon frère et mes sœurs.
A mes beaux frères et belles sœurs.
A tous les membres de ma grande famille.
A mes amis et camarades de promotion.
A tous.
Je dédie ce modeste travail.

Avant-propos

Ce travail a pu être mené à bien, Dieu merci, grâce au concours de tous ceux qui nous ont orienté, conseillé, et donné les moyens de le faire aboutir.

Mes plus vifs remerciements et ma profonde gratitude s'adressent envers Monsieur le professeur Rachid MERDES, chef du département de Chimie industrielle à l'Université de Guelma qui m'a encadré tout le long de ces deux années de recherche ; de ses compétences scientifiques et. Pour sa disponibilité et son suivi attentif tout le long de la préparation de ce mémoire.

Je tiens également à remercier Monsieur le professeur Hamid SATHA Doyen de la faculté des sciences et de l'ingénierie à l'Université 8 mai 45 de Guelma, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.

Je suis très honorée par la présence de Monsieur Messaoud LIACHA, Maître de Conférences à l'Université de Annaba qui a bien voulu consacrer son temps pour juger ce travail, je le prie de croire à toute ma considération et mon respectueux dévouement.

Je tiens à exprimer également ma reconnaissance à Monsieur Djamel-eddine KHATMI Professeur à l'Université 8 mai 45 de Guelma, je lui adresse également mes remerciements pour l'honneur qu'il me fait d'être examinateur de mon travail.

J'attache une importance particulière à exprimer mes sincères remerciements à mon mari Monsieur Maâmar STITI, chargé de cours à l'Université de Guelma, son dynamisme et son soutien scientifique et moral, ont été déterminants pour le déroulement de ce travail. Il m'a fait bénéficier de son expérience tout le long de ces deux années de recherche. Il m'a prodigué conseils et encouragements constants. Je le remercie vivement aussi d'avoir su être patient surtout les derniers jours avant de présenter mon mémoire.

Mes plus vifs remerciements s'adressent aux professeurs Mohamed ABDAOUI, Hamid SATHA, Mekki KADRI et Rabah OUMEDDOUR, tous de l'université de Guelma pour m'avoir soutenu et permis de bénéficier des moyens et des équipements de leurs laboratoires.

Mes vifs remerciements s'adressent également aux personnels du département de chimie industrielle et plus particulièrement à Rabah KSOURI chargé de cours, chargé de la pédagogie du département de chimie et aux techniciens de laboratoires A.NEMMOUCHI et T. DRABLA... pour leur aide.

Je n'oublie pas mes camarades chimistes, les anciens comme les nouveaux. Ils trouveront ici mes remerciements et mon amitié.

SOMMAIRE

Liste des tableaux.	I
Liste des figures	II
Liste des schémas	III
Liste des abréviations	IV
 Introduction générale	1

PREMIERE PARTIE

Etude Bibliographique

CHAPITRE I: Les aromates

I.1 Introduction	3
I.2 Parfums.....	3
I.2.1 Muscs.....	3
I.2.2 Huiles essentielles.....	5
I.3 Les arômes	7
I.3.1 Définitions	7
I.3.2 Nature chimique des arômes	7
I.3.3 Perception des arômes.....	8
I.3.4 Les arômes dans l'industrie	8
I.3.5 Techniques d'extraction des substances aromatiques.....	9
I.3.6 Domaines d'application des arômes.....	10
I.4 les esters aromates	11

CHAPITRE II: Les plastifiants

II.1 Introduction	15
II.2 Principaux adjuvants (additifs)	15
II.2.1 Lubrifiants	15
II.2.2 Pigments	15
II.2.3 Les stabilisants thermique :	16
II.2.4 Les anti-oxydants.....	16
II.2.5 Les agents anti-ultraviolets	16
II.2.6 Modificateurs d'impact.....	16
II.2.7 Plastifiants	16
II.2.7.1 L'évolution de la fabrication des plastifiants	16
II.2.7.2 Mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.....	17
II.2.7.3 Propriétés exigées de l'association polymère-plastifiant.....	19
II.2.7.4 Principaux types de plastifiants monomériques	19
II.2.7.5 Polyesters ou plastifiants Polymériques	20
II.2.7.6 Autres plastifiants	20
II.2.7.7 Domaines d'utilisation des plastifiants	21
II.3 Etude de certains plastifiants	21
II.3.1 Plastifiants d'acides aliphatiques dicarboxyliques	21
II.3.1.a Les adipates	21
II.3.1.b Sébaçates	23
II.3.1.c Les phtalates	24
II.3.1.d Phosphates	28
II.4 Non-toxicité des plastifiants	29
II.5 Protection de l'environnement.....	29

CHAPITRE III: La catalyse

III.1 Introduction.....	30
III.2 Types de catalyseurs	31
III.3.1 Catalyse homogène	31
III.3.1.1 Mécanisme de la catalyse homogène :	32
III.3.1.2 Catalyse acido-basique et catalyse d'oxydoréduction.....	33
III.3.1.3 Cas particulier de la catalyse homogène : La catalyse de coordination.....	34
III.3.2 catalyse hétérogène	35
III.3.2.1. Propriétés des catalyseurs solides (masses de contact).....	36
III.4 Caractéristiques de la catalyse (homogène et hétérogène).....	37
III.4.1 -activité	37
III.4.2 -Sélectivité	38
III.4.3 -Empoisonnement.....	38
III.4.4 -Autocatalyse	39
III.5 catalyse d'une réaction réversible.....	39
III.6 Applications pratiques des catalyseurs	41

CHAPITRE IV: Etude de la réaction d'estérification

IV.1 Introduction.....	43
IV.2 Définitions	43
IV.2.1 Esters, estérification	43
VI.2.1.1 Estérification inter et intramoléculaire: (lactides, lactones).....	44
IV.2.1.2 Transestérification.....	45
IV.2.1.3 Esters minéraux.....	46
IV.3 Mise en œuvre industrielle :	48
IV.3.1 Réactions des acides organiques avec les alcools.....	48
IV.3.2 Estérification d'autres composés	48
IV.4 Aspects cinétiques et thermodynamiques des réactions d'estérification.....	49
IV.4.1 Aspects thermodynamiques.....	49
IV.4.2 Aspects cinétiques	50
IV.5 Principaux esters et polyesters d'intérêt industriel	52
IV.5.1 Esters monomères	52
IV.5.1.1 Esters aliphatiques saturés.....	52
IV.5.1.2 Esters aliphatiques insaturés.....	53
IV.5.1.3 Esters aromatiques	54
IV.5.1.4 Esters cycliques.....	55
IV.5.2 Esters polymères	55
IV.5.2.1 Polyesters thermoplastiques	56
IV.5.2.2 Polyesters thermodurcissables.....	56

DEUXIEME PARTIE**Synthèse, Résultats & discussion****CHAPITRE V:** Synthèse, résultats et discussions

V.1 Préparation des catalyseurs.....	58
V.1.1 Préparation des oxalates ($M\text{C}_2\text{O}_4$)	58
V.1.2 Préparation de la pipéridine chlorhydrate ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$)	58
V.1.3 Caractérisation des composés obtenus.....	60
V.1.4 Conclusion :	61

V.2 Préparation des aromates.....	62
V.2.1 Méthodes de synthèse.....	63
V.2.1.1 Première méthode de synthèse.....	63
V.2.1.2 deuxième méthode de synthèse.....	65
V.2.1.1.a Résultats obtenus avec la première méthode (utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur) :.....	66
V.2.1.1.b Discussion des résultats obtenus avec la deuxième méthode (utilisation d'autres catalyseurs).	70
V.2.2 Caractérisation des aromates obtenus	72
V.3.1 Accès aux adipates (DOA) et (DBA)	84
V.2 Résultats et discussion.....	87
V.3 Caractérisation des plastifiants obtenus :.....	89
Conclusion générale	988

TROISIEME PARTIE

Partie Expérimentale

CHAPITRE VI: Protocoles expérimentaux.

VI.1 Préparation des catalyseurs	101
VI.1.1 Préparation des oxalates de Cu et de Zn et de Mn.....	101
VI.1.2 Préparation de la pipéridine chlorhydrate.....	102
VI.2 Préparation des aromates	103
VI.3 Préparation des plastifiants adipates (DOA et DBA)	111
Références Bibliographiques.....	113
Annexes	
Résumé	

Liste des tableaux

Tableau I.1 Domaine d'utilisation des arômes.....	11
Tableau II.1 Code, effet plastifiant et vitesse de perte par évaporation pour quelques plastifiants courants.....	20
Tableau II.2 Volatilité des phthalates et des adipates.....	23
Tableau II.3 Influence de la structure de l'alcool sur les performances des phthalates correspondants.....	25
Tableau II.4 Influence de la longueur de la chaîne carbonée C_nH_{2n+1} sur les propriétés d'un Polychlorure de vinyle (PVC) plastifié avec 40% (en masse) de phthalate.....	26
Tableau III.1 Principaux métaux catalyseurs dans la classification périodique des éléments.....	36
Tableau III.2 Quelques procédés catalytiques industriels.....	42
Tableau V.1 Les esters aromates obtenus dans cette étude.....	63
Tableau V.2 Résultats obtenus utilisant H_2SO_4 comme catalyseur.....	66
Tableau V.3 Résultats donnant certaines caractéristiques physicochimiques des aromates préparés.....	73
Tableau V.4 caractéristiques spectrales des aromates préparés.....	82
Tableau V.5 Rendements et indice d'acide des adipates avec différents catalyseurs.....	86
Tableau V.6 Résultats de la caractérisation des adipates (DBA, DOA).....	94

Liste des figures

Figure II.1 Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire	17
Figure II.2 Allure des variations de module avec la fraction massique de plastifiant dans le PVC.	18 18
Figure II.3 Perte de plastifiant à 100 °C pour un PVC plastifié par des phtalates d'alkyle, en fonction du nombre de carbones du groupe alkyle.	18
Figure II.4 Propriétés physiques des adipates d'alcoyle en fonction du nombre de..... carbone n du groupement aliphatique.....	22 22
Figure II.5 Propriétés physiques des sébaçates d'alcoyle en fonction du nombre de	24
carbone (n) du groupement aliphatique.	24
Figure II.6 propriétés physiques des phtalates d'alcoyle en fonction du nombre	26
de carbone (n) du groupement aliphatique.	26
Figure II.7 propriétés physiques des phtalates d'alcoyle en fonction du nombre de	27
Carbone(n)du groupement aliphatique.	27
Figure III.1 Diminution de l'énergie d'activation dans une réaction catalytique	33
Figure V.1 Appareillage utilisé pour la préparation de la Pipéridine Chlorhydrate	59
Figure V.2 Spectre IR de la pipéridine chlorhydrate	60
Figure V.3 Spectre IR de l'oxalate de Manganèse	61
Figure V.4 Montage de distillation du toluéne	64
Figure V.5 Montage utilisé pour la synthèse du DOA et DBA	65
Figure V.6 Montage pour la distillation des esters aromates.....	67
Figure V.11 Séparation sur colonne chromatographique	69
Figure V.12 Certains échantillons d'aromates obtenus sous forme d'huiles transparentes.	70
Figure V.14 Spectres IR de acétate d'isoamyle et acétate d'amyle.....	75
Figure V.15 Spectres IR de salicylate d'amyle et salicylate de méthyle.....	76
Figure V.16 Spectre IR du salicylate de méthyle donné par la référence	76
Figure V.17 Spectres IR de benzoate de méthyle.....	77
Figure V.18 Spectre IR du Benzoate de méthyle donné par la référence.....	77
Figure V.19 Spectres IR de butyrate d'éthyle et butyrate de benzyle	78
Figure V.20 Spectre IR de butyrate d'éthyle donné par la référence	78
Figure V.21 Spectre U.V Visible de benzoate de méthyle dans le méthanol.....	80
Figure V.22 Spectre U.V Visible de butyrate de benzyle dans le méthanol.....	80
Figure V.23 Spectre U.V Visible de valérat de benzyle dans le méthanol.....	81
Figure V.24 Spectre U.V Visible de salicylate d'amyle dans le méthanol.....	81
Figure V.27 Spectre IR de DOA avec L'acide sulfurique comme catalyseur	90
Figure V.28 Spectre IR de DBA avec L'acide sulfurique comme catalyseur	90
Figure V.29 Spectre IR de DBA et DOA avec pipéridine Chlorhydrate comme catalyseur	91
Figure V.30 Spectre IR de DBA avec l'acide sulfurique et CuC ₂ O ₄ comme catalyseur	91
Figure V.31 Spectre IR de DBA avec pipéridine Chlorhydrate, CuC ₂ O ₄	92
et CuSO ₄ comme catalyseurs	
Figure V.33 Spectre IR de DBA avec l'aliquate336 comme catalyseurs	93
Figure V.34 Spectre UV.Visible de DOA avec l'acide sulfurique comme catalyseurs	93
Figure V.35 Spectre UV.Visible de DBA avec l'acide sulfurique comme catalyseurs.....	94
Figure V.36 Spectrogrammes (ESI-MS) de dibutyladipate.....	96

Liste des schémas :

Schéma IV.23 Mécanisme de la réaction d'estérification sans catalyse acide	51
Schéma IV.24 Mécanisme de la réaction d'estérification avec catalyse acide.....	51
Schéma V.3 Mécanisme d'estérification utilisant la pipéridine-Chlorhydrate comme catalyseur.....	71
Schéma V.5 Mécanisme d'estérification utilisant les oxalates comme catalyseurs.	85
Schéma V.6 Mécanisme d'estérification utilisant la pipéridine chlorhydrate comme catalyseur.....	86

Liste des Abréviations

- C.C.M : Chromatographie sur couche mince.
- DOA : Dioctyladipate.
- DBA : Dibutyladipate.
- DOP : Dioctylphthalate.
- DBP : Dibutylphthalate.
- CPG : Chromatographie en phase gazeuse.
- PVC : Chlorure de polyvinyle.
- ESI-MS : Electrospray ionisation -Mass spectroscopy.
- MBS: Terpolymére de méthacrylate/butadiene/sytyréne.
- PET : Polyethylene terephthalate.
- PBT : Polybutylene terephthalate.
- EG : Ethyleneglycol.
- DMT : Dimethyl terephthalate.
- DBE : Dibasic esters.
- MMA : Methylmethacrylate.
- PMMA : Polymethylmethacrlate.
- TPA : Terephthalic acid.
- PVAC : Polyacétate de vinyle.
- PVB : Polybutyrate de vinyle.
- TCP : Phosphate de tricrésyle.

Introduction générale

Introduction générale

Dans les temps les plus reculés, certaines substances ont marqué la vie et la culture humaine. C'est pourquoi on parle aujourd'hui de l'âge de la pierre, du bronze et du fer. Plus éphémères, mais non moins importantes pour nos ancêtres, étaient les substances d'origine animale ou végétale telle que le bois, le cuir, la laine, les épices, les arômes et les parfums.

On a attribué à certaines substances comme les huiles essentielles et les aromates, des pouvoirs magiques. On les a utilisées dans les rites religieux et les cultes. On a accordé aussi à ces substances, des vertus thérapeutiques, et leurs odeurs comptent, aujourd'hui encore parmi les plus précieuses en parfumerie.

Les matières d'origine naturelle ne sont pas toujours faciles à obtenir. Les procédés de leur extraction sont parfois très coûteux. Ces substances sont composées d'une multitude de molécules différentes. Certaines substances ont des structures semblables ou bien elles possèdent des parties identiques. C'est le cas des esters qui apparaissent comme composés essentiels dans des substances très variées.

Les esters présentent à priori un potentiel synthétique important, et leur synthèse est un domaine très exploré. Ainsi les propriétés prometteuses des nouvelles molécules modifiées synthétisées en sont les raisons principales.

La plus grande partie des composés odorants sont des esters synthétiques. Cette classe de constituants apporte essentiellement des notes fruitées, plus ou moins beurrées, qui sont très souvent caractéristiques d'un arôme particulier. Aujourd'hui les fragrances sont présentes partout : dans les parfums, les cosmétiques, les détergents, les denrées alimentaires et même dans les produits pharmaceutiques. L'industrie du parfum et des arômes maîtrise parfaitement la connaissance des effets subtils des senteurs qui sont utilisées pour nous influencer.

Par ailleurs, un grand intérêt est attaché à une autre classe d'esters organiques : les plastifiants. Ces derniers sont des substances qui, ajoutées à un matériau polymère, le plus souvent un plastique, le rendent flexible, résilient et plus malléable.

Dans ce travail, nous allons appliquer l'estérification classique de Fisher pour préparer deux exemples de séries d'esters organiques largement utilisés : *les esters d'aromates et de plastifiants (dioctyl adipate (DOA) et dibutyl adipate (DBA))*.

Le but essentiel de cette étude consiste à chercher les conditions opératoires optimales pour accéder à cette large gamme de composés organiques, et plus précisément rechercher de nouveaux catalyseurs pour leur préparation.

Ce mémoire est structuré de la manière suivante :

- ❖ Dans la première partie (étude bibliographique), nous allons passer en revu l'essentiel de la matière qui se trouve dans la littérature et qui touche à notre travail, cette partie engendre quatre chapitres : les aromates, les plastifiants, les catalyseurs et une étude de la réaction d'estérification.
- ❖ Dans la deuxième partie (synthèse, résultats et discussions), nous aborderont une description et une discussion concernant la synthèse et la caractérisation des esters aromates et adipates obtenus.
- ❖ La troisième partie (protocoles expérimentaux) est réservée à la description des manipulations et des essais que nous avons conduits dans cette étude.
- ❖ Nous achérons ce travail par une conclusion générale.

PREMIERE PARTIE
Etude Bibliographique

Chapitre.I

Les aromates

I.1 Introduction

Les parfums et les arômes constituent des produits directement utilisés par l'homme soit pour son hygiène, soit pour son alimentation. L'obtention de ces produits nécessite le mélange de différentes substances conduisant à une composition. Ces substances sont des produits naturels traditionnels tels que les huiles essentielles extraites des plantes, de moins en moins des sécrétions animales et de plus en plus des produits de synthèse souvent identiques aux produits naturels. L'emploi grandissant de produits de synthèse fait que les industries des parfums et des arômes sont étroitement associées [1].

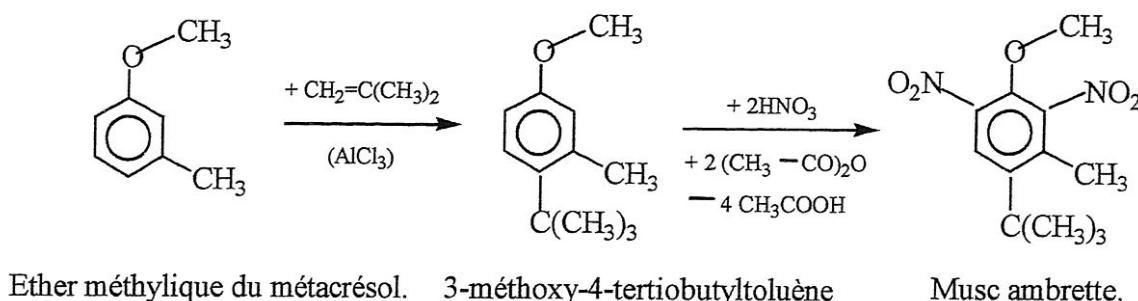
I.2 Parfums

On peut définir un parfum comme une association de substances odorantes destinées à être placées sur la peau ou sur les vêtements pour procurer une satisfaction olfactive. Un parfum très élaboré peut comporter plus de cent composés. Chaque parfum présente une note de tête qui est l'odeur que l'on sent au début, une note moyenne qui correspond au parfum complet et une note de base qui est la note finale la plus persistante. Un parfum contient un premier type de substances appelées musc. Un musc est une substance de puissance odorante plus ou moins marquée dont la fonction essentielle est de fixer le parfum. C'est à dire de retenir le plus longtemps par complexation des substances odorantes plus volatiles. Un deuxième type de constituants comprend les huiles essentielles.

I.2.1 Muscs

Un certain nombre de muscs sont présentés ici.

➤ *Le musc ambrette* est le 2,6-dinitro 3-méthoxy 4-tertiobutyltoluène. Son nom vient du fait qu'il a une intense odeur correspondant à celle de l'ambrette qui désigne les graines d'*Abelmoschus moschatus*. Cette substance est produite à partir de l'éther méthylique du métacrésol et de l'isobutène. Le dérivé nitré est obtenu suite à l'action du mélange de l'acide nitrique et de l'anhydride acétique selon le schéma réactionnel suivant:



Le musc ambrette a été pendant longtemps un musc de synthèse important. Ses propriétés toxiques ont fait que son usage est maintenant strictement limité aux compositions qui ne viennent pas en contact avec la peau.

➤ *Le musc xylol* est le 2,4,6-trinitro 1,3-diméthyl 5-tertiobutylbenzène. C'est un produit synthétique obtenu dans des conditions similaires au musc ambrette à partir du métaxylène et de l'isobutène.

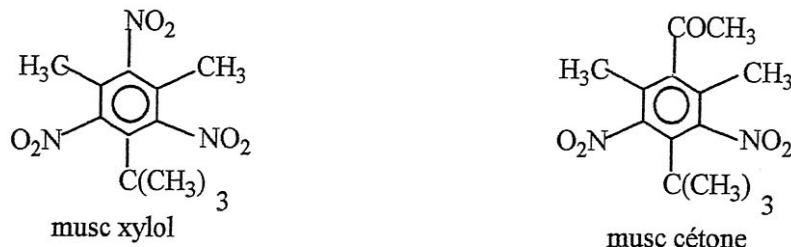


Figure I 1

Le musc xylol est utilisé en grande quantité dans les parfums bon marché et dans les savons et les produits domestiques [1].

➤ *Le musc céto* est le 3,5-dinitro 2,6-diméthyl 4-tertiobutylacétophénone. Il est synthétisé à partir du 1,3-diméthyl 5-tertiobutylbenzène et du chlorure d'acétyle CH_3COCl . Il est largement utilisé dans les compositions dites fleuries.

➤ *L'ester éthylène glycolique de l'acide 1,13-tridécanedioïque* est le musc T® qui est le nom de marque de la société japonaise Takasago. L'acide tridécanedioïque est préparé par ozonolyse de l'acide érucique (Schéma I.2) extrait de diverses huiles de crucifères.

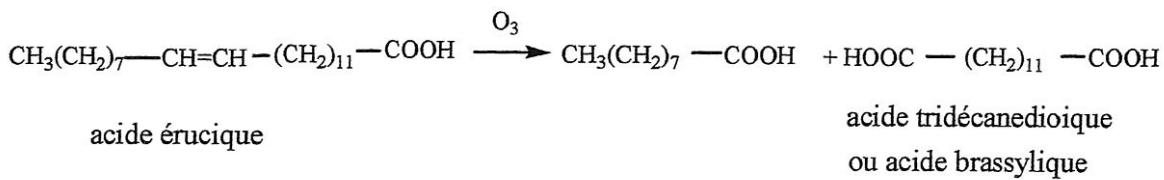


Schéma I.2

Le chauffage du polyester obtenu par réaction de l'acide tridécanedioïque avec l'éthylène glycol conduit par dépolymérisation au musc T®. Ce musc est utilisé en grande quantité comme fixateur en parfumerie.

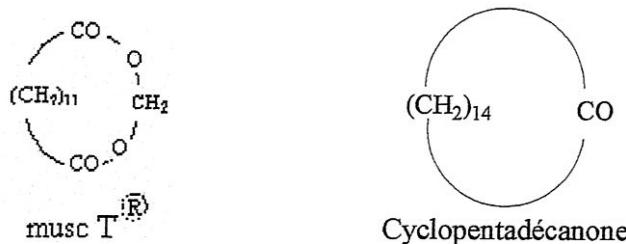


Figure I.2

➤ *La cyclopentadécanone* (figure I.2) est un excellent musc qui existe à l'état naturel dans une glande d'un mammifère, la civette mâle. Un certain nombre de synthèses ont été développées pour produire cette substance. Son nom de marque de la firme Firmenich est Exalton®. La cyclopentadécanone est utilisée dans les produits de qualité [1].

I.2.2 Huiles essentielles

Une huile essentielle est le produit obtenu directement, par exemple, par expression c'est-à-dire par traitement sous haute pression, à froid ou à chaud, des écorces d'agrumes ou par entraînement à la vapeur d'eau des huiles contenues dans certaines plantes [2,3].

On observera que dans certains cas le produit obtenu n'est pas le même suivant que l'on s'adresse à tel ou tel matériau végétal provenant de la même plante ou du même arbre. C'est le cas, par exemple, des écorces d'oranges et de leurs fleurs. Une des grandes difficultés de la synthèse organique, même de nos jours, est de produire des énantiomères purs. La nature y réussit remarquablement bien, et l'on trouve une plante donnant un énantiomère, l'autre son antipode et parfois un troisième donnant un mélange des deux. Ainsi à titre d'exemple l'huile essentielle de citronnelle donne du (+) citronellal (45 %), l'huile de Backhousia citriodora contient du (-) citronellal (80 %) et l'huile d'Eucalyptus

citriodora produit le racémique (85 %). Il est important de se souvenir que la qualité d'une huile essentielle résulte des proportions de ses composants et de la présence de substances particulières souvent en très faibles quantités. Ainsi les essences de lavande et de lavandin diffèrent par leur proportion d'acétate de linalyle, plus élevée pour la lavande faisant de l'huile essentielle de lavande un produit plus cher. De même l'huile d'orange douce contient 90 % de (+) limonène mais ce sont des aldéhydes sesquiterpéniques, les α et β sinensals, en faibles proportions, qui lui donnent principalement son arôme particulier [1, 2].

On n'a toujours pas réussi, à ce jour, à étudier tous les composants chimiques des huiles essentielles naturelles. La nature chimique des constituants des huiles essentielles est extrêmement variée et une différence entre ces composés est fournie par leur squelette carboné portant les fonctions suivantes :

- *Esters aliphatiques et cycliques* : acétate de butyle (pomme), acétate d'isoamyle (banane), butyrate d'éthyle (ananas), 2-trans 4-cis décadiénoate d'éthyle (poire), acétate de 4-tertiobutylcyclohexyle (bois).
- *Cétone aliphatique* : diacétyle (constituant du beurre).
- *Alcools terpéniques acycliques* : géraniol (rose), linalol (muguet), citronellol
- *Aldéhydes terpéniques acycliques* : 7-hydroxy 6-hydrocitronellal (tilleul et muguet), citral (néral + géraniale) (citron), citronellal.
- *Composés aliphatiques sulfurés*: diallyldisulfure : (ail), cis et trans propényl propyl disulfure (oignon).
- *Alcools terpéniques cycliques et leurs esters* : α -terpinéol (lilas), (-) menthol (effet de fraîcheur), (-) acétate de menthyle, acétate d' α -terpinyle (lavande et bergamote), (-) acétate de bornyle (aiguilles de pin).
- *Cétones terpéniques cycliques* (-) menthone (menthe), carvone (odeur herbacée), camphre, α -isométhylionone (iris et violette), β -ionone (violette).
- *Alcools aromatiques* : alcool benzylique (faible odeur), alcool trans-cinnamique (jacinthe), alcool 2-phényléthylique (rose).
- *Aldéhydes aromatiques* : aldéhyde trans-cinnamique (cannelle), benzaldéhyde (amande amère), vératraldéhyde (vanille), pipéronal ou héliotropine (héliotrope), 2-méthyl-3-(4-tertiobutylphényl) propanal (cyclamen et muguet).
- *Acides aromatiques et leurs esters* : acide phénylacétique (miel), salicylate d'isoamyle (trèfle), anthranilate de méthyle (fleurs d'oranger).
- *Phénols et leurs esters et éther* : thymol (thym), eugénol (girofle), isoeugénol (girofle), anéthol (anis), salicylate de méthyle, diphenyléther (feuilles de géranium).

- *Phénols aldéhyde* : vanilline (vanille), éthylvanilline (vanille plus intense).
- *Hétérocycles avec oxygène* : coumarine (foin), éthylmaltol (caramel), furfuryl mercaptan (café grillé).
- *Hétérocycles avec azote ou azote et soufre* : 2-isobutylthiazole (tomate), 2-acétyl 3,4- dihydro 5H-pyrrole (croûte de pain blanc).
- *Divers* : galaxolide® (musc), hedion® (jasmin).

Les constituants des huiles essentielles déterminent non seulement leur odeur, mais sont également responsables de leurs effets thérapeutiques. Il a été scientifiquement prouvé que l'effet curatif holistique d'une huile n'est pas dû uniquement à l'un de ses composants mais plutôt au résultat de la combinaison et de l'interaction de tous ses composants. Chacun des composants possède des propriétés fondamentales, et donc des modes d'action spécifiques. Il a été prouvé que si l'un d'eux domine, c'est lui qui en déterminera le mode d'action.

Les huiles essentielles connaissent, actuellement, un véritable engouement et se trouvent un peu partout. Les huiles essentielles de qualité sont vendues surtout dans les magasins de produits de beauté naturels, les magasins biologiques et même en pharmacie.

I.3 Les arômes

I.3.1 Définitions

On appelle arôme, l'ensemble des composés odorants volatils émanant d'un aliment et perçu par le bulbe olfactif situé dans la partie haute de la cavité nasale. Les arômes constituent une partie souvent très faible d'un aliment mais ils lui donnent sa saveur, c'est-à-dire l'ensemble des sensations gustatives et olfactives procurées par cet aliment [1].

I.3.2 Nature chimique des arômes

Les arômes sont composés de milliers de molécules, et il est impossible de toutes les répertorier. Cependant, certaines substances ont des structures très proches, ou bien possèdent des molécules identiques.

On a pu depuis 1967, grâce au couplage de la chromatographie, en phase gazeuse à haute résolution, avec la spectrométrie de masse, identifier plusieurs milliers de molécules (environ 5000) dans les aliments (viandes, thé, café, cacao, boissons alcoolisées ou non, légumes, fruits, poissons et crustacés, champignons, épices, aromates...). Le tabac détient le record avec plus de deux mille deux cents composés volatils. Presque toutes les

catégories de composés chimiques, dont le poids moléculaire est inférieur à quatre cents, sont présentes dans les arômes (excepté les dérivés nitrés et halogénés). En série aliphatique : les hydrocarbures, les éthers, les aldéhydes, les cétones, les alcools, les esters, les acides, les amines, les sulfures, les thiols et les thioesters sont les principaux constituants de ces arômes. De nombreux dérivés cycliques et aromatiques (phénols) y sont présents. Mais la catégorie la plus importante est constituée par des hétérocycles (pyrazines, furannes, lactones, oxazoles, thiazoles, pyrroles, pyridines, pyrannes, pyrimidines et leurs dérivés condensés), environ deux mille produits. Une dernière catégorie est constituée par des mono et sesquiterpènes, principaux constituants des épices et des extraits végétaux aromatiques [3, 4].

I.3.3 Perception des arômes

Nos sens appartiennent à deux catégories : chimique et physique. La vue, l'ouïe et le toucher réagissent aux stimulus physiques. Le goût et l'odorat aux stimuli chimiques. Ce sont ces derniers qui permettent la perception des arômes. Nous ne les percevons que lorsque le corps goûté ou senti est mis en contact physique avec les organes du goût ou de l'odorat. Ainsi, les arômes entrent en contact avec les terminaux nerveux de ces organes qui transmettent le stimulus au cerveau afin de les analyser. Les terminaisons nerveuses du goût sont réparties dans toute la bouche mais la majorité se trouve sur la langue. L'olfaction a pour support deux petites taches de l'épithélium olfactif (situé dans la partie supérieure de la fosse nasale) qui détectent toutes les particules odorantes qui les atteignent.

Il est nécessaire de différencier les arômes des parfums. Le mot arôme est attribué aux substances odorantes (sous forme de molécules volatiles) émises par des produits destinés à la consommation, alors que les parfums sont réservés à l'usage externe. Ils sont perçus lors des inspirations. Les arômes, eux, stimulent les récepteurs du nez, lorsqu'ils remontent par les fosses rétro nasales, lors de la mastication des aliments [4].

I.3.4 Les arômes dans l'industrie

C'est vers la fin des années cinquante, que la production des arômes a connu son essor. Auparavant, il n'existe sur le marché qu'une poignée d'arômes solubles, destiné à parfumer les boissons aux fruits et les limonades. Ces arômes que l'on ajoute aux aliments peuvent être de composition entièrement artificielle, ou au contraire d'origine naturelle.

Tout dépend des matières premières utilisées. Les arômes sont ensuite combinés entre eux, de façon à imiter ou renforcer les arômes naturels [3,4].

Le développement des procédés industriels en alimentation a conduit à plusieurs exigences nouvelles. Il fallait en effet obtenir des produits standard, toujours disponibles, constants en qualité et en quantité. A l'inverse du marché des denrées qui subit des contraintes climatiques, économiques voir politiques, rendant impossible la fabrication de produit répondant à la totalité de ces critères, les arômes artificiels permettent, dans une certaine mesure, de s'affranchir de ces contraintes.

I.3.5 Techniques d'extraction des substances aromatiques

La plus grande richesse de substances aromatiques se trouvent évidemment dans la nature. Il existe deux méthodes qui permettent d'avoir ces substances : l'extraction à froid et la distillation.

La première technique consiste à extraire l'essence par un procédé mécanique lorsque celle-ci se trouve en quantité relativement suffisante et surtout rassemblée et localisée en des points facilement accessibles : les vésicules des écorces d'agrumes en sont un exemple évident. Cette méthode est donc surtout utilisée pour l'obtention des essences d'écorces, ou zestes, de fruits du genre citrus. L'essence est libérée par action de machines qui provoquent la rupture des sacs oléifères (qui fournissent de l'huile) de l'épicarpe (tissu le plus externe de ceux qui entourent le noyau) des agrumes. Si les essences des écorces d'agrumes sont facilement obtenues par simple pression à froid, la méthode d'extraction la plus ancienne et la plus élaborée est certainement la distillation, mise au point par les Arabes et apportée en occident par les croisés. Elle est utilisée lorsque l'essence des végétaux, plus repartie, permet de ménager des surfaces d'échanges suffisamment grandes. Dans un récipient fermé, on injecte de la vapeur d'eau très chaude à travers les matières végétales broyées; la vapeur entraîne les substances volatiles et un système de refroidissement permet de les recueillir par condensation. Le mélange hétérogène (molécule aromatique, eau) est décanté. En effet étant insolubles dans l'eau, les molécules aromatiques peuvent être facilement isolées sous forme d'essence. Ce procédé permet d'isoler l'essence. Cependant les essences ne sont pas toujours utilisées à l'état brut, assez souvent, elles sont débarrassées d'une partie ou de la totalité des cires et des terpènes, qui présentent de nombreux inconvénients, comme leur insolubilité [5].

La seconde technique consiste à extraire les molécules aromatiques à l'aide de solvants. Les composés alors obtenus sont appelés olorésines. Les tissus végétaux sont

dispersés dans un solvant organique dans lequel se dissolvent les principes odorants, et sont ensuite débarrassés de ces solvants par évaporation. On utilise par exemple des solvants du type alcool-eau notamment pour obtenir certains extraits de vanille. Ils existent encore d'autres techniques qui permettent d'obtenir des matières premières naturelles : les jus de fruits concentrés, les macérations, les infusions (obtenues en effectuant l'extraction à chaud).

On peut également parfois combiner plusieurs techniques afin d'obtenir un arôme particulier. L'emploi de ces aromatisants est à vocation strictement alimentaire. Il n'est pas toujours évident d'extraire certains arômes. Par exemple pour obtenir de trente à quatre vingts gramme d'huile essentielle de rose de Damas ou de violette, il faut une tonne de plante fraîche. Les substances artificielles permettent à moindre coup d'obtenir de plus grandes quantités d'arômes. L'utilisation des biotechnologies permet également de reproduire des substances naturelles en plus grande quantité, et ayant une constitution identique à celle des matières naturelles [6].

I.3.6 Domaines d'application des arômes

Les producteurs d'arômes possèdent une clientèle extrêmement variée, regroupant pratiquement tous les domaines [7]. Les arômes sont donc utilisés dans des domaines aussi différents que ceux de la biscuiterie, des boissons, des confiseries, des produits laitiers, des pet-foods, des produits salés, du tabac et même dans les produits pharmaceutiques. Le tableau suivant donne quelques exemples illustrant cette omniprésence des arômes dans notre alimentation.

Domaines d'utilisation	Exemples
Biscuiterie	biscuits sucrés, biscuits salés, snacks, nappages, fourrages, paneterie, viennoiserie.
Boissons	sodas, boissons aux jus, nectars, limonades, eaux aromatisées, liqueurs, crèmes, alcools, spiritueux, pastis, vermouths, cocktails, thés et tisanes, boissons en poudre et boissons instantanées.
Confiseries	bonbons, chewing-gums, sucres cuits, pâtes à mâcher, fondants, chocolats, gélifiés, confitures.
Produits laitiers	yogourts, laits aromatisés, préparations de fruits sur sucre, desserts lactés, crèmes glacées & sorbets, crèmes dessert, fromages, margarines.
Pet-Food	volailles, viandes, poissons, appetizers
Produits salés	sauces, charcuteries, plats cuisinés, plats surgelés, conserves, condiments, potages déshydratés, épices, compositions aromatiques (Liquides ou poudres).
Tabacs	arômes concentrés, top notes, maturation pour tabacs de cigarettes, cigares et pipes.
Laboratoires pharmaceutiques	spécialités pour sirops, ampoules buvables, comprimés effervescents.

Tableau I.1 Domaine d'utilisation des arômes.

I.4 les esters aromates

La grande partie des composants odorants est constituée d'esters. Ces derniers sont employés comme des aromates dans la parfumerie et dans les denrées alimentaires. Ils sont en particuliers des esters de monoalcool inférieurs ou d'acides inférieurs apportant essentiellement des notes fruitées, plus ou moins beurrées. Ils sont très souvent caractéristiques d'une aromate particulière ; nous mentionnons ici :

- ❖ *L'acétate d'isoamyle* (odeur de banane), l'isovalérate d'isoamyle (odeur de pomme) et le salicylate de méthyle (odeur de thé des bois) pour n'en citer que quelques-uns [1].

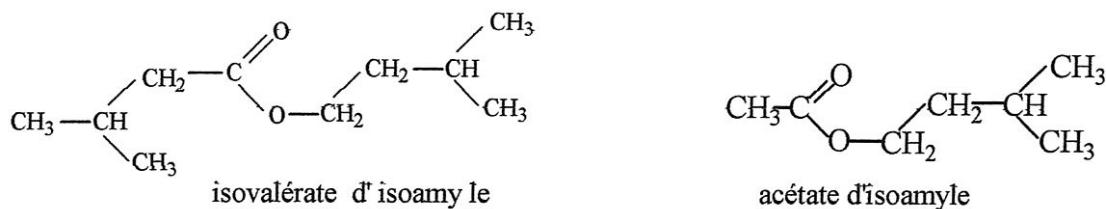


Figure I.3

❖ Un autre produit est l'acétate de 4-tertiobutylcyclohexyle ou Vertenex® (Figure I.4) de la firme International Flavors and Fragrances (Etats-Unis) ou Oryclon® de Haarmann und Reimer (Allemagne). L'acétate de 4-tertiobutylcyclohexyle est particulièrement utilisé dans les produits de maison et les savons à des concentrations moyennes de 3 à 4 %. Le composé de configuration trans a une odeur boisée, et celui de configuration cis a la même odeur mais plus intense et plus fleurie [1].

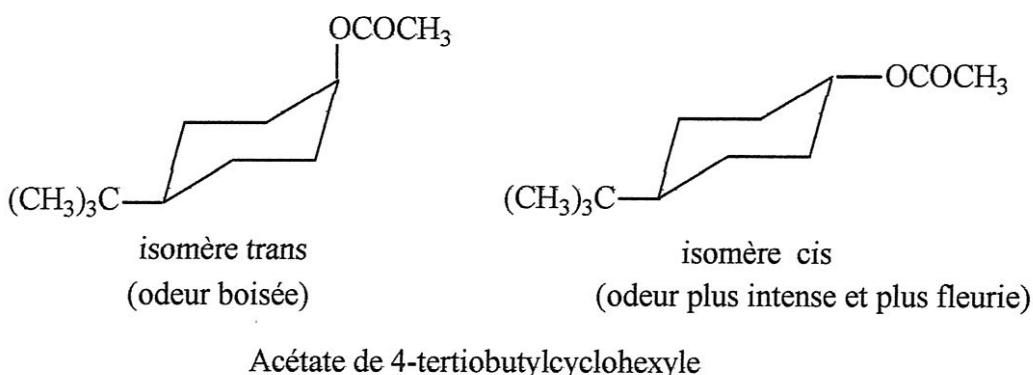


Figure I.4

Ces deux isomères (cis et trans.) sont préparés par hydrogénéation du para tertiobutyl phénol, en présence respectivement du rhodium/carbone (Rh/C) et du nickel (Ni) suivi d'une acétylation du para tertiobutyl cyclohexanol selon le schéma réactionnel suivant :

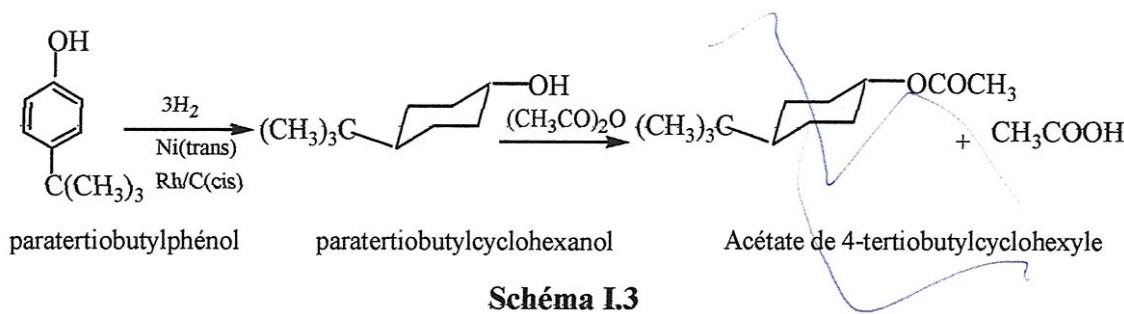
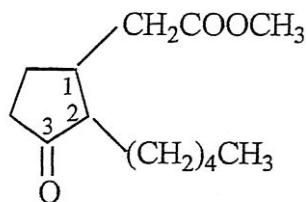


Schéma I.3

❖ Une autre substance importante est le Hedion® de Firmenich (Suisse) ou dihydrojasmonate de méthyle ou 3-oxo 2-pentylcyclopentylacétate de méthyle [1].



Hedion®

Figure I.5

C'est un liquide qui a une odeur typique, fruitée, de fleur de jasmin. Sa concentration moyenne d'utilisation dans les parfums est de 6 à 7 %. La préparation du Hedion® comporte une première réaction de Michael entre la 2-pentyl 2-cyclopentène 1-one et le malonate de diméthyle. La décomposition du composé obtenu par la chaleur en présence d'eau conduit au produit recherché. (Schéma I.4, I.5).

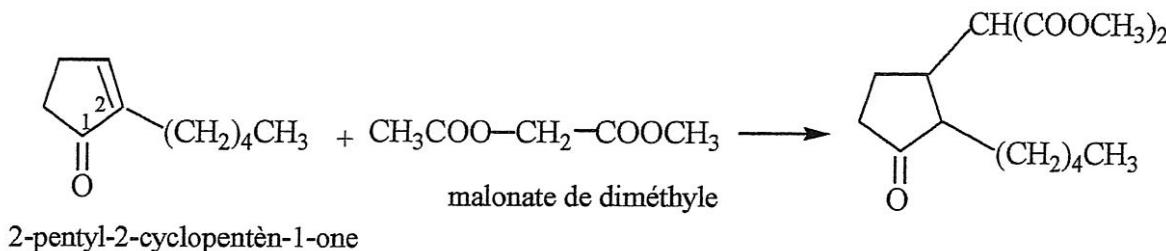


Schéma I.4

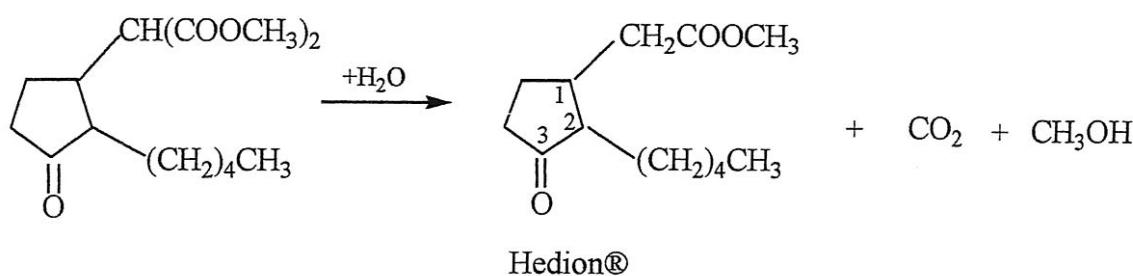
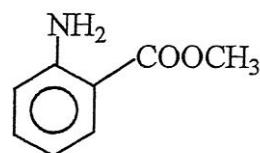


Schéma I.5

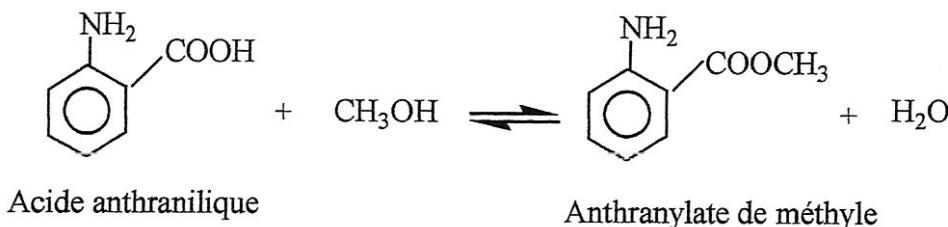
❖ L'anthranilate de méthyle possède une odeur de fleur d'oranger. Il est utilisé dans la composition des arômes de jus de raisin et d'agrumes.



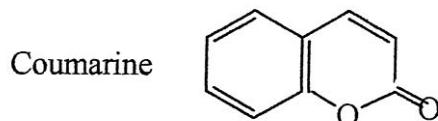
Anthranilate de méthyle

Figure I.6

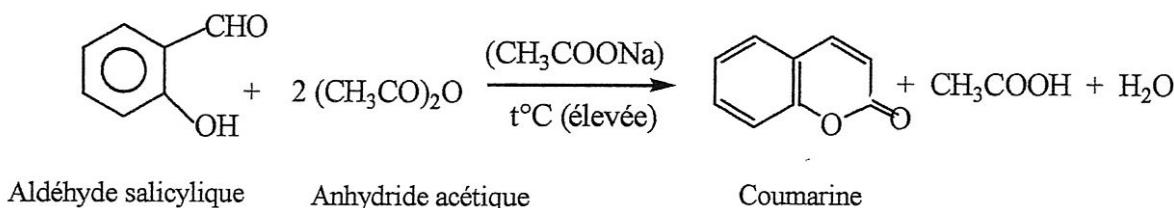
Ce composé est préparé par estérification de l'acide anthranilique par le méthanol.
Selon le schéma réactionnel suivant :

**Schéma I.6**

❖ . La coumarine (Figure I.7) qui est un ester cyclique avec l'odeur de foin très caractéristique, est utilisée aussi bien dans les produits finis que dans les savons à des concentrations moyennes de 2 à 3 %.

**Figure I.7**

Sa synthèse est réalisée à partir de l'aldéhyde salicylique et de l'anhydride acétique [1] conformément à la réaction suivante :

**Schéma I.7**

Chapitre.II

Les plastifiants

II.1 Introduction

Les additifs sont des composés organiques, organométalliques, souvent de faible masse moléculaire par rapport à celle du polymère. Leurs fonctions principales sont théoriquement connues, mais leur usage doit tenir compte de nombreuses contraintes [8]. On réserve le nom de *charges* à des produits (généralement minéraux) utilisés en forte concentration qui ont pour effet principal de modifier les propriétés physiques du produit fini. Lorsque leur fonction le justifie, les produits minéraux peuvent être classés dans la catégorie des adjuvants : les carbonates mixtes d'aluminium et de magnésium, par exemple, sont des stabilisants thermiques du chlorure de polyvinyle ; les noirs de carbone sont des antioxydants des polyoléfines.

On classe habituellement les adjuvants selon leur effet principal : les plastifiants, les stabilisants, les lubrifiants, les colorants, les agents antichoc, les ignifugeants, les antistatiques, les biocides.

II.2 Principaux adjuvants (additifs)

II.2.1 Lubrifiants

Dans le chlorure de polyvinyle plastifié, le lubrifiant qui existe sous différents types chimiques, joue un rôle utile. L'acide stéarique et les savons métalliques lubrifient les chlorures de polyvinyle plastifiés [9]. Pour le chlorure de polyvinyle rigide, les lubrifiants sont notamment le glycérol mono oléate et la cire de polyéthylène.

II.2.2 Pigments

Les caractéristiques esthétiques peuvent jouer un rôle important dans le produit fini. Il existe une grande diversité de pigments pour colorer le chlorure de polyvinyle. Les composés finaux sont livrés sous la forme de gel (en billes) ou de mélanges secs (poudre). Ils sont ensuite convertis en produits finis par extrusion, moulage à injection, moulage à compression, laminage ou fonte à chaud. Le chlorure de polyvinyle fini peut être coloré, transparent ou opaque et servir de conducteur ou d'isolant. C'est le seul plastique qui couvre une gamme de dureté aussi large [10].

II.2.3 Les stabilisants thermique :

Ils empêchent la dégradation des polymères pendant la courte période de mise en forme à température élevée (150 °C à 300 °C) et protègent le produit fini contre le vieillissement.

II.2.4 Les anti-oxydants

Ils empêchent ou retardent la dégradation par oxydation aux températures normale ou élevées.

II.2.5 Les agents anti-ultraviolets

Ils ont pour rôle de protéger le polymère des rayons ultraviolets contenus dans le rayonnement solaire. En les absorbant, ils évitent une dégradation prématuée du polymère par rupture de liaisons chimiques ou par photo oxydation [11].

II.2.6 Modificateurs d'impact

Le modificateur d'impact améliore sensiblement la résistance de du chlorure de polyvinyle non plastifié aux impacts, en formant dans la matrice une phase de dispersion qui arrête la propagation des fissures. Ces additifs sont des polymères à part entière, normalement à base de méthacrylate/butadiène/styrène (MBS) ou de polyéthylène chloré. Les modificateurs ne sont pas nécessaires dans le chlorure de polyvinyle plastifié [12].

II.2.7 Plastifiants

Les plastifiants sont ajoutés pour donner de la souplesse au chlorure de polyvinyle plastifié. Ce sont des liquides huileux, dotés d'un point d'ébullition élevé et d'une bonne stabilité thermique. Les plus courants sont à base d'esters organiques, par exemple les phtalates, les adipates et les triméllitates.

II.2.7.1 L'évolution de la fabrication des plastifiants

Contrairement à l'avis de plusieurs personnes travaillant dans le domaine de l'industrie des polymères, selon lequel les plastifiants sont des produits relativement récents. Le concept de plastification d'un solide par un liquide est vieux comme le monde (argile + eau), et il a été utilisé avec les premières matières plastiques de synthèse. Ces derniers ont existé depuis quelques centaines d'années bien qu'ils n'étaient pas probablement reconnus comme tels [13].

Les premières mentions de l'emploi des plastifiants remontent aux peaux-rouges (habitants de l'Amérique) qui utilisaient un mélange de graisse d'ours et de gomme de sapin pour étancher les lignes de joint de leurs canoës en écorce de bouleau. D'autres emplois primitifs comprennent aussi la plastification des poix avec certaines huiles servant à mastiquer les bateaux pour les rendre plus étanches [14, 8].

La première utilisation d'un plastifiant dans les plastiques a été faite par Parkers qui, en 1868, ajouta du camphre au nitrate de cellulose qui est une substance résistante non flexible, mais avec l'addition du camphre, il devenait une matière plus flexible, communément connu sous le nom de celluloïds. Les substances cellulosiques sont de loin les plus utilisateurs des plastifiants avant la guerre de 1939-1945. À cette époque la nécessité de trouver des matières qui peuvent remplacer le caoutchouc naturel, amena à la préparation de plusieurs produits tels que le chlorure de polyvinyle. La recherche systématique sur le mécanisme de plastification des polymères remonte aux années qui précèdent immédiatement cette époque [15].

II.2.7.2 Mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire

La plastification est adoptée pour les polymères qui possèdent de puissantes forces polaires qui tendent à les rendre cassants. A la température ambiante ou aux températures inférieures, ces polymères (les polymères vinyliques, les matériaux cellulosiques...) sont durs et rigides. L'addition de plastifiants est destinée à leur conférer souplesse et flexibilité. En effet, Un plastifiant détruit partiellement les interactions entre les chaînes responsables de la cohésion mécanique (Figure II.1), et il transforme un matériau initialement rigide en matériau souple.

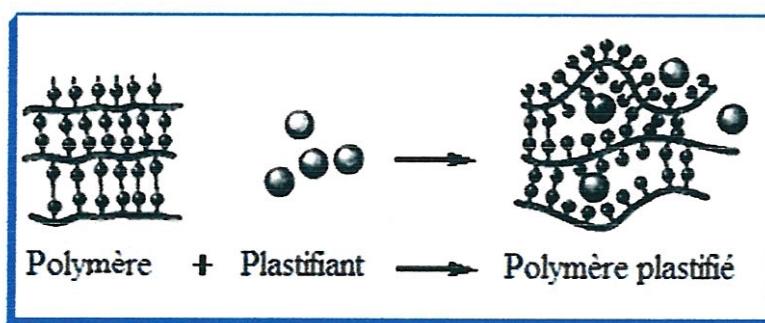


Figure II.1 Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire [16].

Les interactions ne sont pas toutes détruites, celles qui restent confèrent une structure de réseau tridimensionnel limitant le glissement des chaînes les unes par rapport

aux autres. Les relations structure-propriétés des plastifiants sont bien connues. La rigidité diminue avec la concentration en plastifiant (Figure II.2) de même que la température de transition vitreuse [16], et la température de fragilité ou limite conventionnelle de flexibilité. Ce dernier critère est très caractéristique de l'effet plastifiant par exemple dans le cas du chlorure de polyvinyle :

- ◆ PVC rigide non plastifié : température de fragilité = 0 °C
- ◆ PVC plastifié : température de fragilité = - 5°C à - 60 °C selon la nature et la concentration du plastifiant.

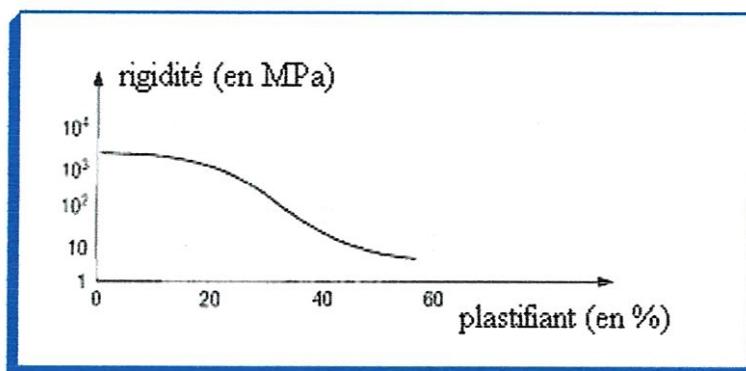


Figure II.2 Allure des variations de module avec la fraction massique de plastifiant dans le PVC [16].

Aussi on observe par exemple que la perte de plastifiants est d'autant plus rapide que leur poids moléculaire est faible (Figure II.3).

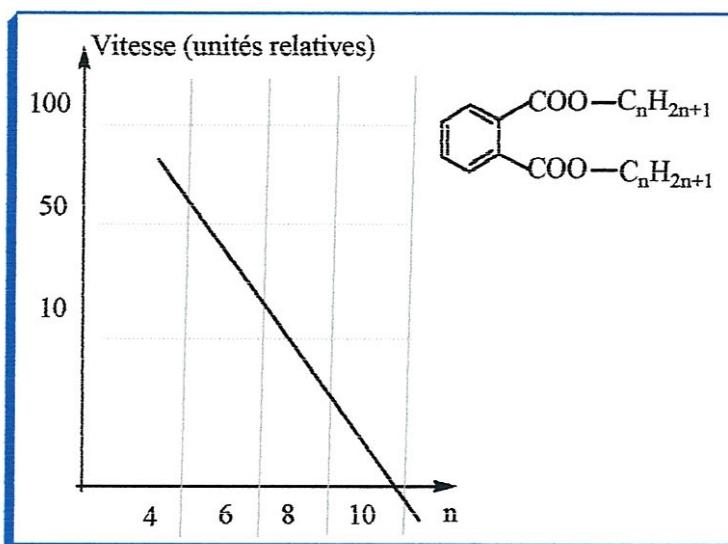


Figure II.3 Perte de plastifiant à 100 °C pour un PVC plastifié par des phtalates d'alkyle, en fonction du nombre de carbones du groupe alkyle [16].

II.2.7.3 Propriétés exigées de l'association polymère-plastifiant

Un plastifiant est jugé à ses qualités, essentiellement fonction de l'usage que l'on veut faire du plastique dans lequel il est incorporé. Les propriétés suivantes sont indispensables :

- ❖ excellente compatibilité plastifiant-polymère ;
- ❖ action plastifiante efficace ;
- ❖ à maintenir les propriétés désirées pendant la durée de vie du produit ;
- ❖ stabilité suffisante (thermique, oxydative, UV...) pour assurer d'une part une mise en œuvre sans décomposition notable du plastifiant, et d'autre part la longévité souhaitée pour le produit plastifié.

D'autres propriétés peuvent être appréciées ou même exigées selon l'utilisation :

- ❖ performances électriques (résistance d'isolement) ;
- ❖ tenue thermique aux hautes ou aux basses températures ;
- ❖ résistance à l'extraction par les solvants et par l'eau (savonneuse), et résistance aux salissures et à la migration ;
- ❖ bonne tenue au feu ;
- ❖ faible odeur, non-toxicité ;
- ❖ facilité de mise en œuvre.

Le composé chimique idéal qui réunirait toutes ces qualités n'existe pas et qu'en conséquence, un plastifiant est considéré comme optimal quand il offre le meilleur compromis entre ces diverses propriétés [8].

II.2.7.4 Principaux types de plastifiants monomériques

Un très grand nombre de produits ont été proposés comme plastifiants (plus de vingt milles), parmi lesquels cent soixante environ ont connu un certain développement commercial, et seulement une cinquantaine se trouvent encore sur le marché. Les esters de masse moléculaire comprise entre trois cent cinquante et cinq cents sont majoritaires. L'aspect économique (disponibilité, coût) est de première importance pour le choix d'un plastifiant.

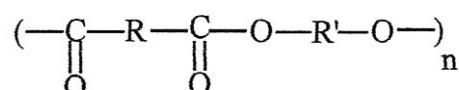
Les principales familles de plastifiants monomériques, décrites ci-après, sont rassemblées dans le tableau suivant.

Plastifiants	Abréviation	Effet plastifiant	Perte par évaporation
Phtalate dibutyle	DBP	++++	++++
Phtalate dioctyle	DOP	+++	+++
Phtalate didécyle	DDP	++	+
Adipate dioctyle	DOA	++++	+++
Sebaçate dioctyl	DOS	+++	++
Phosphate trioctyle	TCP	+	+

Tableau II.1 Code, effet plastifiant et vitesse de perte par évaporation pour quelques plastifiants courants [16].

II.2.7.5 Polyesters ou plastifiants Polymériques

Formule générale :



R=R' = (-CH₂-)_n avec n = 4, 6 et 8.

Leurs masses moléculaires sont comprises entre huit cent et dix milles. Ce sont les produits de la réaction d'un diacide aliphatique sur un diol. Les plus courants sont des poly adipates de glycol, de masses moléculaires variées (de huit cent à dix milles). La volatilité de ces produits est, bien entendu, fonction de leur masse moléculaire. Plus celle-ci est élevée, plus faible sera leur perte par évaporation à une température donnée.

Ces plastifiants, souvent difficiles à mettre en oeuvre, ne s'utilisent que dans les applications pour températures élevées, où ils confèrent une longévité convenable aux objets plastifiés. Leur excellente résistance à l'extraction par les solvants et l'eau savonneuse augmente avec leur masse moléculaire.

II.2.7.6 Autres plastifiants

Comme il a été mentionné, de nombreuses substances sont utilisables en tant que plastifiants. Elles sont, le plus souvent, du type diester obtenu par réaction soit d'un mono alcool sur un diacide, soit d'un dialcool sur un monoacide, par exemple le benzoate de glycol ou l'*isobutyrate* du 2,2,4-triméthyl pentane 1,3-diol).

On trouve aussi d'autres esters :

- ❖ des mono esters (oléates, palmitates, pélargonates) ;

- ❖ des tris ou polyesters (trimellitates, pyromellitates, citrates et pentaérythrates...) ;
- ❖ il faut mentionner aussi un ester alkylsulfonique de phénol et de crésol : le *Mesamoll*, commercialisé par Bayer, surtout en Europe. Nous citons aussi une famille de plastifiants appelée extendeurs ou plastifiants secondaires. Les plus courants de ces plastifiants sont les chloroparaffines contenant de 20 à 70 % de chlore. Si la paraffine est linéaire, la stabilité thermique de la chloroparaffine est suffisante pour permettre sa mise en oeuvre à chaud (en particulier dans le chlorure de polyvinyle) en ajoutant seulement une quantité raisonnable de stabilisant thermique.
- ❖ Des polymères [copolymères de styrène ou poly (α -méthylstyrène)] sont utilisables dans par exemple le poly acétate de vinyle.
- ❖ Des produits aromatiques provenant des coupes pétrolières, bien que compatibles, sont fortement à déconseiller à cause de leurs risques cancérigènes. Les aromatiques chlorés sont prohibés en Europe et aux États-Unis. L'utilisation éventuelle de ces produits est attirée par leur prix qui semble intéressant à priori, mais souvent à tort, pour réduire le coût du mélange plastifiant [8].

II.2.7.7 Domaines d'utilisation des plastifiants

Comme nous l'avons déjà mentionné le chlorure de polyvinyle est la matière plastique qui utilise la plus grande quantité de plastifiants de toutes sortes. Environ trente cinq autres polymères se partagent l'utilisation d'un peu plus de 10 % des plastifiants. Un grand nombre de résines thermodurcissables (époxydes, phénoliques, mélamines) et les polyamides, utilisent les plastifiants en tant qu'agents de mise en oeuvre.

II.3 Etude de certains plastifiants

II.3 1. Plastifiants d'acides aliphatiques dicarboxyliques

La linéarité d'une partie de la chaîne carbonée de ces esters se traduit par une amélioration des caractéristiques aux basses températures des produits plastifiés.

II.3.1 a Les adipates

Il existe toute une série de ces esters, en particulier les adipates, fabriqués à partir d'acide adipique par réaction avec des mono alcools linéaires ou non. Ces plastifiants sont toujours considérés comme des spécialités (à cause de leur coût) et utilisés, en association avec des phtalates, pour obtenir les caractéristiques requises aux basses températures. Leur

compatibilité avec le chlorure de polyvinyle est d'ailleurs limitée quand ils sont utilisés seuls [8, 15].

Synthèse des adipates :

Les adipates sont obtenus après transformation de l'acide adipique à partir des alcools en C₄ à C₁₀. L'estérification se déroule en deux étapes selon le schéma suivant.

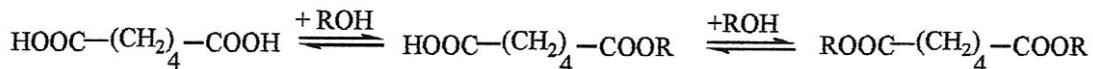
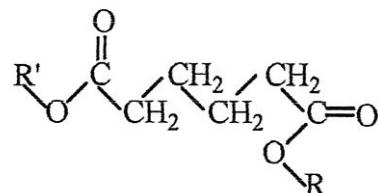


Schéma II.1

Formule générale :



Principaux types :

$$\text{R} = \text{R}' = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$$

Parmi les divers adipates, utilisés comme plastifiants, les plus importants sont le dioctyl adipate connu sous le nom de DOA, et le dibutyl adipate (DBA), mais on peut trouver dans le commerce la plupart des homologues des phtalates.

Propriétés :

La Figure II.4 donne la masse volumique et l'indice de réfraction des adipates les plus courants.

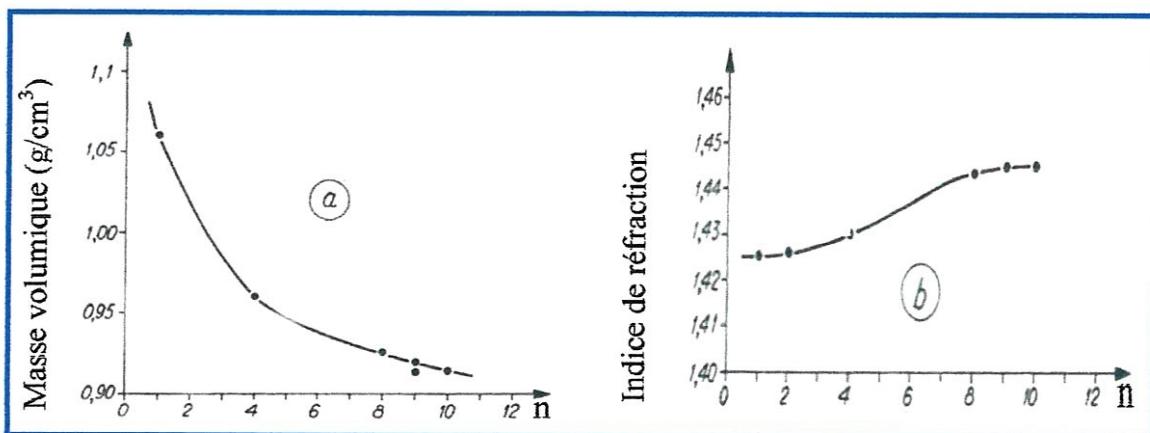


Figure II.4 Propriétés physiques des adipates d'alcoyle en fonction du nombre de carbone (n) [15] (a) Masse volumique à 25 °C, (b) Indice de réfraction à 25 °C.

La volatilité des adipates est plus forte que celle des phtalates. Par exemple les résultats reportés dans le tableau suivant, ont été obtenus pour des échantillons de chlorure de polyvinyle plastifiés à 50%.

plastifiant	Perte de masse (%) après 24h à 70°C
Phtalate de dioctyle	1,5
Adipate de dioctyle	4,2
Phtalate de diisodécyle	0,5
Adipate de diisodécyle	1,8

Tableau II.2 Volatilité des phtalates et des adipates [15].

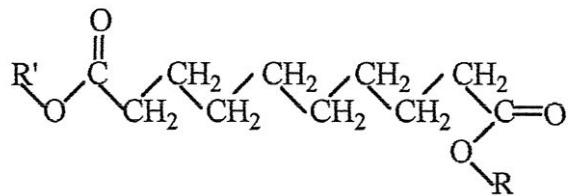
La résistance à l'extraction par l'eau, par l'essence, et par l'huile minérale est également moins bonne, les adipates sont aussi attaqués par les bactéries et autres organismes vivants.

Applications

Les adipates sont utilisés lorsque l'on désire donner aux résines une exceptionnelle résistance au froid. La température de fragilité qui est de l'ordre de - 30 °C pour les phtalates, atteint - 56 °C pour l'adipate de dioctyle et dépasse - 60 °C pour les adipates de n-octyle ou n-décyle. Les adipates sont utilisés dans les chlorure de polyvinyle, les caoutchoucs, les polystyrènes et quelquefois dans les éthers cellulosiques.

II.3.1.b Sébaçates

Formule générale :



Principaux types :

On utilise la plupart des homologues des phtalates et adipates. On trouve également le sébaçate de dibenzyle.

Propriétés :

La variation de la masse volumique et l'indice de réfraction des sébaçates les plus courants avec le nombre d'atome de carbone du groupement aliphatique sont donnés à la

figure II.5. Leur volatilité est plus faible que celle des adipates correspondants. Comme les phtalates et les adipates, les sébaçates sont extractibles par l'essence et l'huile minérale. Par contre leur résistance à l'extraction par l'eau est convenable.

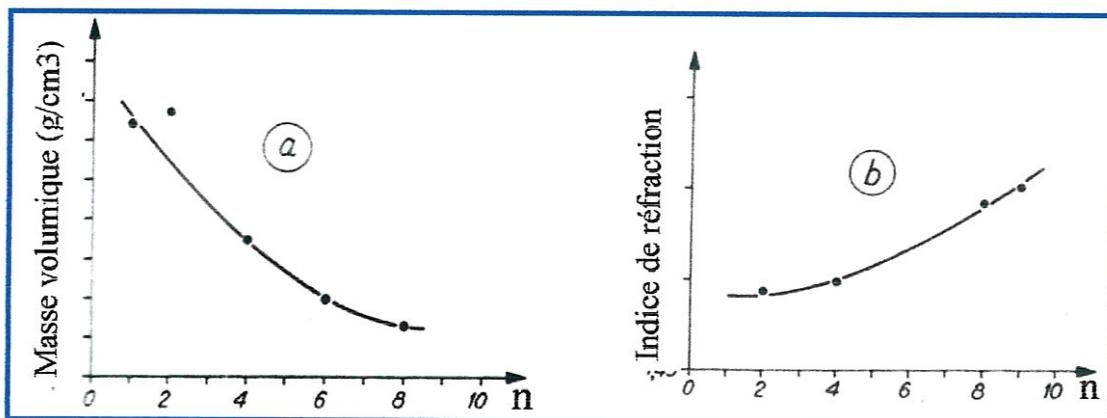


Figure II.5 Propriétés physiques des sébaçates d'alcoyle en fonction du nombre de carbone (n) [15]. (a) Masse volumique à 20°C, (b) Indice de réfraction à 25°C

Applications :

Les propriétés des sébaçates sont voisines de celles des adipates. On les utilise donc dans des applications du même type.

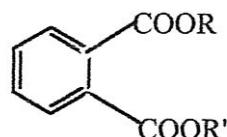
II.3.1.c Les phtalates

Les phtalates sont des substances chimiques obtenues par réaction entre divers alcools et l'acide ou l'anhydride phtalique. Ces esters phtaliques sont ajoutés au chlorure de polyvinyle pour le rendre plus souple. Ils sont aussi utilisés dans les encres d'imprimerie, les adhésifs et le caoutchouc synthétique. Suivant le type d'alcool utilisé pour produire l'ester, on obtient diverses propriétés pour des applications variées [8].

Les phtalates d'alcools en C₆ à C₁₂ peuvent être considérés comme les plus courants des plastifiants du chlorure de polyvinyle, car ils présentent le plus souvent un ensemble des propriétés requises acceptables [9]. Parmi les divers phtalates, utilisés comme plastifiants, les plus importants sont le phtalate de bis (2-ethyl hexyle) connu sous le nom de DOP, et le phtalate de di-isodécyle.

❖ *Propriétés chimiques des phtalates :*

Formule générale:



a) Lorsque R = R' = C_nH_{2n+1} avec $1 \leq n \leq 12$

Le phtalate de dioctyle est le plus utilisé à l'heure actuelle (tableau II.3). Le groupement aliphatique C_nH_{2n+1} est linéaire ou ramifié selon les cas. Les propriétés peuvent être affectées par la ramifications. Les performances des structures linéaires sont nettement meilleures par rapport à celles des structures ramifiées.

Alcools		Phtalates	
Nom	Position de OH sur la chaîne carbonée	Température de fragilité (°C)	Volatilité (perte en masse %) après 7 jours à 121 °C
Octanol	(1)	-31	11,5
	(2)	-21	32,8
	(4)	-14	42,8
Décanol	(1)	-33	3,0
	(2)	-26	6,4
	(5)	-21	12,3

Tableau II.3 Influence de la structure de l'alcool sur les performances des phtalates correspondants [15].

b) $R \neq R'$ et les deux groupements étant aliphatiques, les produits les plus répandus sont les phtalates mixtes d'octyle et de butyle ou de décyle. Ils ont des propriétés intermédiaires entre celles des phtalates symétriques correspondants.

❖ *Propriétés physiques des phtalates:*

Les propriétés physiques de quelques phtalates d'alcoyle symétriques d'origine commerciale sont données par les tableaux (II.3, II.4) et les figures (II.6, II.7). La température de fragilité varie légèrement avec la longueur des chaînons alcoyles C_nH_{2n+1} et l'extractibilité par l'eau diminue lorsque (n) augmente.

Phtalate de	n	Température de fragilité en °C	Solubilité dans l'eau à 20°C (%) en masse)
Dibutyle	4	-39	0,11
Diocyle	8	37	0,02
Didécyle	10	35	0,02

Tableau II.4 Influence de la longueur de la chaîne carbonée C_nH_{2n+1} sur les propriétés d'un chlorure de polyvinyle plastifié avec 40 % (en masse) de phtalate [15].

Les phtalates sont extractibles par les hydrocarbures aliphatiques et ne doivent pas être utilisés au contact des carburants pétroliers. L'extractibilité augmente avec la longueur de la chaîne alcoyle.

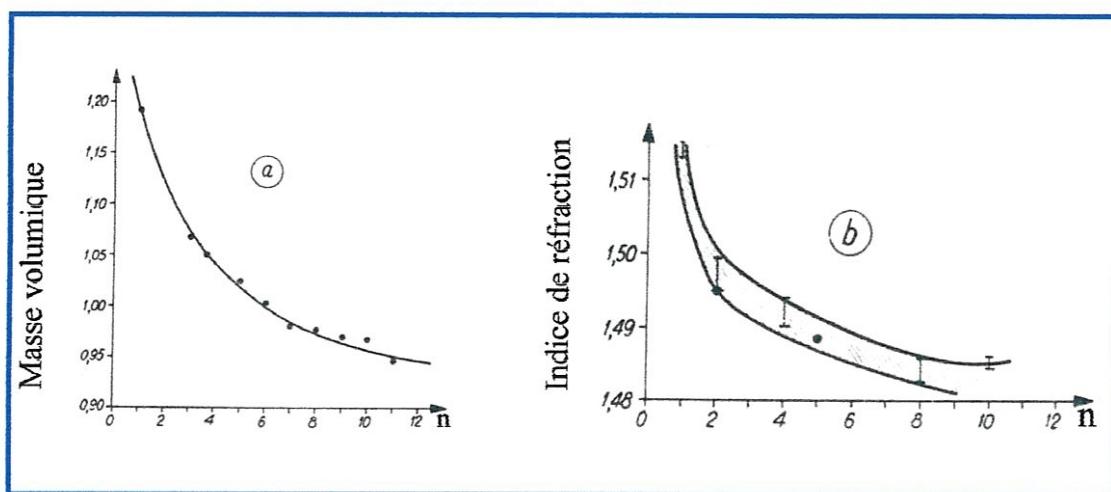


Figure II.6 Propriétés physiques des phtalates d'alcoyle en fonction du nombre de carbone [15] (a) Masse volumique à 20°C (b) Indice de réfraction à 25°C

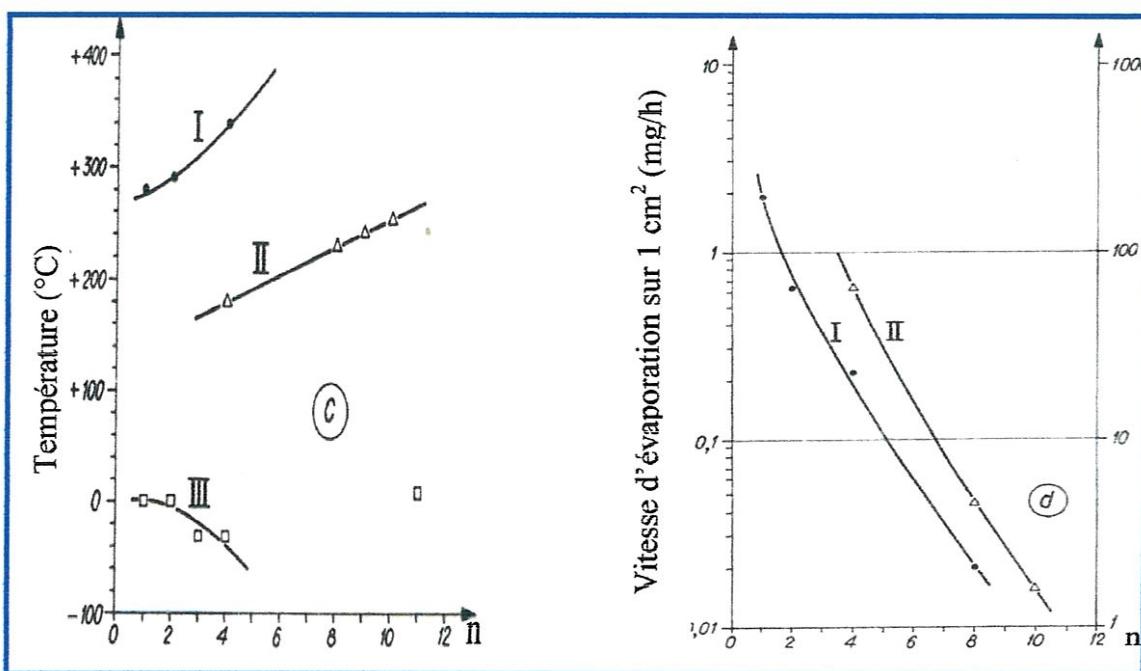


Figure II.7 Propriétés physiques des phtalates d'alcoyle en fonction du nombre de carbone [15].

(c) Températures de changement d'état (I température d'ébullition sous la pression atmosphérique, II température d'ébullition sous 3 mm Hg, III température de fusion)

(d) caractéristiques de la perte par évaporation du plastifiant dans le PVC

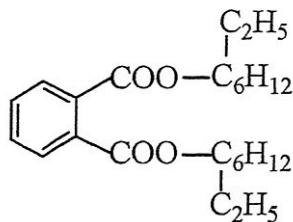
(I Vitesse d'évaporation à 100 °C, II Perte de plastifiant après 24 h à 105°C).

Les valeurs peuvent légèrement fluctuer avec les variétés commerciales, mais ces représentations graphiques peuvent être utilisées pour l'identification du plastifiant avec un faible risque d'erreur.

Application des phtalates

Les phtalates sont principalement utilisés sous forme de plastifiants, c'est à dire d'additifs pour les thermoplastiques, permettant de diminuer les forces de Vander Waals entre les chaînes du polymère. Ils confèrent aux matières plastiques rigides et fragiles un état élastique et ductile nécessaire à leur transformation et à leur utilisation. Les propriétés du chlorure de polyvinyle en particulier peuvent être modifiées de façon considérable par une plastification spécifique. C'est ainsi que lors de sa transformation en tuyaux et en films, on ajoute au chlorure de polyvinyle environ 30 à 70 % de son poids de plastifiants dont la plus grande partie est constituée par des phtalates. Les phtalates de basse masse moléculaire ($n \leq 4$) qui migrent rapidement sont utilisés dans les esters cellulosiques [15]. Les phtalates de dibutyle sont utilisés seuls dans les esters cellulosiques. Le phtalate de dioctyle est le plastifiant le plus courant. Il a l'avantage d'être plus résistant à la migration

et à l'extraction par l'eau que les précédents pour lesquels $n < 8$. L'isomère le plus répandu est le phtalate de diéthyl-2 hexyle suivant.



Il trouve en particulier son emploi dans les plastisols. Ses propriétés électriques permettent son utilisation dans l'isolation électrique en basse fréquence (revêtement de câbles en chlorure de polyvinyle).

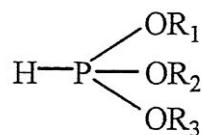
Les phtalates de dinonyle et de didécyle sont utilisés lorsqu'une grande stabilité à la migration est exigée.

Les phtalates des dérivés cycliques et aromatiques présentent l'avantage d'être insolubles dans l'eau, ils sont utilisés surtout dans les nitrates de cellulose, quelquefois dans les acétals polyvinyliques et autres polymères linéaires ou même tridimensionnels.

II.3.1.d Phosphates

Très utilisées dans les anciennes formulations du chlorure de polyvinyle, les orthophosphates d'alkyle ou d'aryle sont souvent mixtes. Le plus ancien est le phosphate de tricrésyle, mais les phosphates de diphenyl octyle (ou de diphenyl-isodécyle) sont, en général, préférés, car ils confèrent de bonnes performances à froid [8].

Formule générale :



Principaux types :

- $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ avec $n = 2, 4$ et 8
- $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Cl}$ avec $n = 2$
- $\text{R}_1 \neq \text{R}_2 = \text{R}_3$: les phosphates mixtes d'alcoyle et d'aryle ou d'aromatiques différents.

Leur utilisation quasi unique exploite leur excellente résistance à la propagation de la flamme, par formation d'une couche carbonée isolant la zone ignée de l'air ambiant. Pour augmenter l'effet ignifugeant, on peut utiliser des alcools chlorés estérifiant l'acide orthophosphorique.

II.4 Non-toxicité des plastifiants

Les plastifiants ont souvent soulevé des controverses dans le domaine de la toxicologie, car dans les chlorures de polyvinyle flexibles, ils sont mis au contact des aliments (emballages de viandes et fromages, capsules de boissons gazeuses...) ou du sang à transfuser. Les calculs les plus pessimistes conduisent à des ingestions possibles de 2,2 grammes de DOA et de 13 à 20 milligrammes de DOP par personne et par an.

Tous les essais sur des animaux (rats, souris, hamsters, chiens et primates) ont porté sur des doses ingérées bien supérieures, dont les effets sont d'ailleurs très différents d'une espèce à l'autre. Il n'a pas été observé de toxicité subchronique (pas d'effet observable sur l'ensemble des espèces citées) pour des doses inférieures à 50 mg / kg par jour pour ces plastifiants étudiés. Il en est de même pour les altérations des mécanismes de reproduction (dans l'état actuel des recherches) [8].

II.5 Protection de l'environnement

Les plastifiants, bien que peu volatils, se retrouvent dans l'atmosphère, et en fin de compte s'accumulent dans les sédiments des rivières et des mers. Malgré les cris d'alarme des écologistes, il n'y a pas lieu de concevoir de craintes démesurées à cet égard. Les industriels devront limiter les rejets des plastifiants dans l'atmosphère (en particulier, pour les procédés utilisant l'air pulsé pour la fusion des plastisols). Les règles sont différentes d'un pays à un autre, mais deviennent de plus en plus restrictives [8]. Des systèmes de lavage et de récupération des fumées sont ou seront obligatoires. Il est bon de rappeler que l'utilisation des plastifiants de masse moléculaire élevée résout le problème en partie, en diminuant les pertes dans les effluents.

Chapitre.III

La catalyse

III.1 Introduction

La catalyse est une science pluridisciplinaire dont la naissance remonte au début du XIX^e siècle. Si dès 1806, de nombreux savants ont étudié le phénomène de la combustion des gaz en présence de métaux, ce n'est qu'en 1836 que Berzelius introduit le nom de catalyse. On appelle catalyse (Berzelius) l'augmentation de la vitesse de réaction lorsqu'on ajoute aux réactifs une espèce chimique dite catalyseur, en faible proportion, et n'intervenant pas dans le bilan chimique de la réaction [17]. En général, le catalyseur augmente la vitesse de la réaction sans modifier l'état final, mais dans bien des cas (chimie organique en particulier) il oriente l'évolution vers un état final différent de celui observé en son absence : il a alors un rôle dit spécifique et sélectif [18].

La catalyse est le moyen le plus efficace d'accélérer la plupart des réactions chimiques. Le domaine d'application des procédés catalytiques s'étend de plus en plus. L'emploi des catalyseurs permet de réaliser une vitesse de réaction des milliers, voire des millions de fois plus élevée. Certains procédés industriels ne sont devenus possibles que grâce à l'utilisation de catalyseurs. Les productions chimiques les plus récentes ont pour base, dans 90 % des cas, des procédés catalytiques.

La catalyse n'est pas uniquement le moyen d'accroître le rendement des appareils, c'est aussi un procédé permettant d'améliorer la qualité des produits obtenus. Par suite de l'action sélective de nombreux catalyseurs, action qui accélère la réaction de base et freine les réactions parallèles et parasites. Les produits d'une transformation catalytique sont beaucoup plus purs. Il n'est donc plus nécessaire d'épurer et de concentrer les produits de la réaction, on peut se passer d'une moindre quantité de matières premières. La rentabilité du procédé s'en trouve considérablement améliorée. L'efficacité économique de la catalyse se manifeste aussi dans le fait qu'un tel procédé est conduit, en règle générale, à une température plus basse, exigeant moins d'énergie.

L'emploi de la catalyse s'est surtout généralisé dans la fabrication des alcools, des acides, des aldéhydes, du phénol, des résines synthétiques et des matières plastiques [19], des caoutchoucs artificiels et des combustibles pour les moteurs, des colorants, des médicaments.

III.2 Types de catalyseurs

Si le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, ou miscible avec les réactifs, on dit que la catalyse est homogène. Cela est généralement le cas des complexes de coordination en milieu organique ou des acides liquides et des enzymes en milieu aqueux ou aquo-organique.

Lorsque les réactifs et le catalyseur en solution ou purs conduisent à plusieurs phases liquides, on utilise les qualificatifs de catalyse par transfert de phase ou de catalyse micellaire, suivant le comportement des milieux à l'échelle microscopique.

Si le catalyseur est sous forme solide, et lorsqu'il est mis en contact avec le milieu réactionnel liquide ou gazeux, on a affaire à une catalyse hétérogène.

On parle aussi:

- ❖ de catalyse de contact, si le solide est un minéral;
- ❖ de catalyse homogène supportée, si la préparation du solide utilise des précurseurs et des techniques issus de la catalyse homogène
- ❖ de catalyse enzymatique supportée lorsque l'on utilise des enzymes greffés sur des solides minéraux ou organiques. Sur le plan de l'outil, donc de la mise en oeuvre des catalyseurs, il existe une grande diversité. Il apparaît que sur le plan des concepts de base, et par conséquent sur le plan scientifique, les différences s'estompent de plus en plus. On distingue d'habitude la catalyse homogène, où le catalyseur et les corps réagissants se trouvent dans le même état d'agrégation, et la catalyse hétérogène où ils sont dans des états d'agrégation différents [20].

III.3.1 Catalyse homogène

Les premières recherches en catalyse homogène, datant du début du siècle, sont étroitement associées à celles sur la catalyse acido-basique. Ces travaux portant essentiellement sur l'étude de la catalyse et des schémas réactionnels en phase aqueuse, et auxquels sont associés les noms d'Arrhenius, d'Ostwald, de Franklin, de Brönsted et de Lewis, ont conduit Brönsted à établir des relations permettant de distinguer une catalyse «spécifique » d'une catalyse «générale ».

Les *réactions catalytiques homogènes* sont largement répandues dans la nature [21].

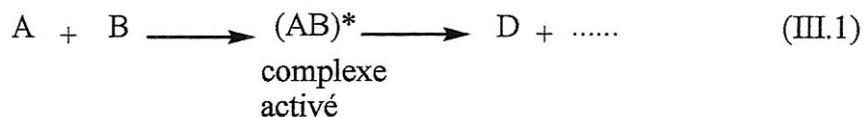
La synthèse des protéines et le métabolisme dans les organismes biologiques se font en présence de biocatalyseurs (enzymes). Les réactions d'estérification et de saponification des esters, d'oxydation du méthane en formaldéhyde en présence d'oxydes d'azote, d'alkylation des paraffines ou du benzène par les oléfines en présence de trifluorure de bore

ou de fluorure d'hydrogène, certaines réactions d'hydratation, d'oxydation..., représentent les processus catalytiques homogènes réalisés à l'échelle industrielle.

III.3.1.1 Mécanisme de la catalyse homogène :

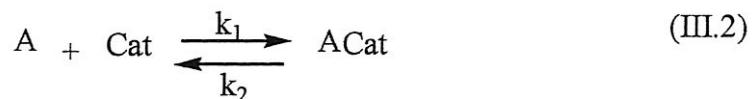
Le mécanisme de l'action catalytique lors de la catalyse homogène consiste en formation d'intermédiaires résultant de l'interaction entre les réactifs et le catalyseur. Parfois, on arrive à isoler ou à détecter analytiquement ces composés intermédiaires. Dans la majorité des cas, l'action du catalyseur accélère le processus du fait qu'il forme un produit intermédiaire en abaissant l'énergie d'activation par rapport à celle de la formation du complexe activé homogène non catalytique.

Soit une réaction biomoléculaire non catalytique qui suit le schéma suivant :

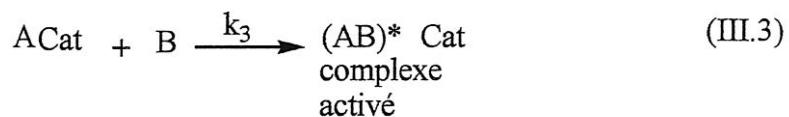


En présence d'un catalyseur (Cat), la réaction se déroulera en trois étapes :

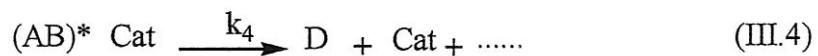
1° Formation de l'intermédiaire (ACat) par interaction réversible entre le catalyseur et une des espèces initiales :



2° Formation du complexe activé par interaction de l'intermédiaire (ACat) avec l'autre espèce initiale :



3° Formation des produits finis et régénération du catalyseur :



Où k_1 , k_2 , k_3 et k_4 sont les constantes de vitesse des réactions correspondantes.

L'abaissement de l'énergie d'activation lors du déroulement catalytique de la réaction est montré sur la figure III.1. On peut constater qu'en présence du catalyseur la réaction emprunte une autre voie, ce qui fait baisser l'énergie d'activation du processus d'une quantité ΔE .

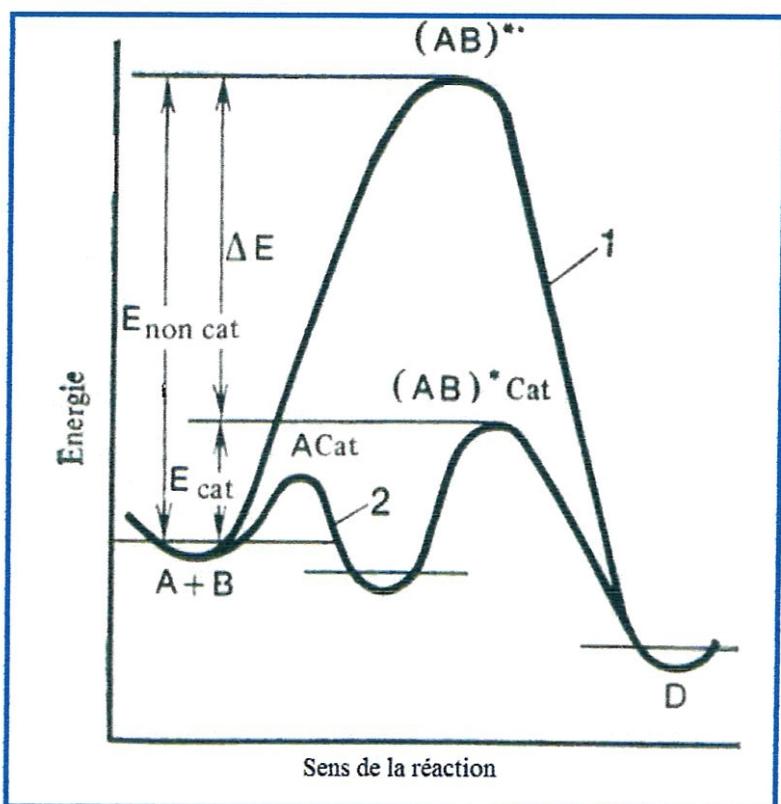


Figure III.1 Diminution de l'énergie d'activation dans une réaction catalytique :

1 — réaction non catalytique : 2 — réaction catalytique. [18]

La vitesse des réactions catalytiques homogènes subit l'influence de plusieurs facteurs: de l'activité catalytique, de la température, de la concentration du catalyseur et des réactifs, de l'intensité d'agitation... L'effet de la concentration des espèces réagissantes, de la température et de l'agitation sur la vitesse d'une réaction catalytique homogène est régi par les lois générales de la chimie. La vitesse de toute réaction catalytique dépend pour beaucoup de l'activité du catalyseur employé et de sa concentration. Quand la catalyse homogène est effectuée en solution, l'action catalytique peut être exercée par les ions hydrogène ou hydroxyle, les complexes de coordination, les ions des sels ou par les substances qui favorisent la formation de radicaux libres [19].

III.3.1.2 Catalyse acido-basique et catalyse d'oxydoréduction

La catalyse par les ions hydrogène ou hydroxyle est dite acidobasique. Ce type de catalyse est plus courant. Dans ce cas, un proton passe du catalyseur vers l'espèce réagissante (catalyse acide) ou de l'espèce réagissante vers le catalyseur (catalyse basique). Ensuite, le proton repasse dans le sens inverse, et le catalyseur retrouve son activité. On peut remarquer qu'en chimie organique en particulier, toute espèce nucléophile est une base au sens de Lewis, et toute espèce électrophile un acide de Lewis, ce qui étend encore

singulièrement le domaine de l'action catalytique acido-basique.

L'évolution au cours des années quarante à soixante s'est effectuée en fonction des événements exigeant l'étude et la définition des catalyseurs plus actifs et mieux adaptés à l'industrie. De ce point de vue, l'industrie pétrolière a beaucoup contribué au développement de nouveaux catalyseurs acides.

Lorsque l'interaction intermédiaire est liée à un transfert d'électron d'une espèce réagissante au catalyseur et du catalyseur à l'autre espèce réagissante, la catalyse est dite d'*oxydoréduction* ou *homolytique*. Dans cette catégorie, on trouve les réactions d'oxydation, d'hydrogénéation et de déshydrogénération en solution, accélérées par les ions des sels des métaux à degré d'oxydation variable et par certaines autres substances faciles à oxyder ou à réduire [22].

III.3.1.3 Cas particulier de la catalyse homogène : La catalyse de coordination

La catalyse de coordination comprend les réactions catalytiques mettant en oeuvre les complexes des métaux de transition solubles, susceptibles d'activer par coordination réactifs et substrats. Le terme catalyse de coordination est préféré au terme catalyse homogène, qui est également utilisé à propos de la catalyse par les acides et par les bases [23].

La coordination du réactif et du substrat autour du métal dans le complexe actif, suppose l'existence de sites vacants. Ceux-ci peuvent être créés par la dissociation d'un ou plusieurs ligands, qui doivent donc posséder les propriétés adéquates. Le métal joue un rôle de transmetteur de densité électronique par l'intermédiaire de ses orbitales (d) entre les divers ligands qui l'entourent. Outre le rôle de protection des sites de coordination potentiels, les ligands contribuent à maintenir le complexe sous une forme soluble, stabilisant le métal à une valence souvent faible et l'empêchant ainsi de passer à un état métallique insoluble. Les ligands influent également sur la réactivité du complexe et la sélectivité de la réaction catalytique par leurs propriétés de donneurs ou d'accepteurs d'électrons, par leur encombrement stérique, par leur pouvoir chélatant.

Une manifestation évidente de l'effet des ligands sur la sélectivité d'une réaction se trouve dans la *catalyse asymétrique*. La coordination dans un complexe de l'un des *énanthiomères* d'un ligand *chiral* entraîne la formation sélective de l'un des énanthiomères du produit de la réaction.

Dans les phénomènes naturels, les complexes catalyseurs assument les fonctions les plus importantes. La vitamine B₁₂ est un composé complexe du cobalt, responsable de la

maturation des hématies : les métalloporphyrines du fer sont des composants de l'hémoglobine, de la catalase et de la peroxydase. Il est donc compréhensible que l'étude des fonctions catalytiques des complexes métalliques présente un intérêt particulier. Une réaction catalytique utilisant un complexe métallique peut être décomposée en un certain nombre d'étapes élémentaires par exemple :

- ❖ l'activation par coordination du substrat et du réactif, simultanée ou successive ;
- ❖ la réaction entre espèces activées (substrat et réactif étant devenus des ligands) dans la sphère de coordination ;
- ❖ décoordination du ou des produit(s) de la réaction [24].

III.3.2 catalyse hétérogène

La *catalyse hétérogène* est plus fréquente dans l'industrie que la catalyse homogène. La grande majorité des procédés catalytiques hétérogènes qu'on utilise à l'échelle industrielle ont pour base des réactions entre corps gazeux en présence d'un catalyseur solide, bien qu'on rencontre également d'autres combinaisons de phases. Il existe plusieurs théories différentes pour expliquer le mécanisme de cette catalyse. Chacune de ces théories qui se complètent, et se développent les unes et les autres, explique l'effet accélérateur des catalyseurs solides. La plupart de ces théories attribuent un rôle important aux centres actifs : sites inhomogènes de la surface présentant une activité accrue. Selon toutes ces théories, il y a formation d'un composé intermédiaire du type adsorptionnel à la surface du catalyseur solide. La nature de ce composé peut être variée: un complexe activé ou un ensemble activé, une certaine structure géométrique (multiplet) ou un composé chimique fixant les électrons libres du catalyseur. Si le procédé relève du domaine cinétique, les propriétés de cet intermédiaire déterminent la direction, la vitesse de la transformation chimique, le degré d'activité du catalyseur et les autres caractéristiques catalytiques. La plupart des catalyseurs sont des corps solides poreux possédant une surface interne très importante. On peut représenter tout le processus catalytique sur un catalyseur solide poreux sous forme de cinq actes indépendants, en les disposant conventionnellement dans l'ordre suivant :

1° Diffusion des espèces réagissantes à partir du courant vers la surface du grain catalytique et à l'intérieur des pores du grain.

2° Adsorption activée (chimisorption) à la surface du catalyseur avec formation de composés superficiels intermédiaires « réactif-catalyseur ».

3° Réarrangement d'atomes conduisant à l'intermédiaire « produit-catalyseur ».

4° Désorption du produit de la surface du catalyseur.

5° Diffusion du produit à partir de la surface du catalyseur, d'abord à l'intérieur des pores, puis de la surface du grain vers le courant [19].

III.3.2.1. Propriétés des catalyseurs solides (masses de contact)

De nombreux métaux purs (ceux des 4^e, 5^e et 6^e périodes de transition) (Tableau III.1) ainsi que leurs différentes combinaisons sont utilisables en qualité de catalyseurs solides.

	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB
4 ^e période	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
5 ^e	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
6 ^e	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Tableau III.1 Principaux métaux catalyseurs dans la classification périodique des éléments [25].

Il faut que les catalyseurs satisfassent à plusieurs exigences technologiques. Ils doivent être actifs vis-à-vis de la réaction concernée, ils résistent au maximum à l'action des poisons catalytiques, soient peu coûteux, présentent une bonne résistance mécanique et thermique, possèdent une conductibilité thermique déterminée,... Les catalyseurs employés par l'industrie sont rarement des corps individuels ; il s'agit le plus souvent des mélanges complexes dits *masses de contact*.

Une masse de contact est constituée de trois parties principales : le catalyseur proprement dit, les promoteurs et les supports. *Les promoteurs (activateurs)* sont les substances qui exaltent l'activité catalytique. Les promoteurs peuvent ne pas posséder des propriétés catalytiques par eux-mêmes. Les mécanismes d'action des promoteurs sont divers. On pense qu'une des causes de l'activation du catalyseur est la formation des composés chimiques par le catalyseur avec le promoteur, des composés qui possèdent une activité catalytique accrue. Parfois, ces composés incluent les réactifs ou les produits de la réaction. Les promoteurs peuvent former, avec le catalyseur, des solutions solides dont la structure électronique conditionne leur aptitude marquée à l'échange des protons ou des électrons. Dans d'autres mélanges, le promoteur augmente la surface de la substance catalytique active ou améliore la résistance thermique du catalyseur. Parfois le promoteur

rend le catalyseur beaucoup plus résistant aux poisons.

On appelle *supports (porteurs)* les corps poreux thermiquement stables sur lesquels le catalyseur est porté par tel ou tel procédé. On utilise les supports dans des buts aussi bien techniques qu'économiques. Premièrement, cela permet de créer une masse de contact poreuse avec une surface active interne très étendue, mécaniquement et thermiquement résistante. Deuxièmement, on économise un catalyseur cher [platine, nickel, oxyde de vanadium (V)]. Parfois les supports servent également de promoteurs. Les supports types sont le silicagel, le silicate d'aluminium, l'amiante, la ponce, la diatomite, le charbon, le kaolin et certains sels.

L'activité catalytique dépend non seulement de la composition chimique du catalyseur, mais aussi de ses caractéristiques physiques : la taille des grains, la porosité, la taille des pores et la nature de leur surface. L'activité du catalyseur est aussi fonction du procédé de sa préparation. Les principales méthodes de préparation des catalyseurs actifs sont : le dépôt des métaux sous forme d'hydroxydes ou de carbonates sur le support, suivi d'un traitement thermique, ou d'une imprégnation des supports poreux préalablement préparés avec une solution renfermant de la substance catalytique active.

La vitesse de tout processus catalytique hétérogène est fonction de la surface du catalyseur. L'aire spécifique (surface de l'unité de masse ou de volume du catalyseur) est une des principales caractéristiques des masses de contact. Pour la plupart des catalyseurs industriels, l'aire spécifique est comprise entre quelques dizaines et plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Pour assurer une aire spécifique aussi importante, il faut que les masses de contact soient des matériaux très poreux. On donne aux masses de contact la forme de billes, de tablettes, de grains, d'anneaux, de petits cylindres. Dans certains cas, le catalyseur est préparé sous forme d'une toile très fine en alliages de différents métaux (telle la toile au platine-rhodium-palladium pour l'oxydation de l'ammoniac) [26].

III.4 Caractéristiques de la catalyse (homogène et hétérogène)

L'effet accélérateur des catalyseurs diffère de celui des autres facteurs : de la température, de la pression et de la concentration des réactifs. Un catalyseur possède les caractéristiques suivantes :

III.4.1 -activité

L'activité du catalyseur mesure son effet accélérateur sur une réaction donnée. On exprime l'activité d'un catalyseur soit en termes d'énergie d'activation, soit par la différence

de vitesse des réactions catalytiques et non catalytiques, soit encore à l'aide du rendement en produit intéressant de la réaction principale pour des paramètres déterminés du régime technologique. Plus un catalyseur est actif, plus basse est la température à laquelle on peut opérer le procédé. La température minimale du mélange réactionnel à laquelle le processus commence à se dérouler à une vitesse suffisante pour la fabrication, est dite température *d'amorçage*.

Du point de vue pratique, les procédés les plus favorables sont ceux qui se déroulent à une température d'amorçage la plus basse. Cette dernière dépend principalement de l'activité du catalyseur et de la composition du mélange réactionnel. En règle générale, tous les catalyseurs sont actifs dans un certain intervalle de températures. La limite inférieure est la température d'amorçage. La limite supérieure est fonction de la stabilité thermique du catalyseur, des substances initiales et des produits de la réaction. De nombreux catalyseurs ont un intervalle de travail très petit : quelques dizaines de degrés seulement. En utilisant ces catalyseurs, il faut être très attentif. Dans ce cas, on abaisse la température d'amorçage même de quelques degrés, il y aura un effet bénéfique sur le procédé.

III.4.2 -Sélectivité

Certains catalyseurs présentent une action sélective. Ils n'accélèrent parmi plusieurs réactions thermodynamiquement possibles, qu'une seule réaction qui intéresse le producteur. La réaction catalysée se déroule alors à une température plus basse, ce qui exclut les autres réactions possibles.

La sélectivité de l'action catalytique a rendu possible la fabrication du caoutchouc synthétique, à partir de l'alcool éthylique et du butadiène.

III.4.3 -Empoisonnement

Une caractéristique importante des catalyseurs est leur *empoisonnement*, c'est-à-dire la perte partielle ou totale de l'activité sous l'action des impuretés étrangères présentes dans le mélange réactionnel, dites *poisons catalytiques*. Des substances très diverses peuvent être des poisons catalytiques, suivant la nature du catalyseur et le type de la réaction. Les poisons les plus caractéristiques sont les combinaisons sulfurées où le soufre possède des paires d'électrons non partagées (H_2S , CS_2 , thiophène, mercaptans), l'acide cyanhydrique (HCN), l'oxyde de carbone, les sels du mercure, les composés du phosphore, de l'arsenic, du plomb.

Le catalyseur est empoisonné par sorption du poison à sa surface. La sorption pouvant être réversible ou irréversible, l'empoisonnement d'un catalyseur est également *réversible* ou *irréversible*. Quand l'empoisonnement est réversible, le catalyseur ne perd son activité que tant qu'il demeure en contact avec le poison. Un catalyseur empoisonné de façon irréversible perd définitivement son activité, car le poison entre en interaction avec la masse de contact, pour former des composés stables dépourvus d'effet catalytique. Un tel catalyseur est à remplacer ou à régénérer.

III.4.4 -Autocatalyse

Il existe des réactions chimiques où la catalyse est assurée par les produits de la réaction, elles sont dites *autocatalytiques*. Au cours de la catalyse ordinaire, le rendement augmente en fonction du temps alors que pour l'autocatalyse la réaction est d'abord lente, puis plus rapide du fait de l'accumulation de produit servant de catalyseur, et enfin de nouveau plus lente au voisinage de l'équilibre. Parmi les processus autocatalytiques on trouve les réactions en chaîne où les radicaux libres jouent le rôle de catalyseurs [19].

III.5 catalyse d'une réaction réversible

Les catalyseurs ne déplacent pas l'équilibre du système, car la vitesse des réactions directe et inverse augmente dans une même mesure. Comme les deux réactions s'accélèrent, l'équilibre s'installe seulement beaucoup plus vite.

Considérons la transformation chimique réversible du système *A* en système *B*



Nous supposons que l'équilibre correspondant aux contraintes extérieures soit atteint. La composition du système en équilibre est entièrement définie par la loi d'action de masse qui conduit à :

$$\Delta G^\circ = - RT \log K_{\text{eq}} \quad (\text{III.6})$$

Avec :

R: constante des gaz parfaits,

K_{eq}: constante d'équilibre.

T: température en Kelvin

ΔG° : différence des enthalpies libres standard de formation des corps constituants les systèmes *A* et *B*.

Nous ajoutons un catalyseur au système. L'équilibre sera beaucoup plus vite atteint. Le catalyseur (cat) se retrouve inchangé, *par définition*, dans *A* et dans *B*. Les deux termes correspondant dans le calcul du ΔG° s'annulent. Le catalyseur ne peut en aucun cas modifier le ΔG° ; on peut donc écrire:

❖ un catalyseur ne peut déplacer l'équilibre final atteint par la transformation chimique. En particulier, si ΔG° est fortement positif, la réaction devient thermodynamiquement impossible, et aucun catalyseur ne permettra de transformer *A* en *B*. Cette remarque permet, en particulier, d'éliminer les cas de fausse catalyse, dans lesquels le catalyseur est en fait un réactif.

Nous considérons maintenant l'équilibre chimique:



du point de vue cinétique, il correspond à l'égalité des vitesses des deux réactions inverses (indice 1 : de gauche à droite, indice 2 : de droite à gauche).

$$V_1 = V_2 \quad (\text{III.7})$$

L'adjonction d'un catalyseur au système permet d'atteindre l'équilibre beaucoup plus rapidement à partir de *A*, donc V_1 prend une valeur plus grande V'_1 . L'équilibre ne peut être déplacé, car V_2 doit donc également prendre une valeur plus élevée V'_2 pour que la nouvelle condition d'équilibre soit réalisée.

$$V'_1 = V'_2 \quad (\text{III.8})$$

$$V'_1 / V_1 = V'_2 / V_2 \quad (\text{III.9})$$

Le catalyseur accélère nécessairement les vitesses des deux réactions inverses qui sont, à l'équilibre, multipliées par un même facteur; on peut donc écrire:

❖ le catalyseur d'une réaction est nécessairement un catalyseur de la réaction inverse.

Cette conclusion a des conséquences pratiques évidentes, notamment pour la recherche des catalyseurs. Ainsi, d'une façon générale, tout catalyseur d'hydrogénéation est un catalyseur de déshydrogénération, tout catalyseur d'estérification est un catalyseur d'hydrolyse.

On peut dériver aussi du rapprochement des conditions thermodynamique et cinétique d'équilibre une corrélation, entre les expressions cinétiques des vitesses V_1 et V_2 en fonction des concentrations, valable quelle que soit la complexité de ces fonctions qui dépendent évidemment de la nature du catalyseur [27].

III.6 Applications pratiques des catalyseurs

On emploie un catalyseur dans le but d'augmenter la vitesse (productivité) ou le rendement d'une transformation chimique : cela explique la grande importance industrielle de la catalyse.

Si la transformation est exothermique, elle ne sera totale que dans un domaine de températures assez basses dans lequel la vitesse de réaction homogène sera fréquemment très faible. L'emploi d'un catalyseur est alors pratiquement indispensable.

Si la transformation est endothermique, elle sera totale dans un domaine de températures élevées où la vitesse de réaction homogène pourra être notable. L'emploi du catalyseur reste néanmoins souhaitable dans de nombreux cas pour améliorer la sélectivité (rendement) [24].

Une des fabrications industrielles où les catalyseurs jouent un rôle prépondérant est sans contestation la fabrication de l'acide sulfurique. Pendant longtemps on utilisait pour provoquer l'oxydation de l'anhydride sulfureux un catalyseur en platine, dont le mécanisme d'action est probablement basé sur la formation à sa surface d'oxydes de platine instables tels que PtO et PtO_2 qui oxydent le gaz sulfureux et qui se régénèrent en présence de l'oxygène atmosphérique.

Le coût élevé de ce catalyseur et sa grande sensibilité aux poisons, rend la recherche de nouveaux catalyseurs exempts de ces inconvénients, fort actuelle. Des nouveaux catalyseurs à base de zéolithe d'aluminium ont été proposés. On les obtient par réaction entre une solution acide de chlorure d'aluminium et de baryum avec une solution alcaline de vanadate et de silicate de calcium [22].

Le Tableau III.2 donne quelques exemples de procédés industriels actuels utilisant la catalyse dans les domaines de la chimie minérale [25], du raffinage du pétrole, et de la synthèse organique.

Produit fabriqué	Réaction chimique	Catalyseur	Inventeur
Acide sulfurique	$\text{SO}_2 + 0.5 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$	Pt puis V-O	BASF (1900-1920)
Soufre	$\text{H}_2\text{S} + 0.5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	Fe-O	Chance-Clauss (1885)
Chlore	$2 \text{ HCl} + 0.5 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Cu-Cl	Deacon (1868)
Ammoniaque	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$	Fe	Haber-Bosch (1913)
Acide nitrique	$\text{NH}_3 + 2.5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{NO} + 1.5 \text{ H}_2\text{O}$	Pt-Rh	Ostwald (1903)
Hydrogène	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$	Fe-Cr-O	BASF (vers 1900)
Acide cyanhydrique	$\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + 1.5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{HCN} + 3 \text{ H}_2\text{O}$	Pt-Rh	Andrussov (1927)
Méthanol	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	Zn-Gr-O	Pier (1923)
Formaldéhyde	$\text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Ag ou Fe-Mo-O	Le blanc (1911) Adkins (1931)
Hydrocarbures	$n \text{CO} + 2n \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n \text{ H}_2\text{O}$		Fischer-Tropsch (1932)
Anhydride phthalique	$\text{C}_{10}\text{H}_8 + 4.5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3 + 2 \text{ CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		Gibbs (1919)
Anhydride maléique	$\text{C}_6\text{H}_6 + 4.5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		Weiss-Downs (1920)
Acroléine	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$		Adams (1948); Sohio (1969)
Essence (carburant)	Craquage de gasoil Polymérisation d'oléfines légères Alkylation des paraffines légères Reformage des essences naturelles	Co ou Fe V-O Cu-O ou Bi-Mo-O	Houdry (1930) Ipatieff (1935) Ipatieff (1935) Haensel (1950)
Hydrocarbures purifiés	Hydrodésulfuration $\text{C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2$ $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{10}$ Hydrogénéation des huiles naturelles.	Si-Al-O P-Si-O H_2SO_4 Pt-Al-O	(vers 1935) (vers 1943) BASF (1932) Leprince (1901)

Tableau III.2 Quelques procédés catalytiques industriels les plus connus [25].

Chapitre.IV

Etude de la réaction d'estérification

IV.1 Introduction

Les esters sont des composés dérivant formellement d'un *oxo-acide* et d'un *alcool*, *phénol*, *hétéroarénol* ou *énol* par condensation, avec perte d'eau. Les esters sont fabriqués en grand nombre par l'industrie chimique, et parfois avec des tonnages importants. C'est le cas notamment de l'acétate de vinyle, du méthacrylate de méthyle, du phtalate d'octyle et du butylacrylate. De nombreux esters sont utilisés comme des produits finis pour des applications comme des solvants, des plastifiants, des parfums ou des intermédiaires réactionnels. Ce sont aussi des précurseurs pour des matières plastiques de grande diffusion. Le marché des polyesters techniques représente actuellement environ quatre cent cinquante kilo tonne par année au niveau mondial.

On va présenter les principales possibilités réactionnelles d'obtention des esters et leur mise en œuvre industrielle [28].

IV.2 Définitions

IV.2.1 Esters, estérification

Les esters sont des composés qui par hydrolyse, conduisent à la formation des alcools ou des phénols et des acides suivant la réaction :

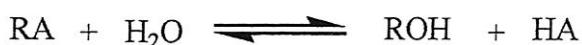


Schéma IV.1

RA : ester (R = groupe aryle ou alkyle), ROH : alcool, phénol, HA acide organique.

La réaction inverse appelée *estérification* est la méthode usuelle de la préparation des esters [29] à partir des acides carboxyliques et des alcools.

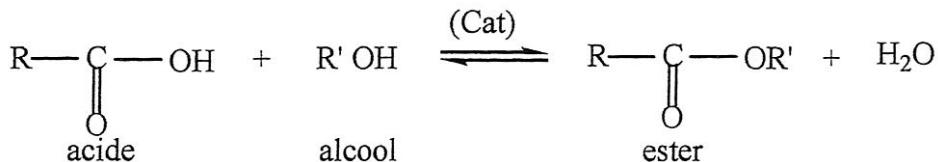


Schéma IV.2

En milieu alcalin, l'hydrolyse d'un ester prend le nom de saponification. Cette

réaction appliquée aux esters qui sont les corps gras, sert à la fabrication des savons, la réaction est alors totale.



Schéma IV.3

VI.2.1.1 Estérification inter et intramoléculaire: (lactides, lactones)

Les acides alcools peuvent donner lieu :

- ❖ à une estérification réciproque (*intermoléculaire*) de deux molécules d'acide α -alcools avec formation d'esters cycliques tels que les lactides (nom générique utilisé même si l'acide α -alcool n'est pas l'acide lactique ($\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$). Cette réaction facile implique l'impossibilité de conserver un acide α -alcool, si ce n'est sous forme de l'un de ses sels [30].

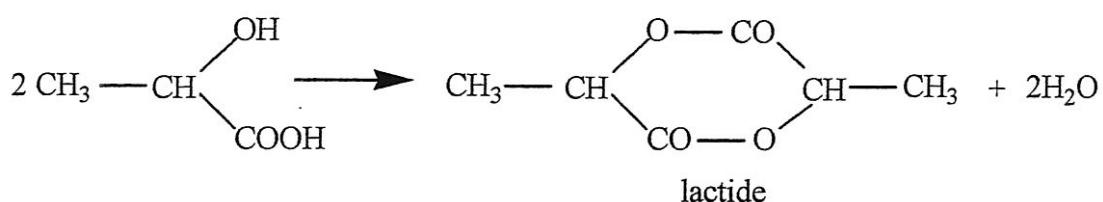


Schéma IV.4

- ❖ à une estérification *intramoléculaire* dans le cas d'acides alcools γ ou δ conduisant à une γ ou δ -lactone.

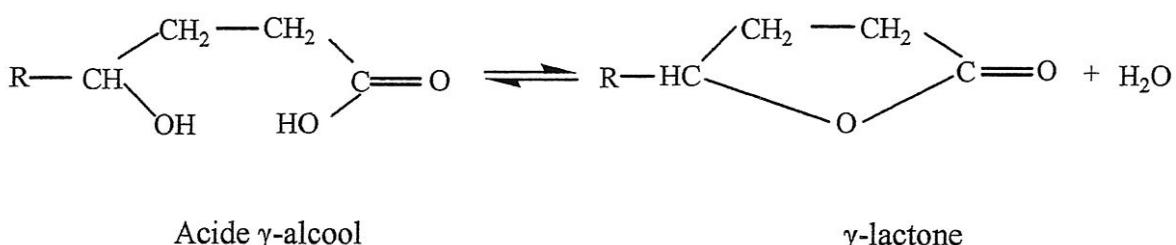


Schéma IV.5

Un acide γ (δ) alcool de ce type est constamment en équilibre avec la lactone correspondante. Les acides β alcools conduisent à un cycle à quatre atomes peu stables et donc ne forment pas de lactones. Les lactones macro cycliques comportant un cycle de douze chaînons ou plus sont appelées des macrolides.

IV.2.1.2 Transestérification

Trois voies de transestérification sont connues : l'échange ester-alcool, l'échange ester-acide et l'échange ester-ester [31].

a) Échange ester-alcool ou alcoolyse

Il s'agit de la réaction entre un ester et un alcool conduisant à un autre ester :

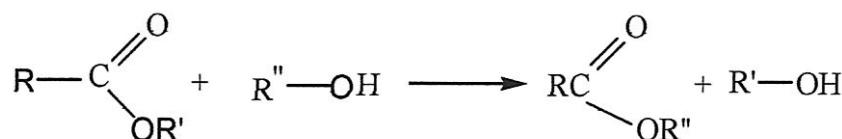


Schéma IV.6

De nombreux exemples peuvent être cités :

- ❖ l'obtention du polyéthylène téréphthalate (PET) par réaction de l'éthylène glycol (EG) avec le téréphthalate de diméthyle (DMT).
- ❖ La méthanolysé des corps gras, les huiles et les graisses qui sont des esters d'acides gras et de glycérol, conduit aux esters méthyliques qui s'imposent peu à peu comme grands intermédiaires oléochimiques.

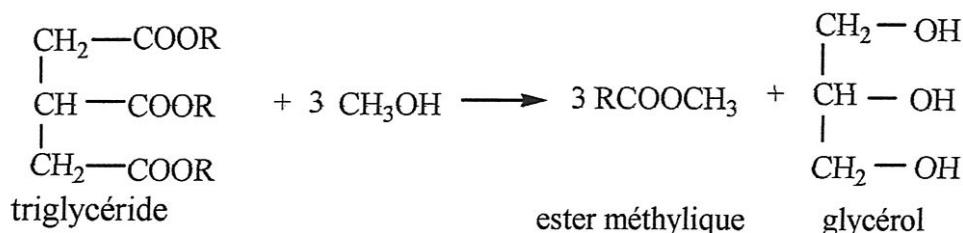


Schéma IV.7

- ❖ Dans le cas des lactones, le traitement par les alcools donne un ester linéaire hydroxylé :

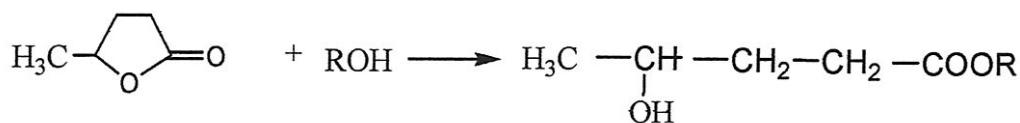


Schéma IV.8

b) *Echange ester-acide ou acidolyse*

La réaction générale est la suivante :

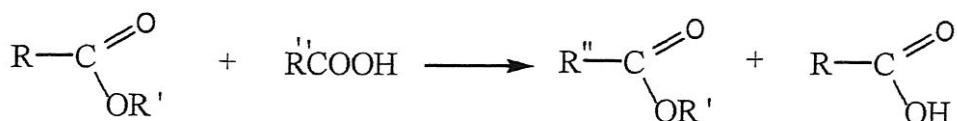


Schéma IV.9

On trouve un exemple d'acidolyse dans l'obtention du poly butyrate de vinyle à partir de poly acétate de vinyle et d'acide butyrique [28].

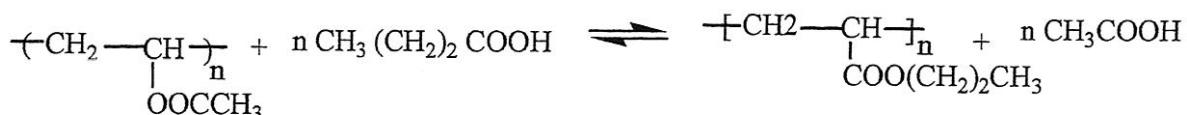


Schéma IV.10

c) *Echange ester-ester*

la réaction générale est schématisée ci-dessous.



Schéma IV.11

On peut également observer des transestérifications intramoléculaires :

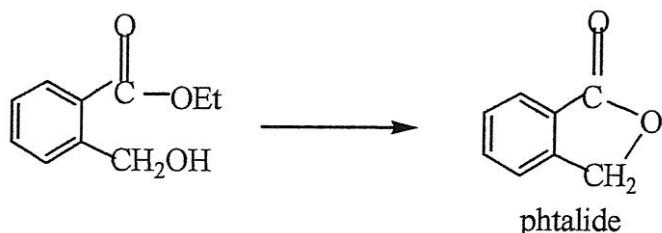


Schéma IV.12

IV.2.1.3 Esters minéraux

Bien que le terme ester désigne en principe uniquement le produit de la réaction entre un alcool et un acide organique, on appelle esters minéraux les composés résultant de la réaction entre un alcool et un acide minéral.

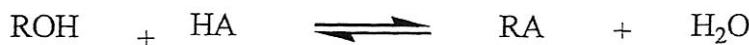


Schéma IV.13

HA = acide minéral

➤ Avec l'acide nitrique :

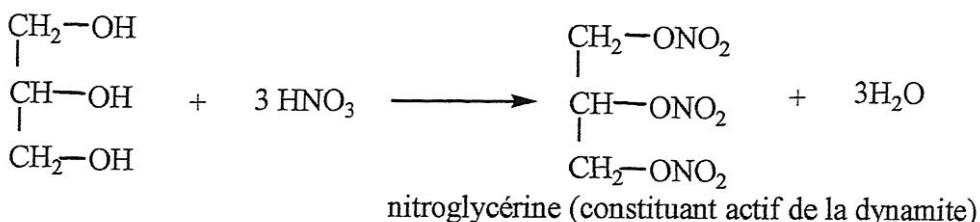


Schéma IV.14

➤ Avec l'acide orthophosphorique et orthophosphoreux :

Les phosphates et les phosphites de trialkyle sont obtenus à partir des chlorures d'acides en présence d'une amine [32].

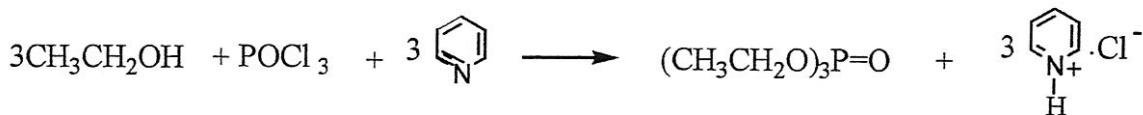


Schéma IV.15

On forme également des esters phosphoniques à partir des phosphites par action d'un halogénure d'alkyle (réaction d'Arbusov).

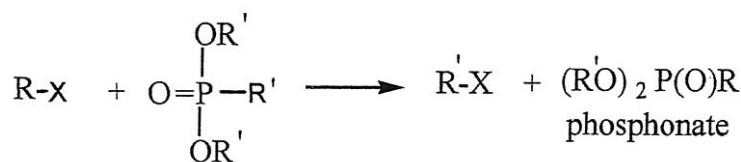


Schéma IV.16

Les phosphates sont utilisés comme plastifiants primaires et les phosphites comme antioxydants secondaires (ou cosynergistes).

Le phosphate de tricrésyle (TCP) commercial obtenu à partir d'un mélange bon marché de crésols isomères est un plastifiant. Le triphényl phosphite est un stabilisant et un

antioxydant.

IV.3 Mise en œuvre industrielle :

IV.3.1 Réactions des acides organiques avec les alcools



Schéma IV.17

La réaction d'estérification conduit à un état d'équilibre où les concentrations des quatre espèces ne varient plus. La quantité d'ester formée à l'équilibre dépend essentiellement de la classe de l'alcool. Il faut noter que la réaction d'estérification est généralement lente, et dans certains cas [29] l'état d'équilibre n'est atteint qu'au bout de plusieurs jours à la température ordinaire.

IV.3.2 Estérification d'autres composés

a) Chlorure d'acide + alcool:

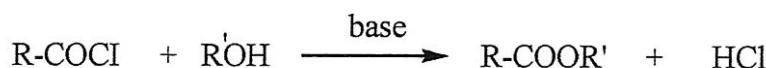


Schéma IV.18

La réaction est le plus souvent effectuée dans la pyridine qui donne un sel avec HCl de façon à éviter l'acidification du milieu réactionnel [28]. Ainsi, la synthèse de ces esters passant par l'intermédiaire d'un chlorure d'acide, présente deux avantages très importants en synthèse asymétrique : elle n'affecte pas le centre chiral et s'effectue quantitativement.

b) Anhydride d'acide + alcool

La réaction est mise en œuvre avec les analogues de l'anhydride acétique qui sont assez bon marché. Cette technique permet une préparation quantitative des esters à partir des différents alcools (primaires, secondaires, tertiaires ou aromatiques) qui ne peuvent être réalisés selon l'estérification classique de FISCHER.

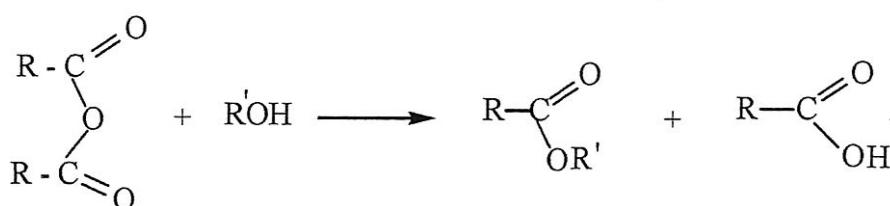


Schéma IV.19

La littérature rapporte plusieurs autres méthodes de préparation des esters, parmi lesquelles on peut citer : l'utilisation des cétènes, la transposition de BAEYER-VILLIGER, l'addition des acides carboxyliques sur les alcènes, la réaction oxo, la réaction d'un acide avec le diazométhane [33] et la transéstérification évoquée précédemment. Cette dernière technique est une méthode douce pour la préparation des esters, elle est catalysée par un acide ou par une base selon le schéma suivant :

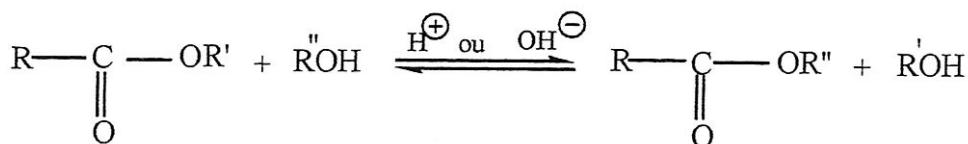


Schéma IV.20

Ce procédé est utilisé pour préparer un certain nombre d'esters ayant des points d'ébullition élevés à partir d'un ester possédant un point d'ébullition faible, en distillant rapidement le nouveau alcool au fur et à mesure de sa formation. Le catalyseur exceptionnellement efficace pour cette réaction est Le titanate d'alkyles (R_0Ti_4).

IV.4 Aspects cinétiques et thermodynamiques des réactions d'estérification

IV.4.1 Aspects thermodynamiques

La réaction d'estérification/hydrolyse à une grande importance historique puisqu'elle a été le premier équilibre chimique à être étudié, de façon approfondie. L'estérification des acides carboxyliques est une réaction réversible et lente, et elle est catalysée par les acides [7, 10].

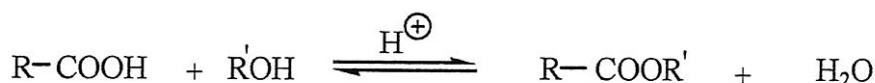


Schéma IV.21

A l'équilibre, la composition du mélange est définie par la constante d'équilibre :

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{RCOOR}']_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}}{[\text{RCOOH}]_{\text{eq}} [\text{ROH}]_{\text{eq}}}$$

Pour un mélange équimolaire d'acide et d'alcool, la limite d'estérification, c'est-à-dire la proportion d'ester formé dépend surtout de la classe de l'alcool, elle est d'environ :

- ❖ 0,67 mole avec un alcool primaire.
- ❖ 0,60 mole avec un alcool secondaire.
- ❖ 0,05 mole avec un alcool tertiaire.

Il faut remarquer qu'une modification de température ne déplace pas l'équilibre car la réaction est pratiquement athermique ($\Delta H = 0$). Pour déplacer l'équilibre vers la droite, on peut :

- ❖ ajouter un excès de réactif acide ou alcool (le moins coûteux).
- ❖ éliminer l'ester par distillation quand il est très volatil (acétate de méthyle par exemple)
- ❖ éliminer l'eau soit par distillation azéotropique avec l'alcool ou un autre liquide (toluène par exemple), soit à l'aide d'un agent déshydratant (alumine) ou des tamis moléculaires.

IV.4.2 Aspects cinétiques

La vitesse de la réaction d'estérification des acides carboxyliques va dépendre :

- de la classe de l'alcool qui est en relation avec l'encombrement stérique. La vitesse de la réaction diminue des alcools primaires aux secondaires puis aux tertiaires. Ces derniers se déshydratent facilement en milieu acide.
- de la température. L'élévation de la température permet d'atteindre l'état d'équilibre plus rapidement ; mais les proportions ne sont pas modifiées. La pression est sans effet parce que la réaction ne s'accompagne pas d'une variation de volume significative.
- de la catalyse acide. L'estérification est une réaction lente que l'on peut accélérer par des catalyseurs acides tels que : H_2SO_4 , H_3PO_4 , ...

L'étude de la catalyse a montré que la quantité du catalyseur est de l'ordre de 5 à 10% par rapport à la quantité d'alcool.

Plusieurs mécanismes sont possibles. Le plus courant pour les alcools primaires et secondaires est le mécanisme tétraédrique. C'est une addition nucléophile suivie d'une élimination.

➤ Sans catalyse acide

L'étape cinétique limitante correspond à l'attaque nucléophile de $R'OH$ sur le carbone du carbonyle qui est lente [22]. Ce carbone est peu électrophile (Schéma VI.23).

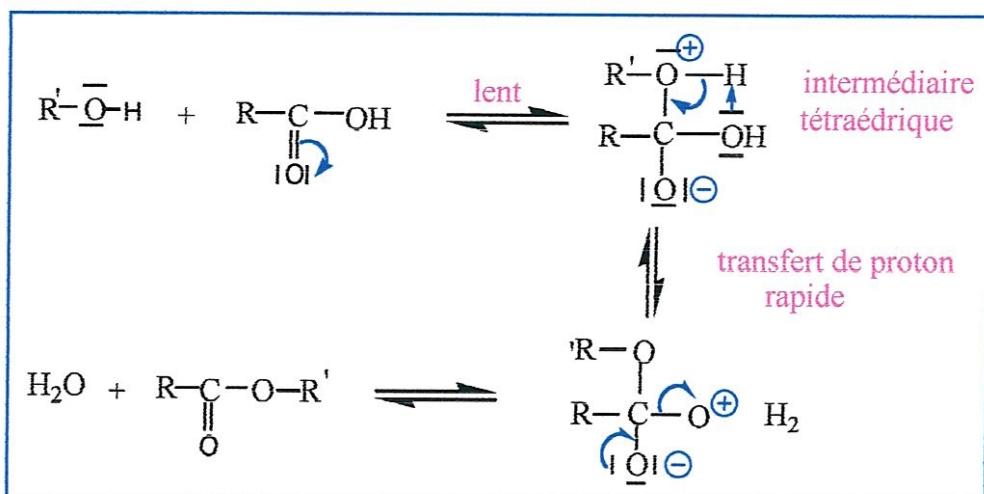


Schéma IV.22

➤ Avec catalyse acide

L'attaque nucléophile de $\text{R}'\text{OH}$ sur le carbone du carbonyle est rapide [34], (Schéma VI.24).

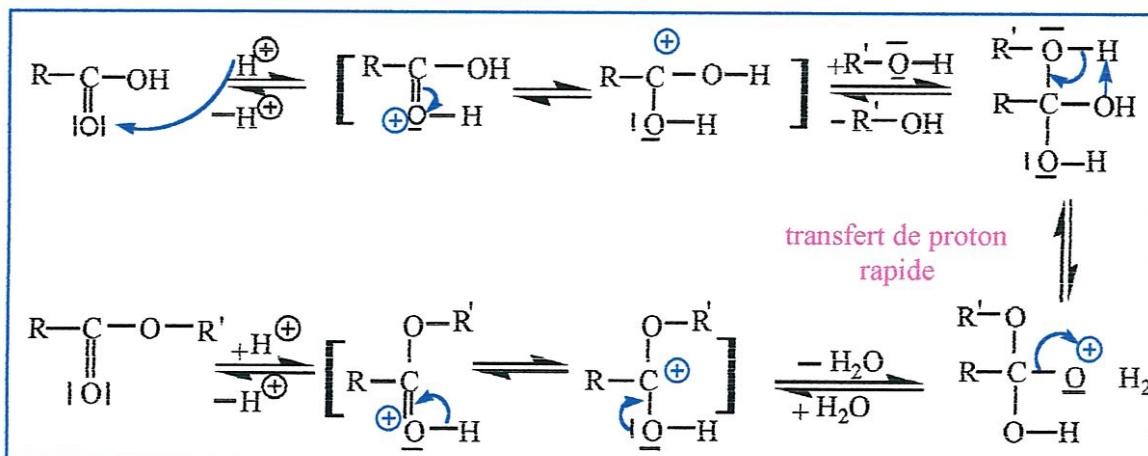


Schéma IV.23

Plusieurs mécanismes d'estérification des acides carboxyliques par les alcools [Winmar [35] ; Fischer [33]] sont proposés. Le mécanisme le plus important correspond à l'action instantanée du proton H^+ provenant de l'acide minéral sur l'acide carboxylique, et donne naissance à un ion carbonium. Ensuite un équilibre tautomère se forme. L'alcool attaque facilement le carbocation formé, pour conduire à un complexe instable qui libère une molécule d'eau et un proton pour donner un ester. Toutes les étapes étant réversibles, ce mécanisme est aussi celui de l'hydrolyse de l'ester. Compte tenu des étapes limitantes (mécanismes et équilibres), il est souvent intéressant d'utiliser à la place de l'acide un de

ses dérivés (chlorure ou anhydride). Dans les deux cas la réaction a lieu suivant un mécanisme tétraédrique, elle est plus rapide et totale.

➤ Utilisation d'autres catalyseurs

Pour éviter les réactions secondaires (déshydratation des alcools, réactions de dégradation...) qui sont favorisées par la catalyse acide, et pour produire des esters de haute pureté, on utilise maintenant comme catalyseurs d'estérification des composés métalliques [28]. Les plus utilisés sont les alcoolates et les oxalates d'aluminium et de certains métaux de transition tels que : titane, zinc, cadmium, antimoine, étain... Ce phénomène désigné par catalyse amphotère ou catalyse par coordination dépend de l'aptitude coordinante du métal vis-à-vis du groupe carbonyle C=O. Les procédés sont conduits en phase liquide, la réaction a lieu à 200°C ou plus et sous pression si nécessaire. C'est le type des catalyseurs que nous avons adopté dans notre étude.

IV.5 Principaux esters et polyesters d'intérêt industriel

IV.5.1 Esters monomères

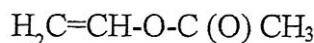
Les esters sont fabriqués en très grand nombre par l'industrie chimique en raison de leurs diverses utilisations comme solvants, plastifiants, parfums, intermédiaires réactionnels et il n'est pas question de les recenser ici de façon exhaustive. Nous nous limiterons à quelques exemples majeurs d'esters aliphatiques saturés et insaturés, d'esters aromatiques et d'esters cycliques.

IV.5.1.1 Esters aliphatiques saturés

Parmi les esters courants, on cite quelques uns. Le formiate de méthyle conduit au formamide, au méthylformamide ou au diméthylformamide. L'acétate de méthyle est devenu le produit de départ d'une nouvelle synthèse de l'acétate de vinyle par hydroformylation, le solvant organique commun utilisé dans l'industrie des peintures. L'acétate de butyle secondaire dont l'oxydation par l'oxygène constitue la deuxième étape de la fabrication de l'acide acétique à partir des butènes. Les esters d'acides dicarboxyliques connus aussi sous le nom de dibasic esters ou (DBE) comme les dioctyle adipates (DOA) et les dibutyle adipates (DBA) sont employés comme agents plastifiants. L'acétate d'iso-amyle, le butyrate d'éthyle, le valérate d'amyle sont des esters aromates utilisés en parfumerie et dans l'industrie alimentaire.

IV.5.1.2 Esters aliphatiques insaturés

- *Acétate de vinyle:*



Il est classé au rang quarante et un aux TOP des cinquante produits chimiques fabriqués aux Etats-Unis [36]. C'est un des monomères les plus utilisés conduisant aux polymères vinyliques. Nous rappelons que le procédé Wacker, développé au début des années trente, utilisant la réaction de l'acide acétique avec l'acétylène (schéma IV.25) est abandonné aux États-Unis depuis 1980, mais il est encore utilisé en Europe et au Japon.

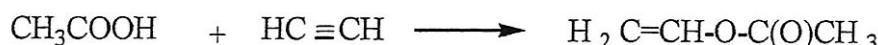


Schéma IV.24

C'est maintenant le procédé par acétoxylation de l'éthylène en phase gazeuse qui est mis en oeuvre suivant la réaction principale suivante :

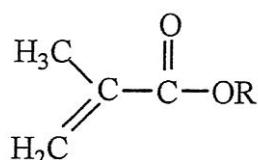


Schéma IV.25

- *Esters de l'acide acrylique :*



L'acide acrylique et certain de ses dérivés est très important industriellement. Les quatre esters majeurs sont l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate d'éthyl 2-hexyle et l'acrylate de n-butyle. Le monomère acrylique est le plus vendu. Ce dernier entre dans la fabrication des dispersions acryliques destinées à l'industrie des peintures, des adhésifs, des textiles et du papier.



Méthacrylates

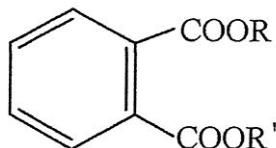
Figure IV.1

La majeure partie de la production de méthacrylate de méthyle (MMA) est utilisée

pour l'obtention du poly méthacrylate de méthyle (PMMA). Ce polymère est d'une très grande transparence et d'une stabilité aux rayonnements UV. Il est commercialisé sous les noms de Plexiglas® (Etats-Unis) et d'Altuglas® (France). Une partie du MMA permet l'obtention d'autres monomères méthacryliques par transestérification avec les alcools appropriés [37].

IV.5.1.3 Esters aromatiques

**Esters de l'acide phtalique:*



Phtalates

Figure IV.2

Généralement obtenus à partir de l'anhydride phtalique, ils se répartissent en trois catégories :

- les esters monomères de l'acide phtalique formés avec les alcools allant de C₄ à C₁₀, sont des plastifiants et l'un des plus représentatifs est le dioctyl phtalate (DOP) dérivant du 2-éthylhexanol ;
- les polyesters insaturés et les résines alkydes sont appelées aussi glyptals (glycérine + acide phtalique). Le téraphthalate de méthyle est représenté par la formule suivante.

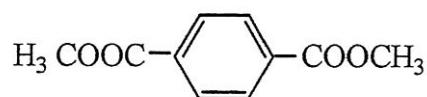


Figure IV.3

L'acide téraphthalique et le diméthyltéraphthalate (DMT), sont les produits de départ de l'obtention du polyéthylène téraphthalate (PET) et du poly butylène téraphthalate (PBT). Pendant de nombreuses années, les polyesters ont été fabriqués par transestérification à partir du DMT avec l'éthylène glycol ou le butane 1,4-diol. La purification du DMT par distillation ne pose pas de problème et son hydrolyse conduit alors à un acide téraphthalique très pur [28].

-Les esters d'acides benzoïques et d'acide salicylique sont utilisés en industrie alimentaire et dans le domaine pharmaceutique.

IV.5.1.4 Esters cycliques

* *ε-Caprolactone*

Un des esters cycliques est le *ε*-Caprolactone dont la formule est représentée dans la figure suivante.

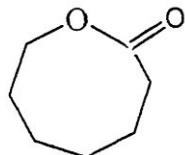


Figure IV.4

Cette lactone peut conduire soit à des polyesters

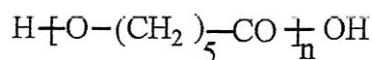


Figure IV.5

Soit au caprolactame en présence de l'ammoniac [38]. Le caprolactame est le monomère du nylon.

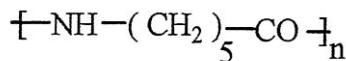


Figure IV.6

* *Carbonate d'éthylène*

Cet intermédiaire obtenu par carbonatation de l'oxyde d'éthylène peut constituer une voie d'accès à l'éthylène glycol.

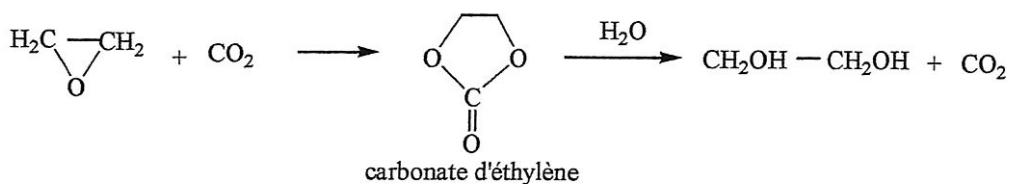


Schéma IV.26

Cette voie offre des rendements très élevés par rapport à celle employant l'hydratation de l'oxyde d'éthylène.

IV.5.2 Esters polymères

Nous ne citerons ici que les principaux polyesters des deux grandes classes de

polymères qui sont les thermoplastiques et les thermodurcissables.

IV.5.2.1 Polyesters thermoplastiques

Les polyesters saturés obtenus par polycondensation soit du diméthyltéraphthalate (DMT), soit de l'acide téraphthalique (TPA) avec l'éthylène glycol (résine PET) et avec d'autres glycols dont le 1,4-butanediol (résines PBT), sont des polymères techniques de grande diffusion. Les principaux débouchés sont les fibres et les films polyesters ainsi que le conditionnement des liquides alimentaires. Les capacités mondiales de production en 1995 sont de 5,25 MT à partir du (DMT) et de 8,2 MT à partir de TPA. On peut également citer comme thermoplastiques d'importance industrielle des polymères tels que : poly acétate de vinyle (PVAC) poly butyrate de vinyle (PVB), poly méthacrylate de méthyle (PMMA) acétate de cellulose (CA), propionate de cellulose (CP), acéto-butyrate de cellulose (CAB), ou des copolymères comme l'EVA (éthylène-acétate de vinyle) [28,39].

IV.5.2.2 Polyesters thermodurcissables

Il s'agit essentiellement des polyesters insaturés. On peut aussi classer les polyesters suivant leur fonction :

- les plastifiants primaires :

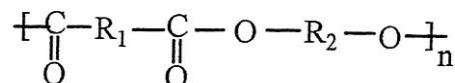


Figure IV.7

-les liants tels que les diesters méthacryliques pour la formulation de colles anaérobies, ou les résines alkydes, c'est-à-dire des polyesters modifiés par des acides gras ou des huiles :

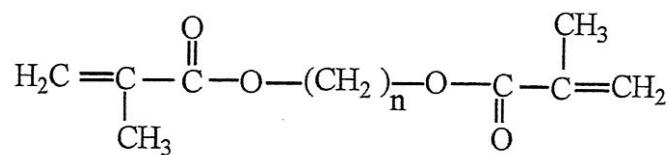


Figure IV.8

- les polyesters pour les polyuréthanes qui résultent de la condensation de diols ou de triols et de diacides avec un excès de polyols de manière à permettre la réaction de ces groupes hydroxyles avec des polyisocyanates conduisant ainsi aux polyuréthanes [28].



DEUXIÈME PARTIE

Résultats & Discussions

Chapitre.V

Synthèse, résultats et discussions

Motivation

Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'estérification de Fischer est l'une des méthodes les plus classiques et les plus importantes de la synthèse organique et dont la mise en œuvre ne nécessite pas des conditions particulières. Bien que le rendement global de cette réaction soit acceptable dans certaines limites de températures, son intérêt pratique s'est révélé fortement diminué au delà de ces limites, à cause d'une action déshydratante et même destructive de l'acide sulfurique utilisé comme catalyseur. En effet, et à partir de certaines valeurs de températures,l'acide sulfurique,donne en plus de son effet catalytique,des produits de dégradation,dont l'élimination du milieu réactionnel est une opération très délicate et coûteuse. Il nous a donc apparu intéressant d'utiliser d'autres catalyseurs et de mettre ainsi au point de nouvelles conditions opératoires pour remédier à cet inconvénient.

Notre choix s'est porté essentiellement sur des catalyseurs solides, plus doux et facilement récupérables, à savoir : les oxalates et les sulfates de cuivre (Cu), de Zinc (Zn) et de manganèse (Mn) ainsi que la pipéridine chlorhydrate et l'aliquat336.

Dans cette étude, nous avons appliqué cette nouvelle approche pour la synthèse de deux exemples de séries d'esters, largement utilisés : les esters aromates et les adipates employées comme agents plastifiants.

V.1 Préparation des catalyseurs

La catalyse traduit une interaction chimique intermédiaire entre les réactifs et les catalyseurs, et fournit ainsi une nouvelle voie réactionnelle, par laquelle les réactifs se transforment en produits de la réaction.

Dans le cadre de la recherche de nouveaux catalyseurs pour la synthèse de nos esters, nous avons employé les catalyseurs suivants : l'oxalate de cuivre (CuC_2O_4), l'oxalate de zinc (ZnC_2O_4), l'oxalate de manganèse (MnC_2O_4), le sulfate de cuivre (CuSO_4), le sulfate du zinc (ZnSO_4), le sulfate de manganèse (MnSO_4), le chlorhydrate de la pipéridine ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N.HCl}$) et l'aliquat 336 ou tricaprylyl methyl ammonium chlorhydrate ($(\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$).

Etant donné la non disponibilité des oxalates et le chlorhydrate de la pipéridine dans nos réserves, notre travail a été initié par la préparation de ces derniers.

V.1.1 Préparation des oxalates (MC_2O_4)

Le principe de la réaction est le suivant :

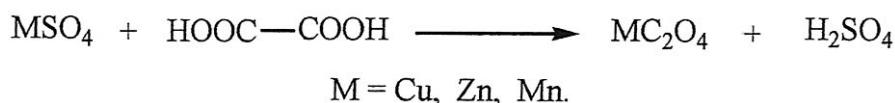


Schéma V.1

Nous avons préparé l'ensemble des oxalates par action d'une solution d'acide oxalique (1M) sur un sulfate renfermant l'ion métallique choisi, et en chauffant légèrement. On obtient un sel solide qui sera lavé et séché à l'étuve. C'est une réaction d'échange entre les deux protons de l'acide oxalique et le cation métallique.

V.1.2 Préparation de la pipéridine chlorhydrate ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N.HCl}$)

La préparation de la pipéridine chlorhydrate est réalisée avec le montage suivant (figure V.1).



Figure V.1 Montage utilisé pour la préparation de la pipéridine Chlorhydrate.

L'acide sulfurique concentré réagit avec le chlorure de sodium pour donner un acide (acide chlorhydrique) et un sel (sulfate de sodium) selon le schéma réactionnel ci-dessous.



Schéma V.2

L'action du chlorure d'hydrogène (HCl) obtenu sur une solution de pipéridine pure, conduit à la pipéridine chlorhydrate correspondante selon le schéma suivant. C'est une réaction acido-basique entre un acide fort et une base faible.

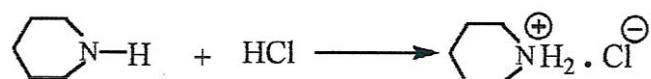


Schéma V.3

V.1.3 Caractérisation des composés obtenus

Bien que ces catalyseurs soient obtenus à partir de réactions ioniques simples et connues (réactions d'échange et d'acido-basique), nous avons essayé quand même de les identifier.

➤ **Point de fusion :** Les oxalates et la pipéridine chlorhydrate sont des composés solides de couleur blanche, ayant des points de fusion relativement élevés. La pipéridine chlorhydrate possède un point de fusion de 248°C alors que les points de fusion des oxalates sont tous supérieurs à 400°C. Ces catalyseurs sont tous des sels.

Spectrométrie infrarouge (IR) : En spectrométrie IR la structure de la pipéridine chlorhydrate est confirmée par deux bandes d'absorption caractéristiques, l'une vers 3718 cm^{-1} correspondant à la vibration du groupement (N-H) avec un effet hypsochrome très net dû à une grande interaction de l'atome d'hydrogène avec l'atome de chlore (N-HCl), et l'autre vers 2949 cm^{-1} correspondant à une vibration des (C-H) cycliques (figure V.2).

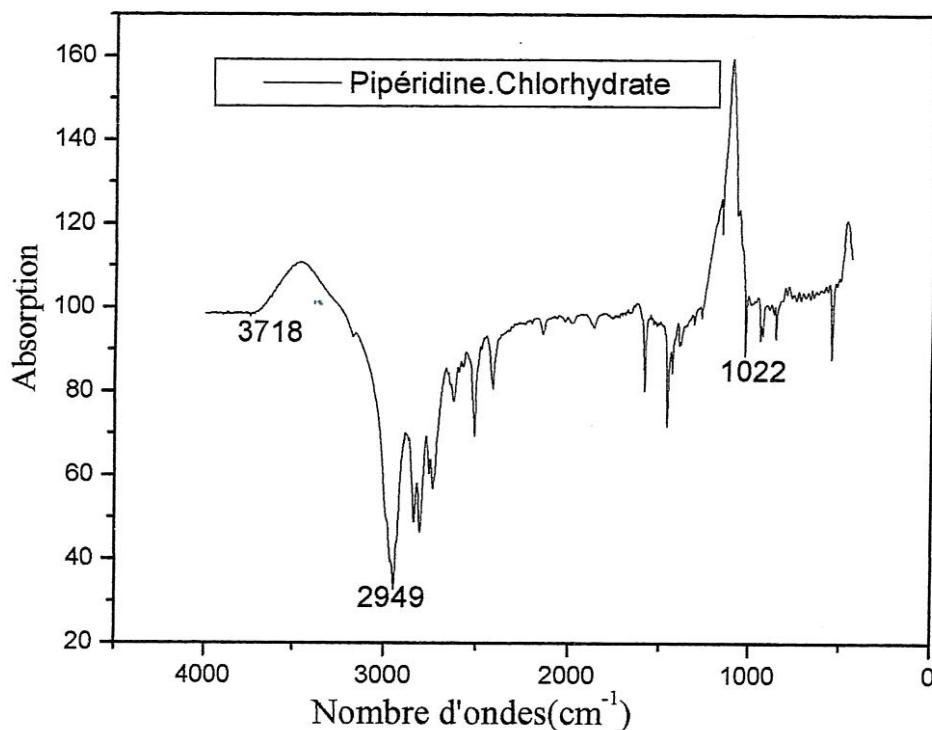


Figure.V.2 Spectre IR de la pipéridine Chlorhydrate.

Pour les oxalates, on constate l'apparition d'une bande d'absorption très caractéristique qui se situe vers 1652 Cm^{-1} correspondant aux groupements ($\text{C}=\text{O}$) des ions oxalates ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) (figure V.3).

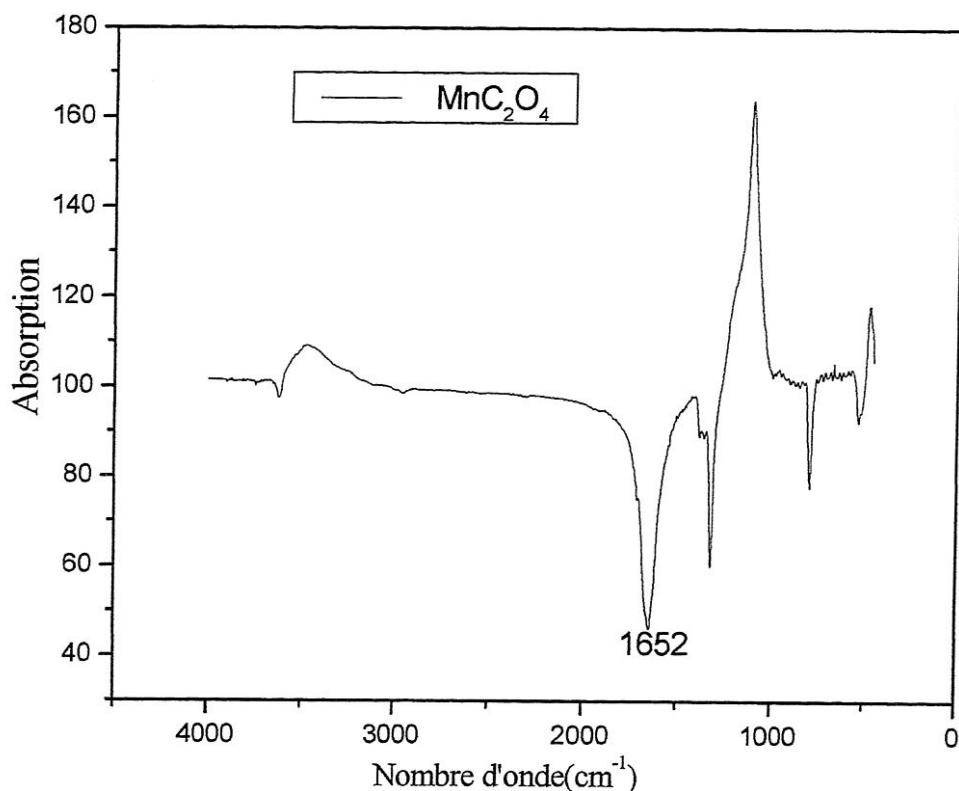


Figure.V.3 Spectre IR de l’Oxalate de Manganèse.

V.1.4 Conclusion :

La préparation des oxalates de cuivre, de zinc et de manganèse ainsi que la pipéridine chlorhydrate s'est avérée une opération très aisée. Il s'agit de réactions ioniques simples, conduisant à des sels organiques dont l'identification ne pose aucun problème particulier. Ces catalyseurs ont été obtenus tous avec des rendements quantitatifs. Leur utilisation peut être très utile dans le développement d'une industrie plus propre, évitant ainsi les problèmes de la pollution et de la corrosion des installations industrielles, liés à l'utilisation traditionnelle de l'acide sulfurique. D'autres avantages qui peuvent être signalés, sont la capacité de récupérer ces catalyseurs et de les réutiliser comme catalyseurs homogènes dans beaucoup de réactions effectuées en phase liquide, et la possibilité de leur utilisation dans des processus continus.

Parmi les réactions dans lesquelles ce genre de catalyseurs peut être employé avec succès, on peut citer les réactions d’alkylation, de déshydratation, de cyclisation et bien sur les réactions d'estérification.

V.2 Préparation des aromates

On retrouve beaucoup d'esters en parfumerie et dans l'industrie alimentaire et même dans le domaine pharmaceutiques.

Les aromates de synthèse présentent de nombreux avantages, à savoir la disponibilité en grande quantité avec des prix bon marché. Ainsi presque 90 % des aromates commercialisés provenaient de la synthèse chimique. Cette dynamique tend à s'amplifier. C'est dans ce contexte de préparation des aromates par voie chimique que se situe le premier objectif de notre étude.

Cette étape de travail se rapporte à l'application de la réaction d'estérification entre un alcool et un acide carboxylique approprié pour accéder à une série d'esters aromates répondant à la structure générale donnée dans le (schéma V.4) suivant:

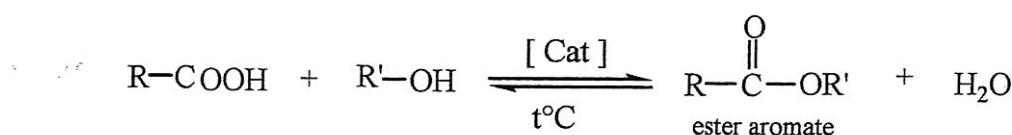


Schéma V.4

Les groupement R et R' peuvent être aliphatiques, aromatiques ou alicycliques. (Tableau V.1). Le choix de ces groupement R et R' avait pour but d'étendre notre étude à des structures variées. Ce choix est dicté également par une utilisation de plus en plus croissante des aromates correspondants dans des domaines aussi importants et stratégiques comme l'industrie alimentaire (acétate d'isoamyle), l'industrie des parfums (butyrate de benzyle) et même dans l'industrie pharmaceutique (salicylate de méthyle, benzoate de méthyle...).

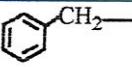
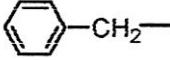
R	R'	Ester aromate obtenu
C ₄ H ₉ —		Valérate de benzyle*
	—CH ₃	Benzoate de méthyle
	—CH ₃	Salicylate de méthyle
—CH ₃	—(CH ₂) ₂ —CH(CH ₃) ₂	Acétate d'iso-amyle
—CH ₃	—(CH ₂) ₄ —CH ₃	Acétate d'amyle
	—(CH ₂) ₄ —CH ₃	Salicylate d'amyle
C ₂ H ₅ —CH ₂ —	—C ₂ H ₅	Butyrate d'éthyle
		Benzoate de benzyle
C ₂ H ₅ —CH ₂ —	—CH ₂ — 	Butyrate de benzyle
	—(CH ₂) ₂ —CH(CH ₃) ₂	Benzoate d'isoamyle

Tableau V.1 Les esters aromates obtenus dans cette étude.

Nous signalons que, pour préparer le valérate de benzyle, nous avons commencé d'abord, par la préparation de l'acide valérique qui n'était pas disponible dans notre laboratoire (voir protocoles expérimentaux).

V.2.1 Méthodes de synthèse

V.2.1.1 Première méthode de synthèse

Pour accéder à ces aromates, nous avons repris d'abord le procédé traditionnel, qui consiste à traiter l'acide carboxylique en présence de l'acide sulfurique comme catalyseur par un alcool approprié, et sous une température qui ne dépasse pas notablement 160°C. Pour favoriser la formation d'ester aromate et augmenter le rendement de la réaction d'estérification, nous avons procédé comme suit :

- ❖ Utilisation d'un excès d'alcool (c'est-à-dire 1 équivalent d'acide carboxylique pour 3 équivalents d'alcool).
- ❖ Elimination de l'eau du milieu réactionnel ; ceci est réalisé en ajoutant du toluène fraîchement distillé (figure V.4) au milieu réactionnel.

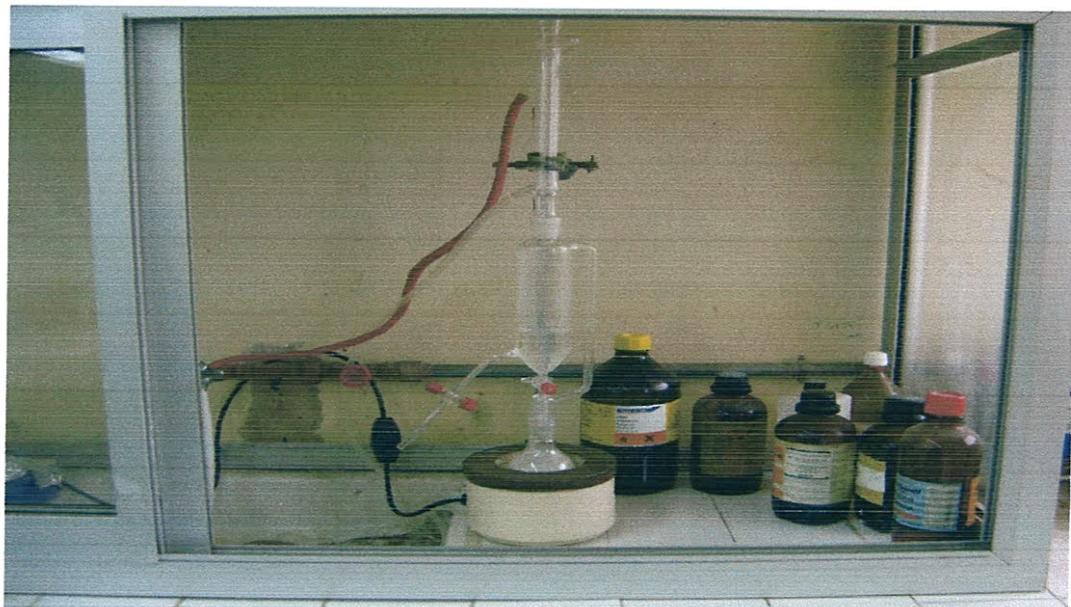


Figure V.4 Montage de distillation du toluène.

En effet, l'eau et le toluène ne sont pas miscibles à l'état liquide et ils forment un hétéro azéotrope. Le mélange des vapeurs d'eau et de toluène monte dans le réfrigérant ascendant équipé d'un décanteur de type Dean Stark (figure V.5), et lorsque la température diminue, les vapeurs se liquéfient pour donner deux liquides non miscibles : l'eau plus dense tombe au fond du décanteur, elle peut être donc extraite du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation, et d'après la quantité d'eau recueillie, on peut déduire facilement le rendement en ester formé.

Cette première voie utilisant l'acide sulfurique en tant que catalyseur est générale. elle nous a permis d'obtenir toute une série d'aromates avec des rendements acceptables pour certains aromates et médiocres pour certains d'autres. La formation de produits secondaires au cours de la réaction, et la dégradation d'une partie des produits pendant la distillation (nous n'avons pas pu les isoler, et les identifier) ont été observées. ceci a influé directement sur la qualité et la quantité de l'aromate obtenu.



Figure V.5 Montage utilisé pour la synthèse du DOA et DBA.

V.2.1.2 deuxième méthode de synthèse

Vue la non commodité de la première méthode, nous nous sommes donc tournés vers un deuxième procédé de synthèse, qui consiste à remplacer l'acide sulfurique par d'autres catalyseurs plus doux : les oxalates, les sulfates de certains métaux (Cu, Zn, Mn), la pipéridine chlorhydrate et l'aliquate 336. La réaction s'effectue à la température de 200°C. Ce procédé qui s'est montré plus commode, en offrant des produits de qualité supérieure et avec d'excellents rendements, s'est révélé limité, par le fait qu'il n'est pas applicable à certains alcools d'ordre inférieur parce qu'ils possèdent un point d'ébullition faible.

Evaluation de l'indice d'acide (Ia)

L'indice d'acide est défini, comme étant la masse de soude NaOH (ou de potasse KOH) exprimée en milligrammes, nécessaires pour neutraliser l'acidité libre contenue dans un gramme de substance organique.

Dans ce travail, nous avons procédé au titrage de l'acidité du milieu à la fin de la réaction pour chaque aromate obtenue. La méthode consiste à titrer l'acidité de l'ester aromate par une solution de soude ou de potasse en présence de la phénolphthaleine [40]. Le point d'équivalence est à pH = 8, l'ester doit être dissout dans un solvant approprié, neutre ou bien neutralisé au préalable pour ne pas influencer sur les résultats du dosage.

V.2.1.1.a Résultats obtenus avec la première méthode (utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur) :

L'application des conditions opératoires de l'estérfication classique de Fischer, dont le mécanisme général est donné au chapitre (I), nous a permis d'obtenir une série d'aromates largement utilisés. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau suivant :

Ester	Arome de	Volume d'eau recueilli (ml)	Indice d'acide (Ia)	Rendement en ester brut (avant traitement) (R %)	Rendement en ester pur (après traitement) (R'%)
Valérate de benzyle	Pêche	2.135	1.3	66.5	59.5
Benzoate de méthyle	Vic	2.743	0.6	80.33	74
Salicylate de méthyle	thé des bois	2.624	2.8	73	68
Acétate D'iso amyle	Banane	3.032	0.45	87.88	81
Acétate d'amyle	Amende	6.402	0.75	70.64	65
Acétate de benzyle	Amende amère	5.507	1.02	74.73	67
Salicylate d'amyle	Trèfle	1.21	2.41	76.55	70.5
Butyrate D'éthyle	Ananas	3.205	1.5	57	50
Butyrate de benzyle	Fleur d'orchidée	2.234	1.3	66	61
Benzoate de butyle	pomme	6.74	1.5	59	54
Benzoate de benzyle	Feuilles de géranium	1.267	0.9	61	53

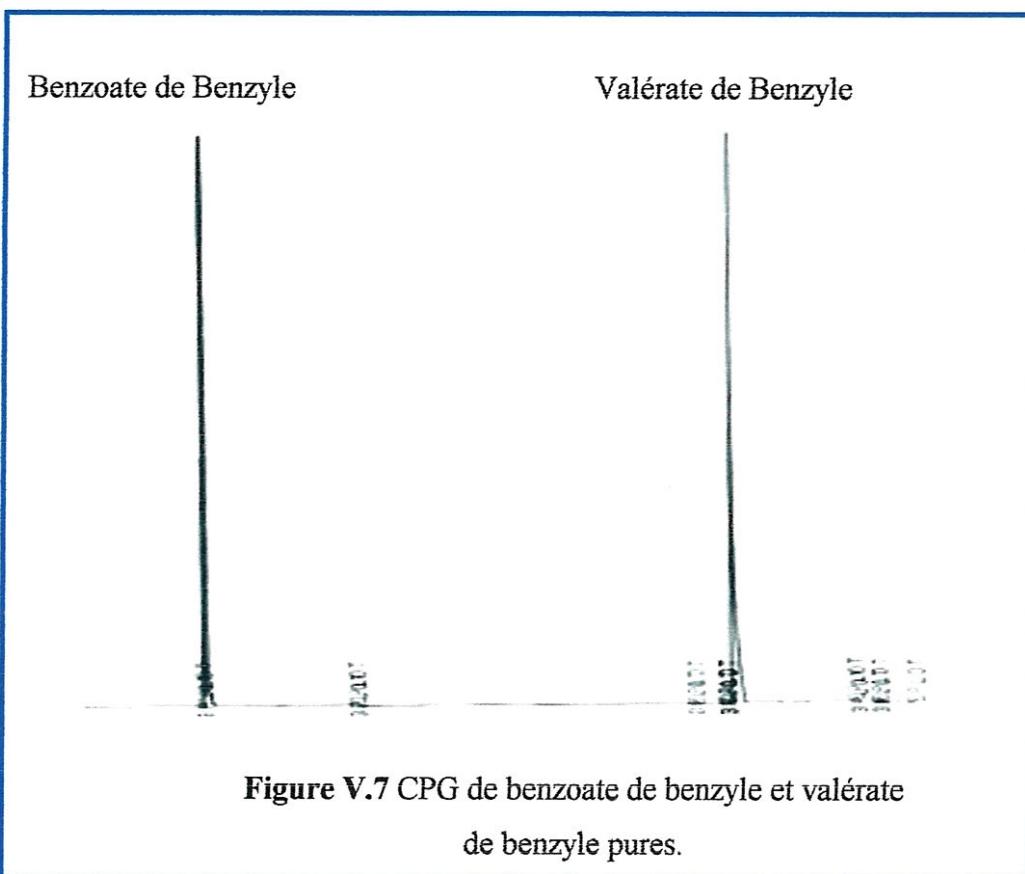
Tableau V.2 Résultats obtenus utilisant H₂SO₄ comme catalyseur.

Discussion :

Tous les aromates obtenus sont soigneusement lavés et distillés (figure V.6), leur pureté est suivie par plaques CCM, et dans certains cas par chromatographie en phase gazeuse (CPG) (figure V.7, V.8, V.9 et V.10).



Figure V.6 Montage pour la distillation des esters aromates.



Pour des esters qui apparaissent impurs après leur distillation, nous étions obligés de recourir à des séparations sur colonne chromatographique (Figure V.11). C'est le cas de salicylate de méthyle qui n'a été obtenu pur qu'après une deuxième séparation sur colonne (Figures V.8, V.9 et V.10).

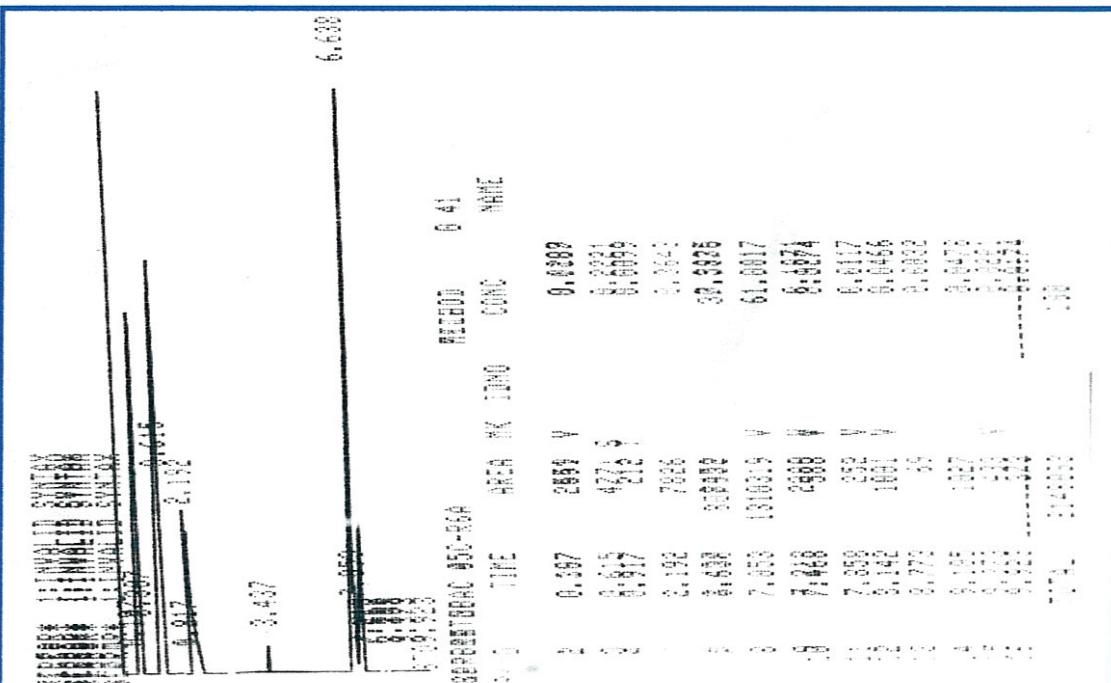


Figure V.8 CPG de salicylate de méthyle avant séparations sur colonne chromatographique.

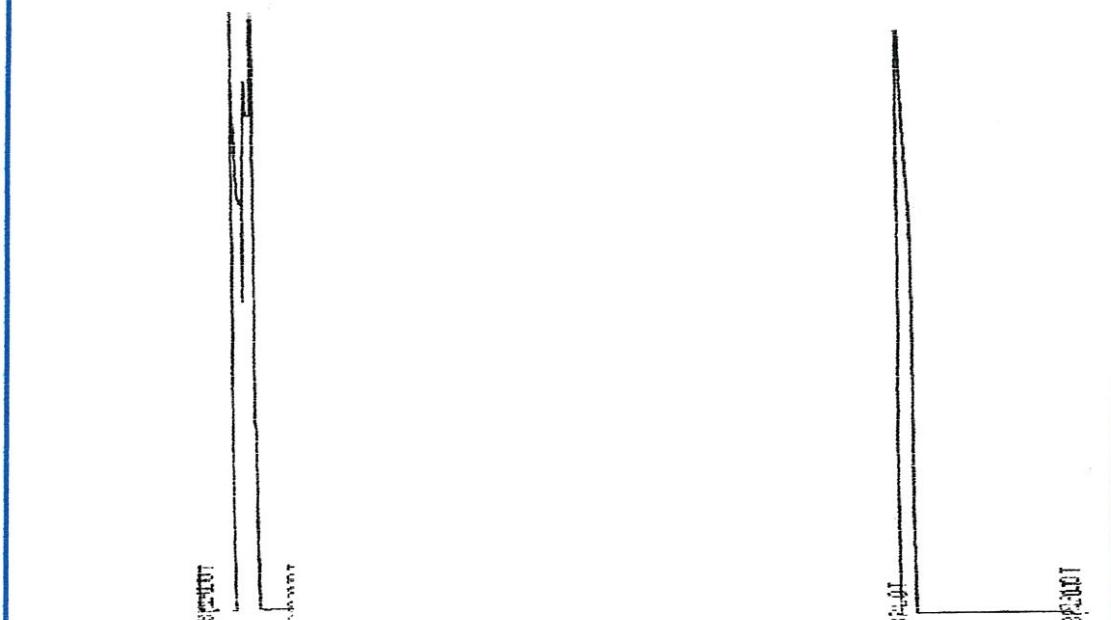


Figure V.9 CPG de salicylate de méthyle après une 1^{ere} séparation sur colonne chromatographique.

Figure V.10 CPG de salicylate de méthyle après une 2^{eme} Séparation sur colonne chromatographique.



Figure V.11 Séparation sur colonne chromatographique.

L'utilisation d'un excès d'alcool et d'un mélange azéotrope (eau-toluène), est en faveur de l'augmentation des rendements. Ceci est d'autant confirmé par les faibles valeurs de l'indice d'acide (I_a) et des valeurs des rendements avant traitement de ces esters brutes.

Cependant, il convient de différencier entre deux types de rendements : Des rendements avant traitement de ces esters aromates qui sont théoriquement acceptables, et des rendements après leurs traitement ;et qui deviennent pratiquement plus faibles à cause des opérations de traitements (en particulier la distillation) effectuées toutes en présence de l'acide sulfurique, ce dernier est un oxydant très violent surtout à hautes températures. En effet, on a constaté à la fin de chaque distillation, la formation de produits de dégradation et la solution prend rapidement une couleur noirâtre, ce qui influe considérablement sur la qualité et les rendements de ces esters.

L'addition d'un antioxydant comme le triphénylphosphine et d'un décolorant adéquat comme les terres adsorbantes ou le charbon actif utilisés dans l'industrie [23], qui est une opération très chère et complexe, mais s'avère nécessaire pour améliorer la qualité et les rendements de ces aromates.

V.2.1.2.b Discussion des résultats obtenus avec la deuxième méthode (utilisation d'autres catalyseurs).

Notre première constatation dans cette deuxième méthode utilisant les oxalates, les sulfates, la pipéridine chlorhydrate et l' aliquate336, est l'obtention d'un certain nombre d'esters aromates de couleur très claire et parfaitement transparente. (Figure V.12).



Figure V.12 Echantillons d'aromates et d'adipates obtenus sous forme d'huiles transparentes.

Ceci est expliqué d'une part, par l'absence de réactions secondaires, comme la réaction de déshydratation des alcools et les réactions d'oxydation très violentes liées à l'acide sulfurique, et d'autre part, par la spécificité et la sélectivité de ces catalyseurs. C'est le cas par exemple du salicylate d'amyle obtenu avec un rendement qui atteint 99% avec l'oxalate de zinc, par contre ce même aromate est obtenu avec des rendements très médiocres avec les autres catalyseurs.

Il faut signaler aussi que dans toutes ces réactions, nous avons pu augmenter la température jusqu'à 200°C, ce qui nous a permis d'augmenter d'une façon remarquable la vitesse de la réaction d'estérification, tout en évitant la formation de sous-produits. Un autre avantage, est que tous ces catalyseurs (sauf l'aliquat336) sont des substances solides à température ambiante, ce qui nous a permis de les séparer par simple décantation ou filtration et même de les réutiliser ultérieurement.

Pour le rôle catalytique de ces catalyseurs en vu d'obtenir les aromates correspondants, nous proposons ici un mécanisme de la réaction d'estérification réalisée en présence de la pipéridine chlorhydrate (schéma V.3). Nous pouvons aussi étendre ce

mécanisme à la réaction d'estérification avec l'aliquat336 en tant qu'ammonium quaternaire.

Pour les oxalates et les sulfates, nous pensons que les réactions d'estérification dans lesquelles ils prennent part, suivent des mécanismes similaires, et nous avons proposé dans la partie trois du chapitre V traitant la préparation des adipates, le mécanisme correspondant aux oxalates.

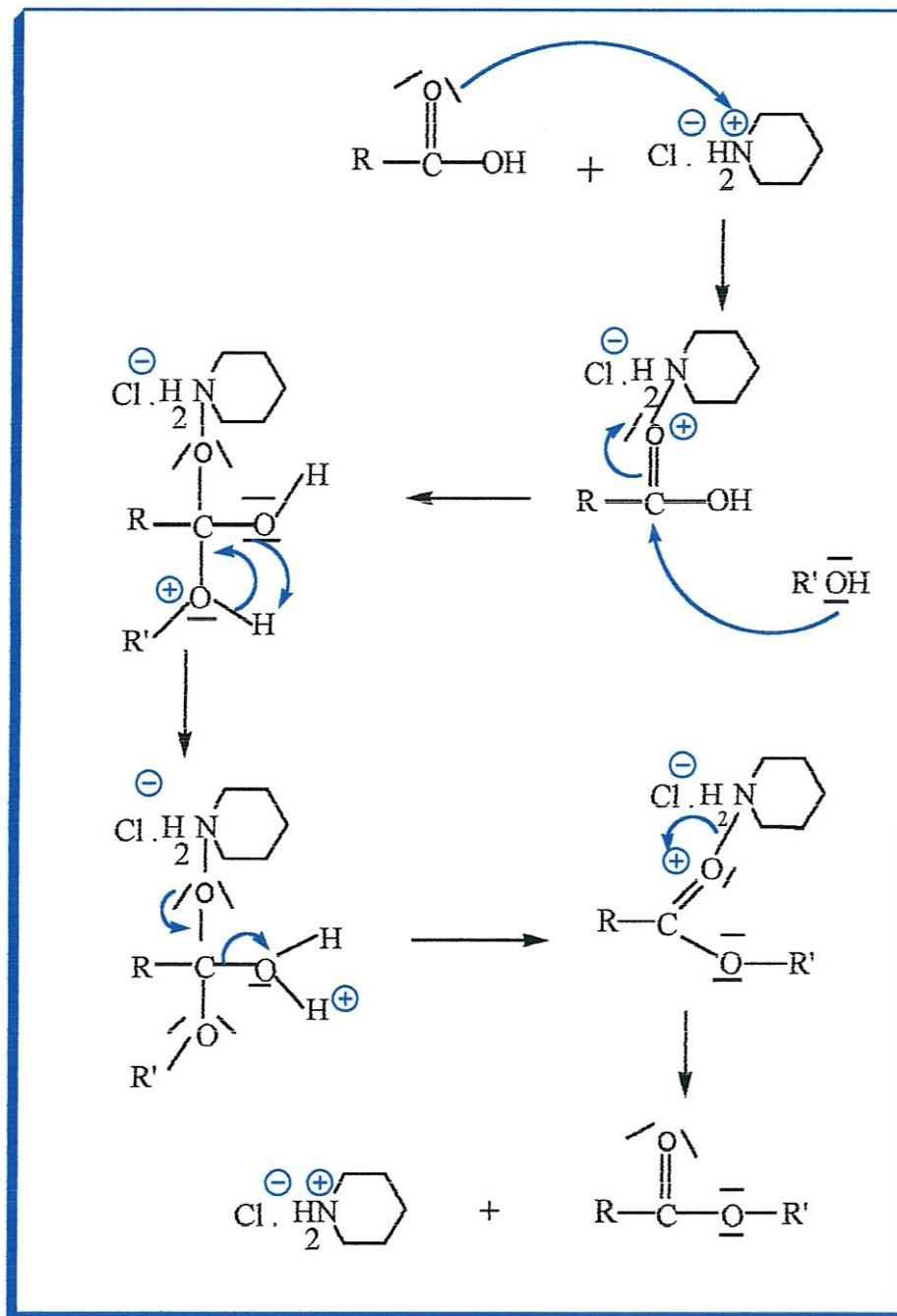


Schéma V.3 Mécanisme d'estérification utilisant la pipéridine
Chlorhydrate comme catalyseur.

L'utilisation de ces nouveaux catalyseurs ne s'est pas révélée une méthode générale pour la préparation de tous les aromates que nous avons obtenus avec l'acide sulfurique. En effet, parmi les esters aromates attendus, seuls ceux obtenus à partir des alcools portant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égale à quatre, ont donné des résultats satisfaisants avec ces catalyseurs. C'est le cas des alcools suivants : les alcools butylique, amylique, benzylique et iso amylique qui ont donné respectivement avec des acides choisis les aromates correspondant suivants : benzoate de butyle, salicylate d'amyle, valérate de benzyle et benzoate d'iso amyle avec des rendements intéressants.

V.2.2 Caractérisation des aromates obtenus

Ces aromates se présentent sous forme d'huiles de couleur claire, ils possèdent des points d'ébullition qui se situent entre 323 et 142°C [40]. En plus de l'odeur spécifique pour chaque arôme, des méthodes physico-chimiques et spectrométriques ont été mises en œuvre pour établir les caractéristiques structurales propres à ces aromates, à savoir l'indice de réfraction, la densité, l'infrarouge (I.R) et l'U.V-Visible.

a) Caractéristiques physico-chimiques

Tests olfactifs : Chaque arôme testé est reconnu par son odeur caractéristique. Seulement, il faut se méfier lorsqu'on fait un test olfactif, de l'impression que donne le simple fait de sentir directement du tube dans lequel un arôme peut être très concentré. Certaines huiles ont une odeur relativement désagréable quand elles sont pures, et qui ne se transforme en odeur agréable reconnue que lorsque elles sont diluées. Le tableau V.2 donne le résultat des tests olfactifs de certains aromates préparés.

Densité : La densité des composés organiques liquides varie entre des limites très étroites, assez voisines de l'unité. La densité de nos échantillons a été déterminée indirectement comme étant la masse de l'unité de volume (1 ml) de chaque arôme étudié, les masses ont été mesurées avec précision à l'aide d'une balance analytique ; la température de travail est environ 35 °C. Les densités de ces aromates obtenus varient entre 1.1249 et 0.7629 et les aromates avec des noyaux benzéniques fournissent des valeurs nettement plus grandes que les composés aliphatiques correspondants. (Tableau V.3).

Comparées aux valeurs données par la littérature à une température de 20°C, nous constatons que les valeurs obtenues sont légèrement inférieures (Tableau V.3), cela est du

certainement à l'effet de la température ; car la diminution des densités est de l'ordre de 0.001 quand la température monte de 1 degré.

Indice de réfraction : L'indice de réfraction d'une substance est une de ses constantes physiques susceptible de la caractériser au même titre que sa densité ou son point de fusion ou d'ébullition. Sa détermination présente donc un grand intérêt.

L'indice de réfraction (n_D), d'un milieu transparent est défini par le rapport entre la vitesse de propagation de la lumière dans le vide(c) et sa vitesse dans ce milieu (v_1).

$$n_D = c/v_1$$

Dans la pratique on mesure l'indice de réfraction d'une substance par rapport à l'air. L'indice de réfraction (n_D) dépend de la longueur d'onde (λ) de la lumière incidente, et de la température à laquelle la mesure est réalisée.

Les indices de réfraction de nos produits (tableau V.3) s'accordent bien avec ceux trouvés dans la littérature, ce qui confirme l'identité et la pureté de nos produits.

Ester	(Rf)*	Densité		Indice de réfraction	
		(d)	(d ²⁰)*	(n _D)	(n _D)*
Valérate de benzyle	0.738	0.8412	1.048	1.401	1.407
Benzoate de méthyle	0.850	0.8962	1.089	1.514	1.517
Salicylate de méthyle	0.833	1.1249	1.184	1.532	1.537
Acétate D'iso-amyle	-	0.7629	0.872	1.398	1.400
Acétate d'amyle	-	0.8701	0.875	1.398	1.402
Salicylate d'amyle	0.825	0.8933	1.097	1.498	1.501
Butyrate d'éthyle	-	0.8513	0.879	1.391	1.400
Butyrate de benzyle	0.801	0.8416	1.033 ⁽¹⁶⁾	1.0501	-
Benzoate de butyle	0.759	1.0032	1.005	1.499	1.495
Benzoate de benzyle	0.756	1.0562	1.114	1.555	1.568

(Rf)* rapport frontal (éluant : acétate d'éthyle / hexane : 50/50)

(d²⁰)* Densité de référence [40]. Prise à 20 °C

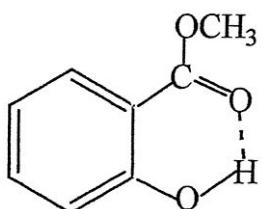
(n_D)* Indice de réfraction de référence [40]

Tableau V.3 Quelques caractéristiques physico-chimiques des aromates préparés.

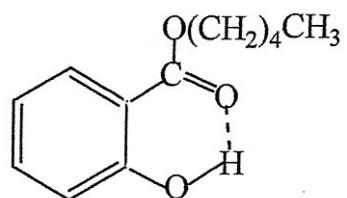
b) Caractéristiques spectrales :

- **Spectrométrie infrarouge (I.R) :** En spectroscopie infrarouge, les esters ont deux bandes d'absorption caractéristiques provenant des élongations des liens (C=O) et (C-O). L'intense vibration d'élongation (C=O) apparaît à des fréquences supérieures en comparaison aux cétones normales. Une particularité des esters, est l'apparition d'une forte bande d'élongation du lien (C-O) dans la région où une bande plus faible apparaît pour les cétones [41]. En effet cette bande caractéristique apparaît respectivement par exemple vers 1188, 1272, 1299, 1299, 1239, 1239, 1276 cm⁻¹ pour les aromates suivantes : butyrate d'éthyle et de benzyle, salicylate de méthyle et d'amyle, acétate d'amyle et d'iso amyle et benzoate de méthyle respectivement.

La valeur de l'absorption du groupement C = O dépend des effets des autres groupements voisins : de la conjugaison et des liaisons hydrogènes éventuelles. L'absorption du groupement C = O subit un effet hypsochrome si le groupement lié directement à l'oxygène de la fonction ester est un alkyle (c'est le cas des butyrate d'éthyle (1735 cm⁻¹) et acétate d'amyle (1746 cm⁻¹)) et un effet bathochrome s'il y a une conjugaison avec le groupement C=O, (c'est le cas des benzoates de méthyle (1733cm⁻¹)), ou s'il y a une liaison hydrogène intramoléculaire (figure V.12 et V.13), comme dans les salicylates de méthyle et d'amyle (figures :V.12,V.13 et V.15).



Salicylate de méthyle



Salicylate d'amyle

Figure V.12

Figure V.13

Les figures présentées ci-après montrent quelques spectres infrarouges correspondants aux aromates préparés. Par comparaison de ces spectres avec ceux de la littérature [42], nous constatons une nette ressemblance. L'examen de certains spectres de composés homologues superposés deux à deux montre qu'ils se ressemblent de très près et leur différence apparaît seulement dans certaines zones particulières des spectres. Comme la zone des empreintes digitales. Ceci confirme d'avantage la structure des produits que nous avons obtenus.

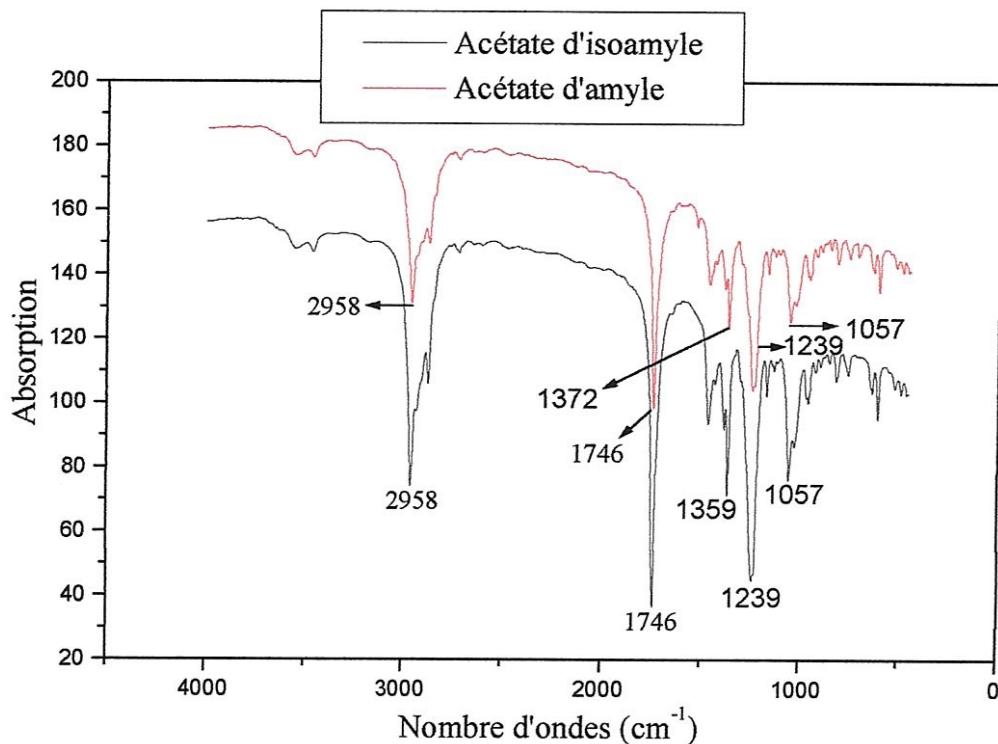


Figure V.14 Spectres IR d'acétate d'iso amyle et d'acétate d'amyle.

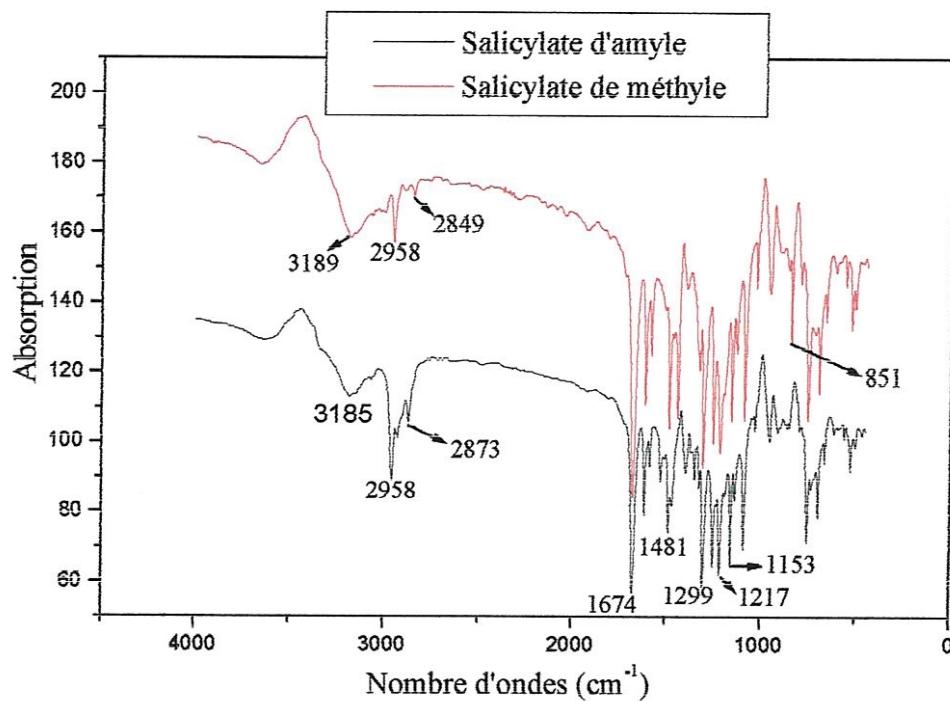


Figure V.15 Spectres IR de salicylate d'amyle et salicylate de méthyle.

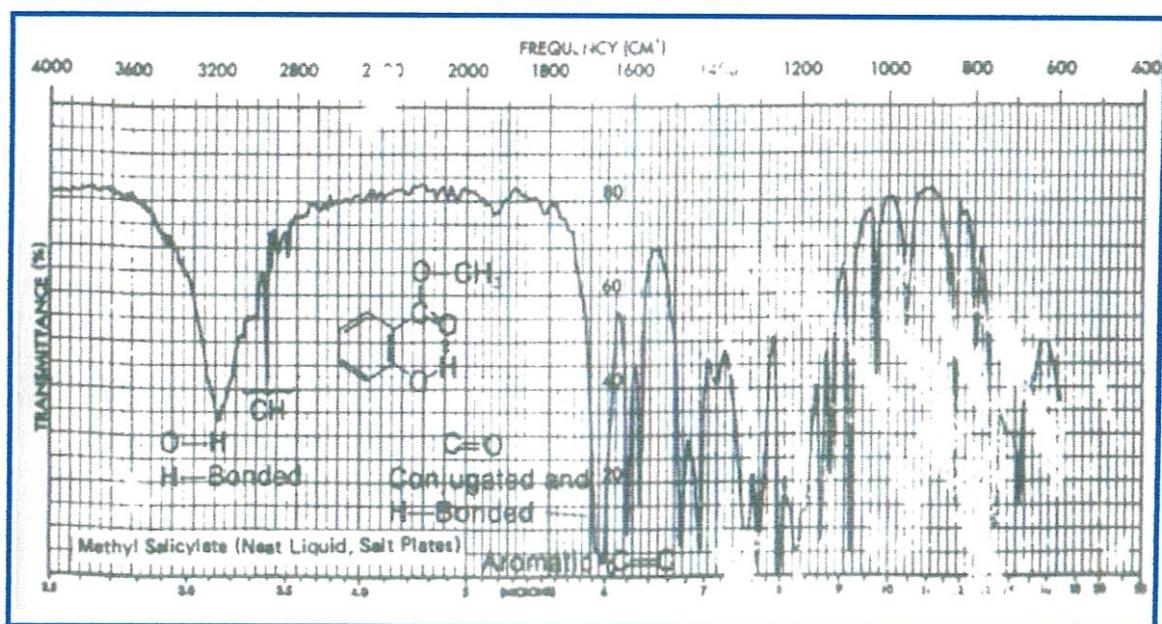


Figure V.16 Spectre IR du salicylate de méthyle donné par la référence [42].

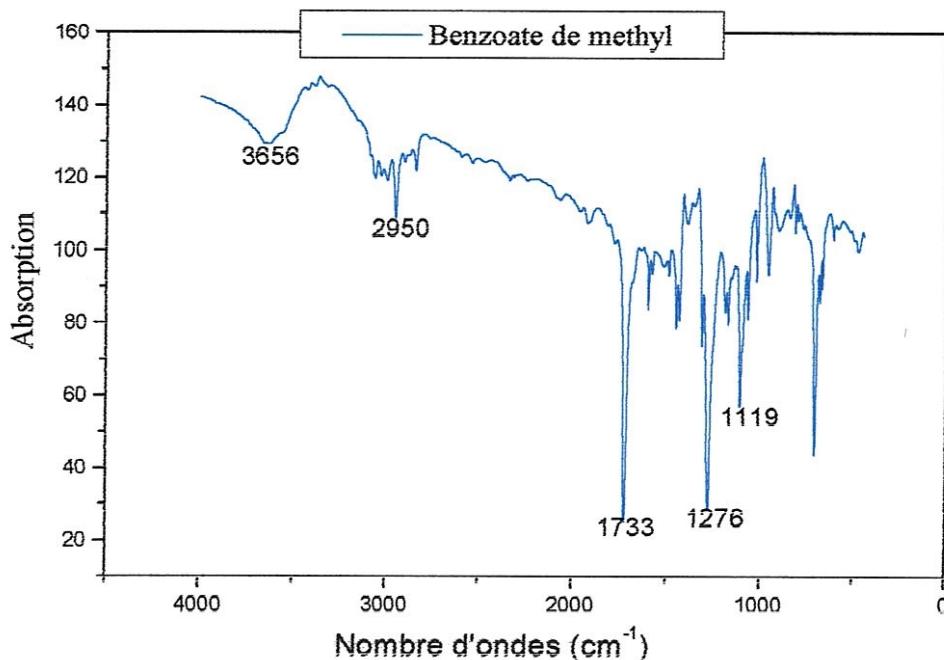


Figure V.17 Spectres IR de benzoate de méthyle.

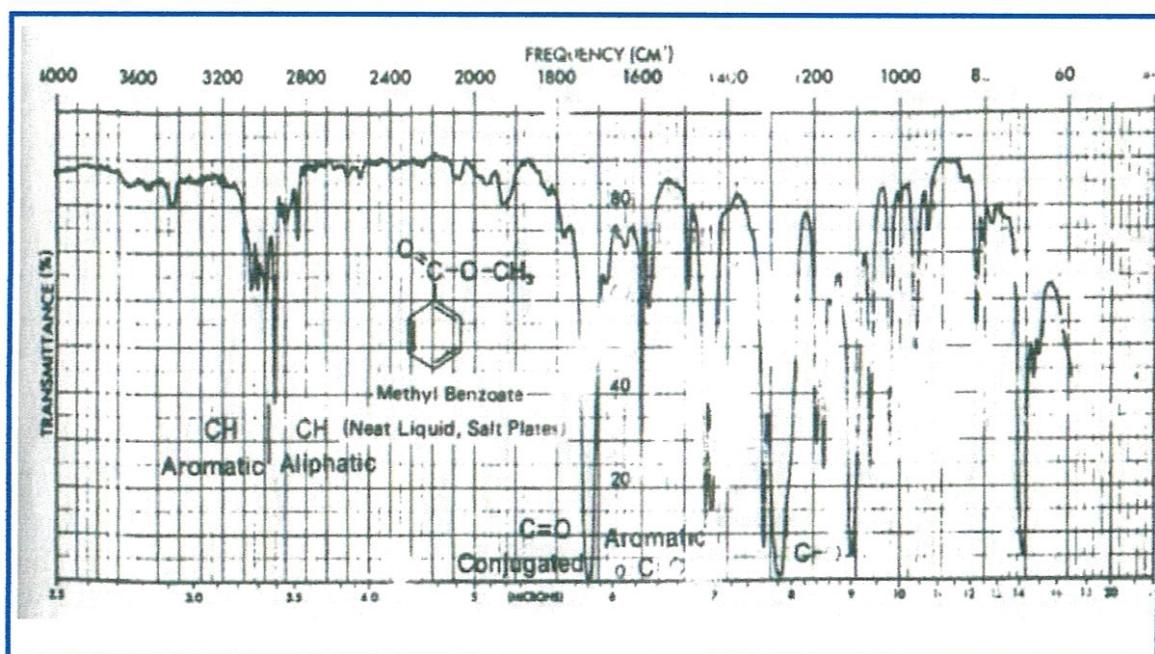


Figure V.18 Spectre IR du Benzoate de méthyle donné par la référence [42].

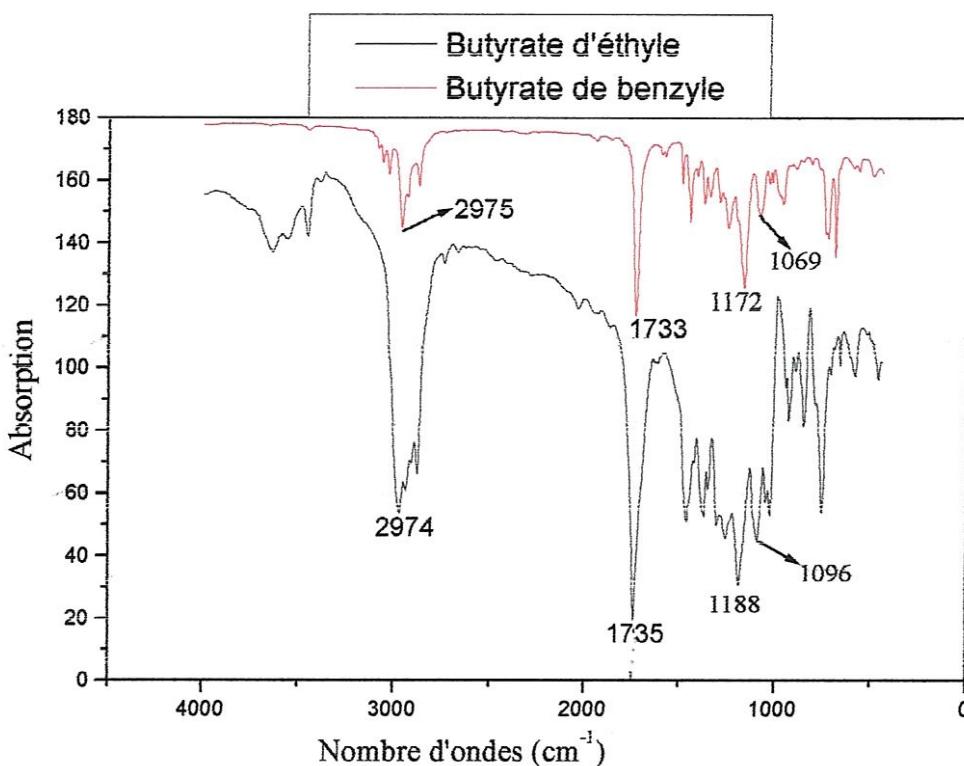


Figure V.19 Spectres IR de butyrate d'éthyle et butyrate de benzyle.

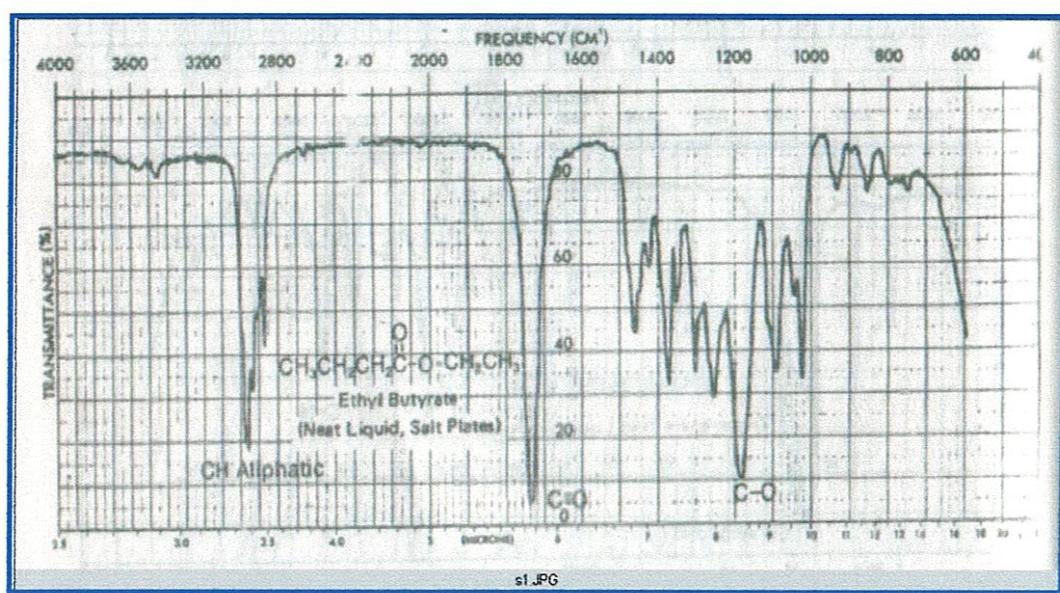


Figure V.20 Spectre IR de butyrate d'éthyle donné par la référence [42].

- **Spectrométrie UV-Visible :** L'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet et visible dépend de la structure électronique de la molécule. L'absorption d'énergie est quantifiée, et résulte du passage des électrons, d'orbitales de l'état fondamental vers des orbitales d'un état excité d'énergie supérieure. Les longueurs d'onde d'absorption maximales des produits analysés ont été mesurées par un spectrophotomètre UV visible à double faisceau. La longueur de la cuve est 1 cm, et la température de travail est de 25°C fixée par bain thermostaté. Les figures V.21, V.22, V.23 et V.24) montrent quelques exemples de l'identification spectrale par UV de certains aromates choisis.

En pratique la spectrométrie UV se limite normalement aux systèmes conjugués. Des groupes caractéristiques peuvent être reconnus dans des molécules de complexité très variable. Une partie importante d'une molécule relativement complexe peut être transparente dans le domaine UV, de sorte que son spectre peut être similaire à celui d'une molécule beaucoup plus simple. Ainsi le butyrate de benzyle, le salicylate d'amyle et le valérate de benzyle que nous avons préparés absorbent tous à des longueurs d'onde presque identiques qui se situent respectivement à 257, 258 et 259 nm. Cette absorption résulte certainement de la portion benzénique présente dans les trois composés. Le benzoate de méthyle contenant un groupe carbonyle (C=O) en conjugaison avec le noyau benzénique est caractérisé par deux bandes d'absorption plus intenses à 273 et 278 nm. Ces bandes ont subit un effet bathochrome très remarquable. Cependant, l'introduction du groupe auxochrome (OH) sur la structure du benzoate de méthyle en position ortho de la fonction ester, donne le salicylate de méthyle. Ce dernier montre un spectre d'absorption (figure V.24) tout à fait différent de celui du benzoate de méthyle, avec trois bandes d'absorption à 228, 236 et 258 nm ; c'est-à-dire un déplacement des bandes d'absorption vers des longueurs d'ondes plus courtes par rapport au benzoate de méthyle et une perte de leurs structures fines, à cause de la conjugaison.

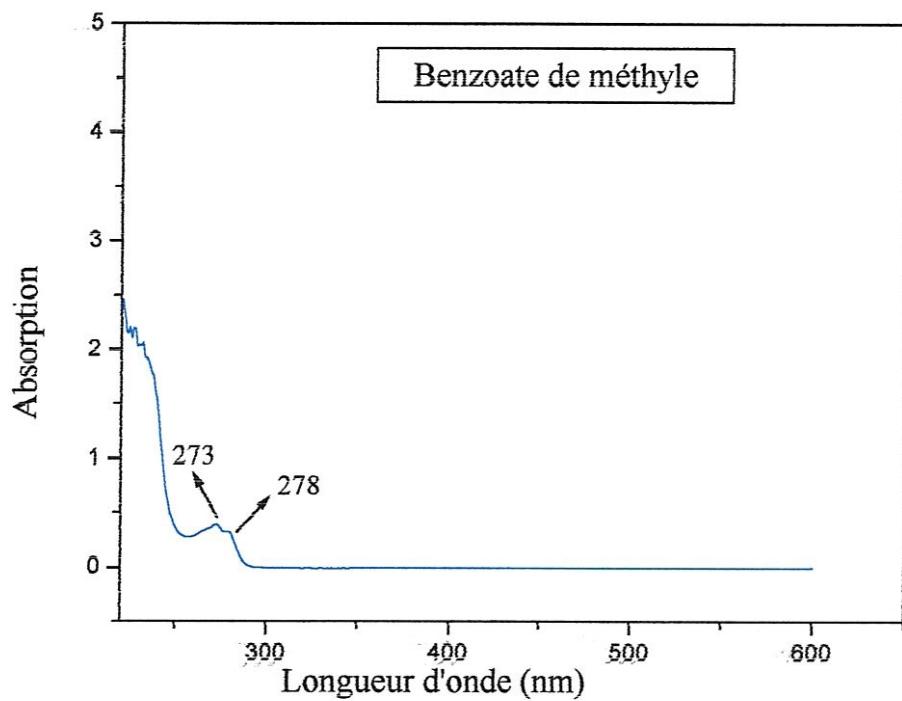


Figure V.21 Spectre U.V-Visible de benzoate de méthyle
dans le méthanol.

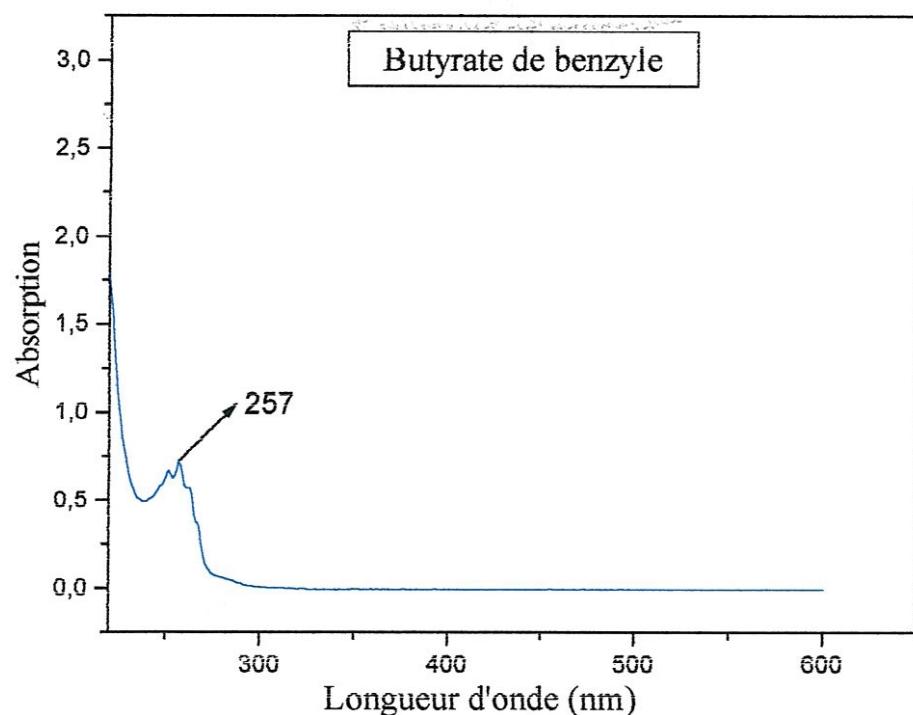


Figure V.22 Spectre U.V-Visible de butyrate de benzyle
dans le méthanol.

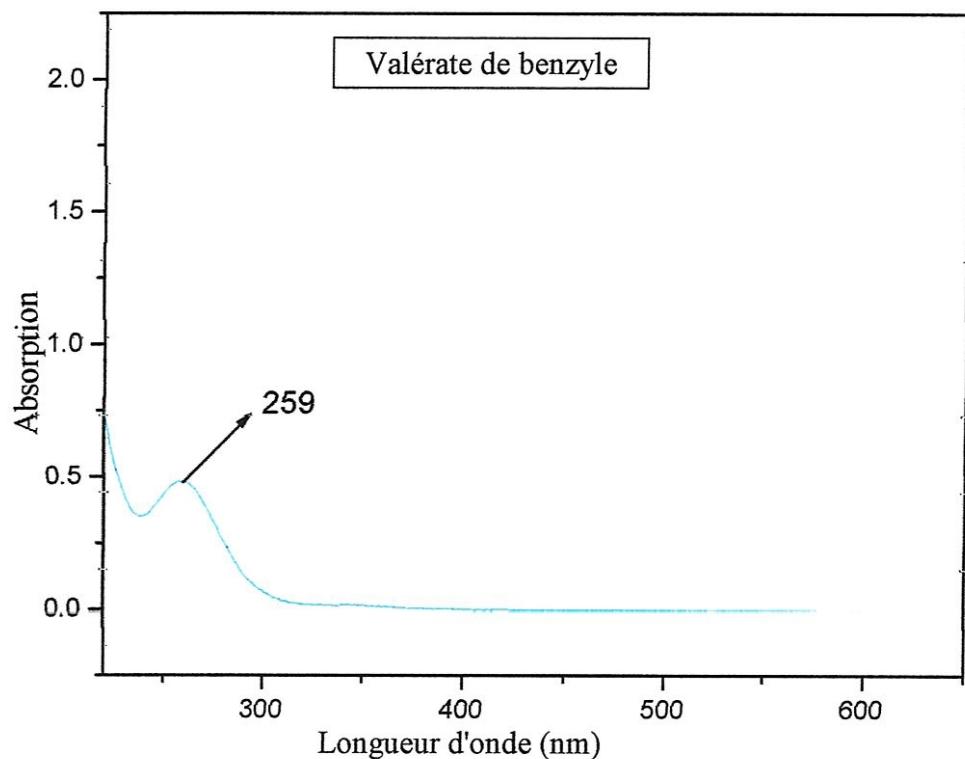


Figure V.23 Spectre U.V-Visible de valérate de benzyle dans le méthanol.

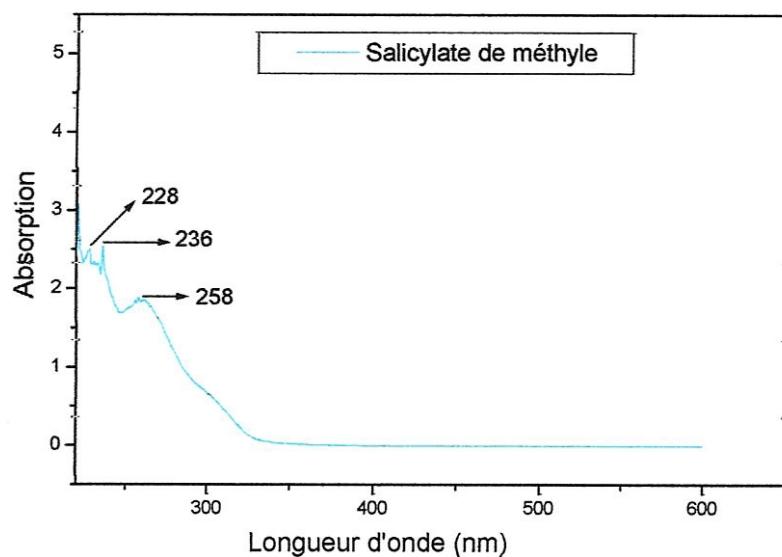


Figure V.24 Spectre U.V-Visible de salicylate de méthyle dans le méthanol.

Le tableau V.4 suivant résume certaines caractérisations spectrales (I.R et UV) des aromates préparés.

Le tableau V.4 suivant résume certaines caractérisations spectrales (I.R et UV) des aromates préparés.

Aromate	IR (film, $\nu \text{ cm}^{-1}$)			U.V ($\lambda_{\max} \text{ nm}$)
	OH	C=O	C-O	
Valérate de benzyle	3316	1743	1193	258
Benzoate de méthyle	3656	1733	1276	273
Salicylate de méthyle	3189	1674	1299	-
Acétate d'iso-amyle	-	1746	1239	-
Acétate d'amyle	-	1746	1239	-
Salicylate d'amyle	3185	1674	1299	259
Butyrate d'éthyle	-	1735	1188	-
Butyrate de benzyle	-	1733	1172	257
Benzoate de benzyle	-	1733	1275	

Tableau V.4 Caractéristiques spectrales des aromates préparés.

V.2.3 Conclusion :

L’application de la réaction d’estérification, nous a permis de préparer une série d’esters aromates, en utilisant différents catalyseurs.

L’utilisation d’un mélange azéotropique (eau-toluène) ainsi que l’emploi d’un excès d’alcool nous a permis d’augmenter les rendements en esters correspondants. Cette procédure s’est avérée très fructueuse.

La première voie utilisant l’acide sulfurique comme catalyseur s’est montrée plus générale, mais n’offre de rendements satisfaisants qu’avec des opérations de traitement souvent coûteuses et très complexes.

Dans la deuxième voie de synthèse, le remplacement de l’acide sulfurique par les oxalates, les sulfates, la pipéridine chlorhydrate et l’aliquat336 n’est pas toujours possible, surtout avec les esters obtenus à partir d’alcools d’ordre inférieur (nombre de carbones égale ou inférieur à trois), ce qui traduit la grande spécificité et sélectivité de ces catalyseurs.

Dans cette deuxième méthode, nous avons pu augmenté la température jusqu’à 200°C, ce qui nous a permis d’éléver d’une façon remarquable la vitesse de la réaction d’estérification, tout en évitant la formation de produits secondaires.

Un autre avantage, est que tous ces catalyseurs (sauf l'aliquat336) sont des substances solides à température ambiante, ce qui permet de les séparer de leurs milieux réactionnels par simple décantation ou filtration.

Des méthodes physicochimiques et spectrométriques, ont été mises en œuvres pour établir les caractéristiques structurales propres à ces aromates.

V.3 Préparations des adipates

L'emploi des plastifiants (principalement des phtalates et des adipates) dans des quantités assez élevées, constitue une caractéristique spécifique de la fabrication des matières plastiques. Les plastifiants sont des liquides huileux, dotés d'un point d'ébullition élevé et d'une bonne stabilité thermique. Les plus courants sont à base d'esters organiques.

Notre choix s'est porté sur les mêmes familles de catalyseurs employées pour la synthèse des esters aromates à savoir les oxalates et les sulfates de cuivre, de zinc et de manganèse, la pipéridine chlorhydrate et l'aliquat 336.

V.3.1 Accès aux adipates (DOA) et (DBA)

Pour la synthèse des esters adipates, nous avons repris les mêmes modes opératoires employés pour la préparation des esters aromates cités précédemment. Le dioctyl adipate ou le dibutyl adipate sont obtenus par une réaction d'estérification entre l'octanol ou le butanol et l'acide adipique en présence d'un catalyseur approprié selon le schéma réactionnel suivant:

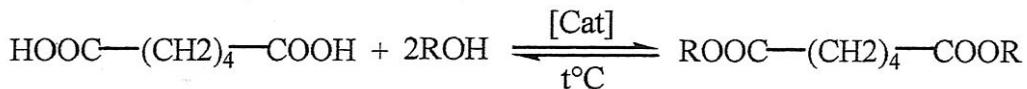


Schéma V.4

Avec R = C₈H₁₇ ou R = C₄H₉

1^{er} procédé $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cat} = \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{t} = 160^\circ\text{C} \end{array} \right.$

2^{eme} procédé $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cat.} = \text{MC}_2\text{O}_4, \text{MSO}_4, \text{pipéridine chlorhydrate ou l'aliquat 336} \\ \text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{ou Mn.} \\ \text{t} = 200^\circ\text{C} \end{array} \right.$

Pour des réactions catalysées par les oxalates ou par la pipéridine chlorhydrate dont les résultats sont les plus intéressants, nous proposons les mécanismes réactionnels donnés successivement par les schéma (V.5) et (V.6) suivants :

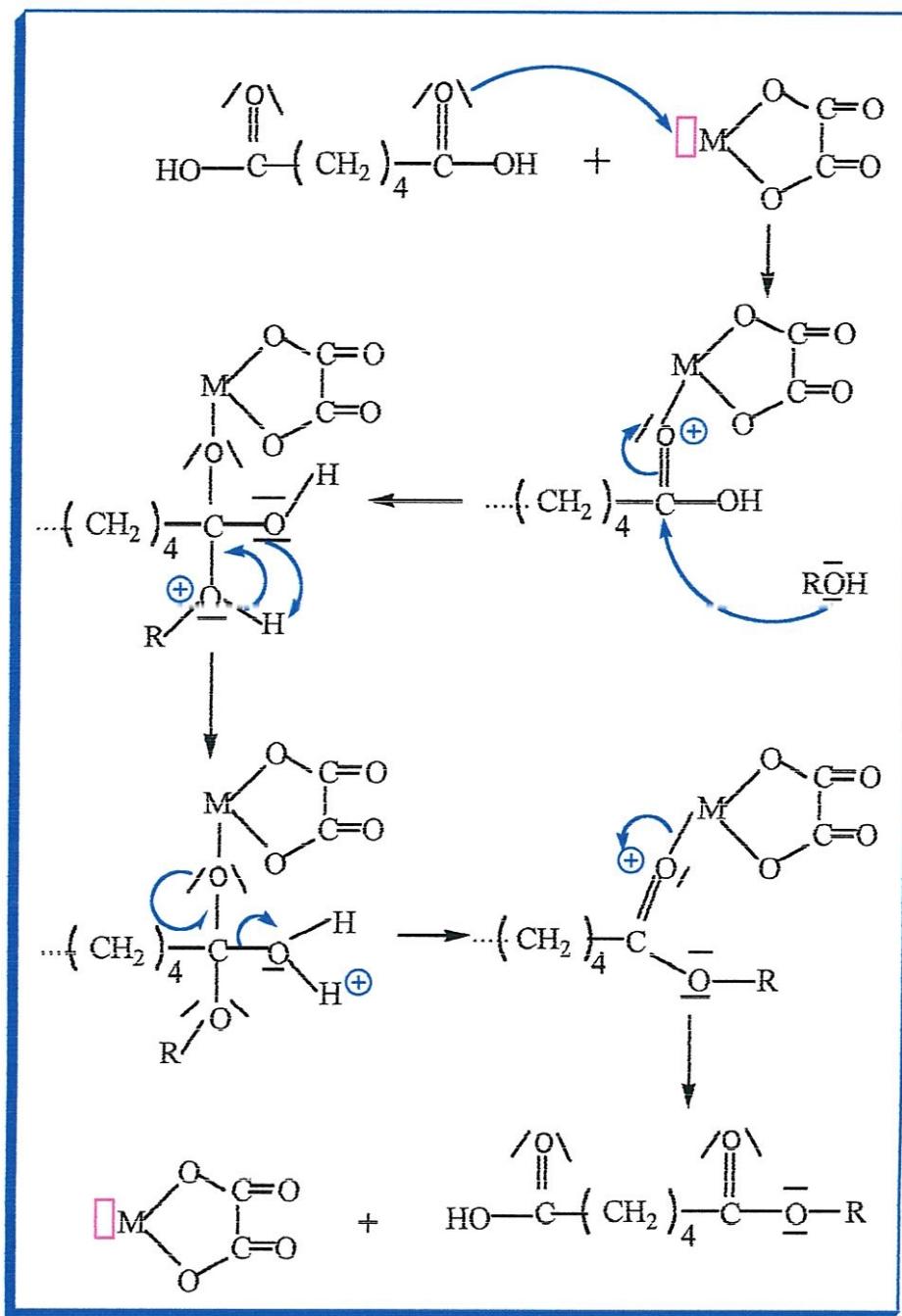


Schéma V.5 Mécanisme d'estérification utilisant les oxalates comme catalyseurs.

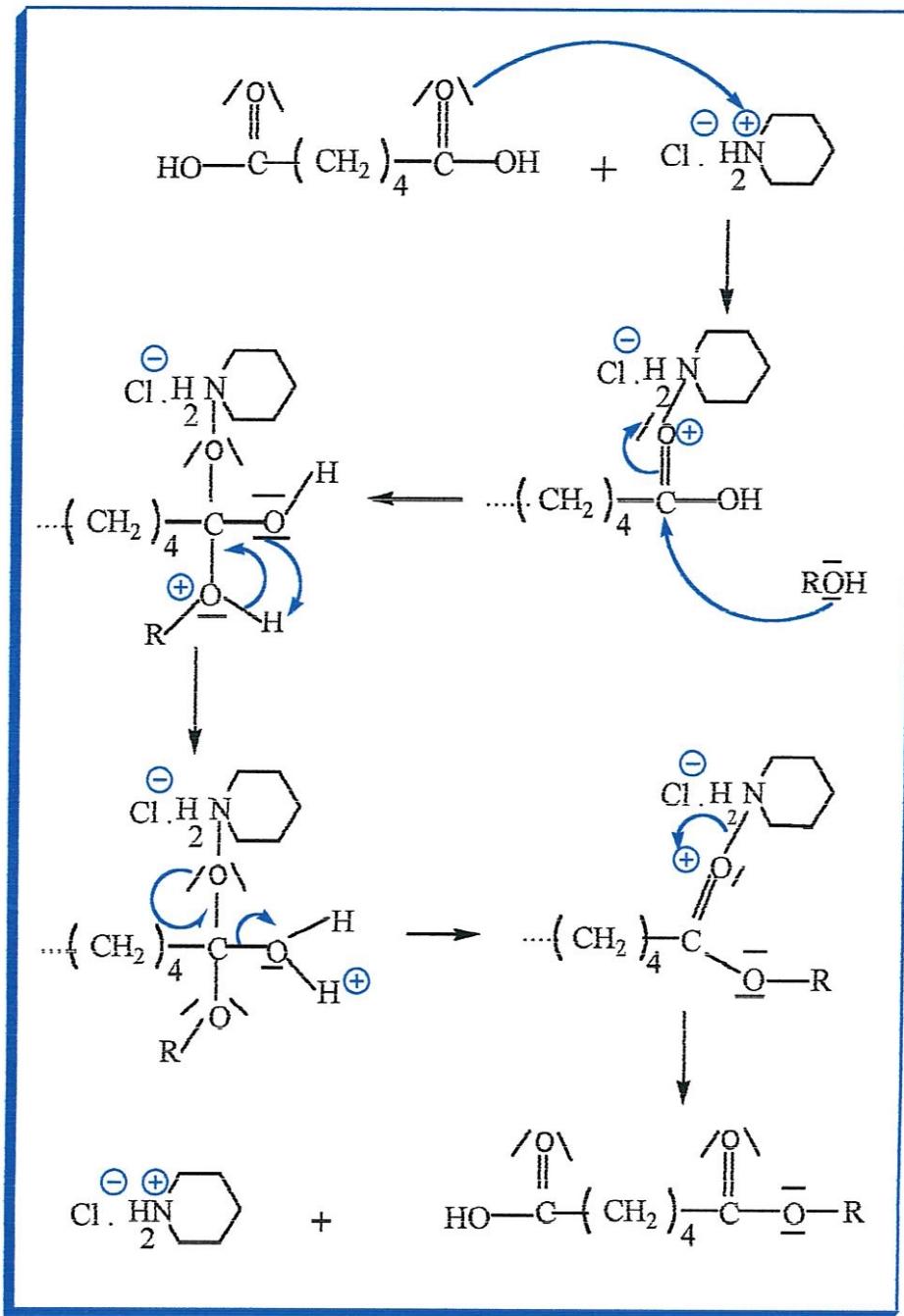


Schéma V.6 Mécanisme d'estérification utilisant la pipéridine chlorhydrate comme catalyseur.

Le mécanisme implique dans un premier temps, l'attaque du cation métallique ou du proton du chlorhydrate par le carbonyle. Après un réarrangement l'alcool attaque le carbone du carbonyle, enfin libération d'une molécule d'eau, et du cation métallique ou du proton. Un mécanisme similaire peut se refaire avec le deuxième groupement carboxylique.

V.2 Résultats et discussion

Les résultats de la synthèse des adipates (DOA) et (DBA) par les deux procédés mentionnés sont rapportés dans le tableau suivant.

Alcool		Catalyseur		Volume d'eau recueilli (ml)	Indice d'acide I _(a)	Rendement avant traitement (R%)	Rendement après traitement (R'%)
Nom	Nombre d'équivalents /acide	Désignation	Quantité				
Butanol	2	H ₂ SO ₄	0.5ml	1.29	2.6	65.5	59.5
	2	ZnC ₂ O ₄	0.462g	5.0	1.7	79.7	73.6
	2	Cu C ₂ O ₄	0.457g	5.7	0.9	92	90
	2	MnC ₂ O ₄	0.430g	5.5	1.0	87.6	81.9
	2	ZnSO ₄	0.485g	4.8	1.7	76.5	71
	2	CuSO ₄	0.480g	5.2	1.0	82.8	72.5
	2	MnSO ₄	0.454g	3.5	2.0	55.7	51.5
	2	Pipéridine Chlorhydrate	0.223g	6.1	1.00	97.30	94
	2	Aliquate 3.36	1.4ml	4.7	1.9	74.8	69.55
Octanol	2	H ₂ SO ₄	0.09ml	2.6	0.39	70	65.5
	2	ZnC ₂ O ₄	0.252g	3.5	0.11	94.3	88.7
	2	CuC ₂ O ₄	0.249g	3.6	0.44	98	93.5
	2	MnC ₂ O ₄	0.234g	3.6	0.35	97.2	93
	2	ZnSO ₄	0.265g	4.2	0.37	97.1	92.3
	2	CuSO ₄	0.262g	3.4	0.46	91.64	86.0
	2	MnSO ₄	0.248g	2.2	0.50	52.0	49.33
	2	Piperidine Chlorhydrate	0.197g	3.7	0.24	99.7	95.5
	2	Aliquate 336	0.75ml	4.1	0.25	95.4	90.75

Tableau V.5 Rendements et indice d'acide des adipates avec différents catalyseurs

On a remarqué dans cette étude, que la qualité et la quantité des produits obtenus diffèrent d'un catalyseur à autre et du butanol à l'octanol. En effet, l'estérification avec l'octanol ou le butanol, donne en présence de l'acide sulfurique et après purification, le dioctyladipate (DOA) et le dibutyle adipate (DBA) avec des rendements qui n'accèdent pas les valeurs de 65.5% et 59.5% pour les deux adipates successivement. Ceci est expliqué d'une part, par l'intervention d'autres réactions en compétition avec la réaction d'estérification, comme la réaction de déshydratation des alcools, qui est propre à l'acide

sulfurique, surtout à des températures élevées. D'autre part, la mauvaise qualité des produits obtenus, révèle l'existence de produits de dégradation issus d'une oxydation très violente par l'acide sulfurique surtout au niveau des chaînes aliphatiques relativement plus longues. Dans les molécules (DOA) et (DBA).

A l'inverse du procédé utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur, le deuxième procédé qui emploie les oxalates, les sulfates, ainsi que la pipéridine chlorhydrate et l'aliquate 336, conduit aux (DOA) et (DBA) avec d'excellents rendements et une qualité de produits nettement meilleure, qui ne nécessitent pas de traitements particuliers ; ce qui est clairement démontré et justifié par les chromatogrammes en (CPG) qui montrent une pureté totale de ses produits (figures V.25 et V.26).

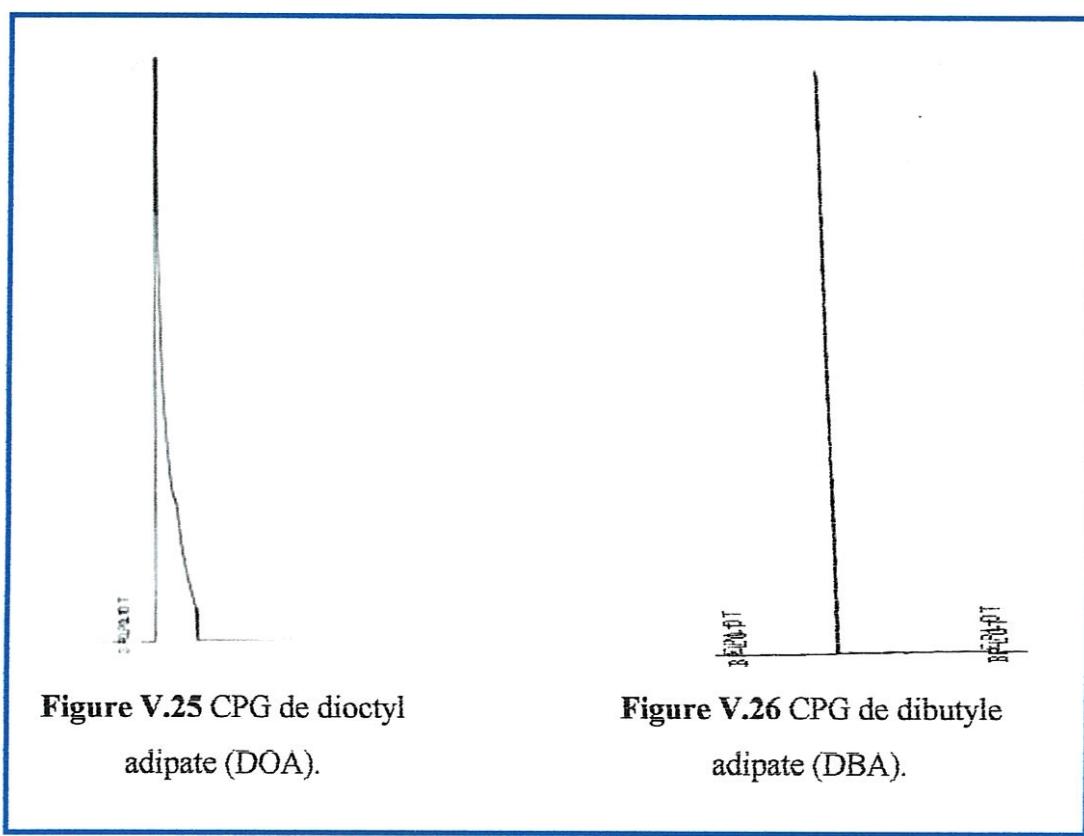


Figure V.25 CPG de diethyl adipate (DOA).

Figure V.26 CPG de dibutyl adipate (DBA).

En comparant les différents résultats, nous constatons que les rendements sont sensiblement meilleurs avec l'octanol, pour tous les catalyseurs utilisés. La pipéridine chlorhydrate semble être le bon catalyseur pour ces esters adipates, avec des rendements qui atteignent 95,5 % de (DOA) et 94 % de (DBA). En revanche, le sulfate de manganèse est considéré comme étant le mauvais catalyseur pour ces produits. On a remarqué aussi que, les valeurs d'indice d'acide décrivent fidèlement le caractère du milieu dans lequel se trouve l'ester d'adipate. Ces valeurs sont en total accord avec les valeurs des rendements trouvés pour ces produits.

V.3 Caractérisation des plastifiants obtenus :

Le dioctyl adipate et le dibutyl adipate préparés, se présentent sous une forme d'huile transparente d'odeur désagréable rappelant celles des matières plastiques. Ils possèdent des points d'ébullitions relativement élevés (214 °C pour DOA et 165 °C pour le DBA).

Densité : Mesurées sous une température de 37°C, les densités des adipates que nous avons obtenus, sont légèrement inférieures à celles données dans la littérature à une température de 20°C. En effet, dans les références bibliographiques, on relève une densité de 0.8806 pour le (DOA) et 0.9615 pour le (DBA). Nos mesures ont donné : 0.8791 et 0.9600 pour le DOA et le DBA respectivement.

Indice de réfraction : Les valeurs des indices de réfraction données par la littérature à 20°C sont respectivement 1.4478 et 1.4369 pour le DOA et le DBA. Elles sont très sensiblement supérieures à nos résultats prises à des températures plus élevées.

Spectrométrie Infra rouge (I.R) : En spectrométrie (I.R), le (DOA) et le (DBA) ont trois bandes d'absorption caractéristiques très fortes provenant des élongations des liaisons (C=O), (C-O) et des (CH₂) méthyléniques. On peut remarquer une nette ressemblance entre les spectres de ces deux produits. Ils sont presque superposables. Une forte bande d'absorption caractéristique du groupe (C=O) apparaît à 1751 cm⁻¹ et à 1733 cm⁻¹. La bande d'absorption de la liaison (C-O) apparaît à 1175 cm⁻¹ pour le DOA et à 1150 cm⁻¹ pour le DBA. L'absorption des (CH₂) méthyléniques se situe vers 2976 cm⁻¹ et 2950 cm⁻¹ pour le DOA et le DBA respectivement.

Les figures : V.27, V.28, V.29, V.30, V.31, V.32 et V.33 illustrent les spectres de DOA et DBA obtenus en utilisant différents catalyseurs. Pour un même produit, et quelque soit le catalyseur employé pour son obtention, on obtient toujours des spectres parfaitement identiques, même dans leurs moindres détails.

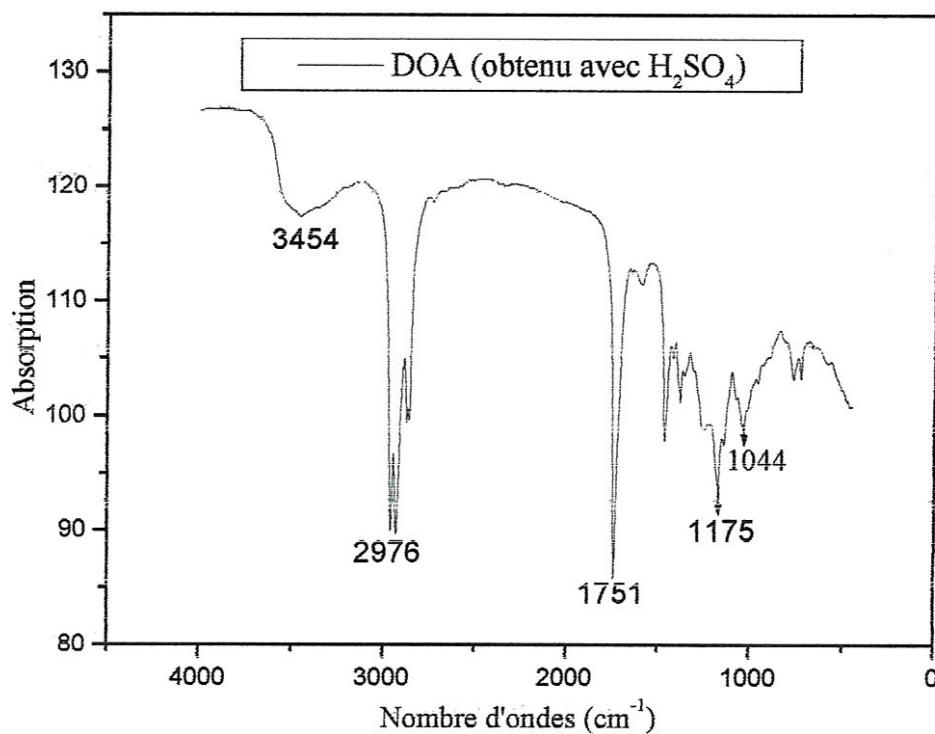


Figure V.27 Spectre IR de DOA avec L'acide sulfurique comme catalyseur.

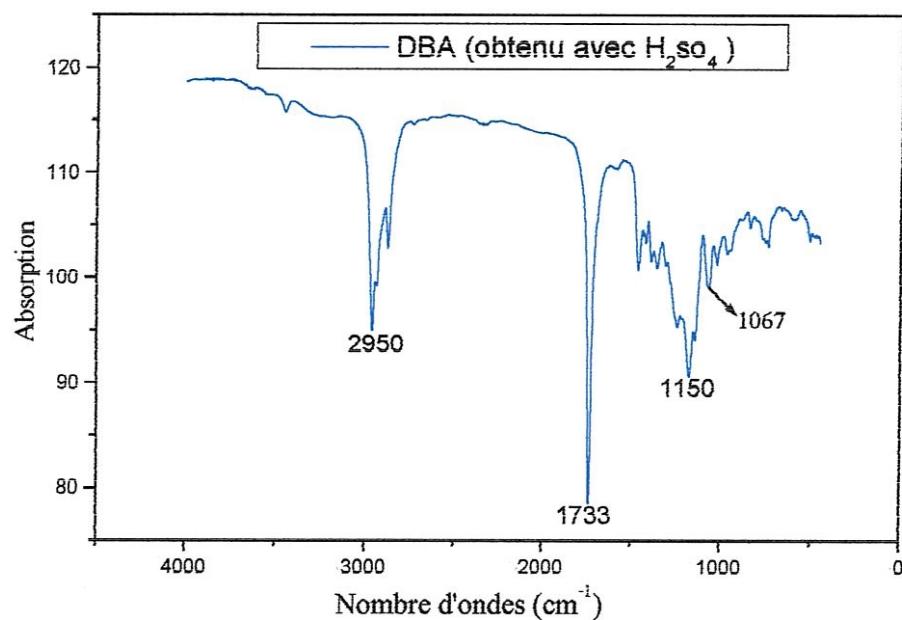


Figure V.28 Spectre IR de DBA avec l'acide sulfurique comme catalyseur.

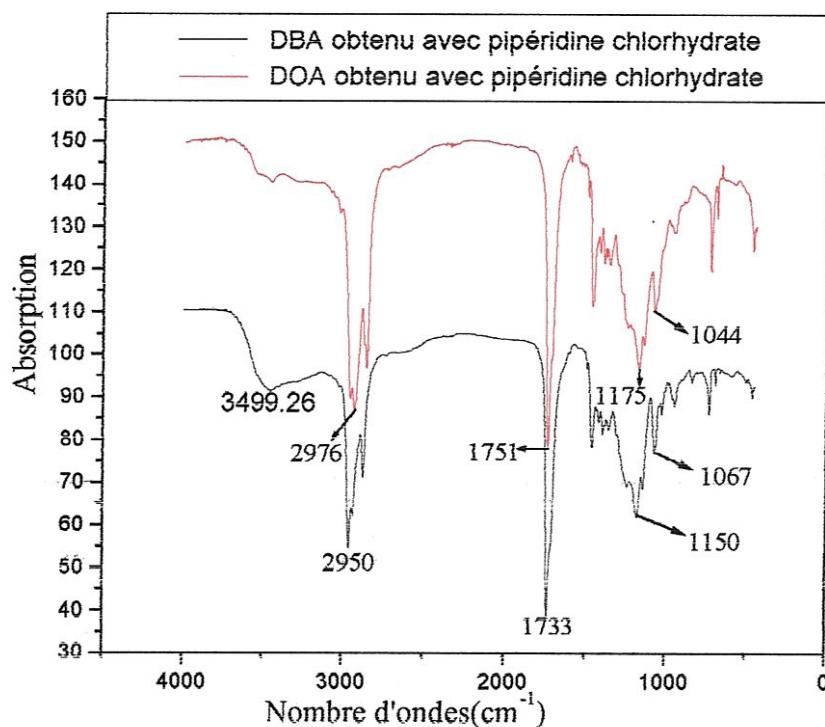


Figure V.29 Spectre IR de DBA et DOA avec Pipéridine Chlorhydrate comme catalyseur.

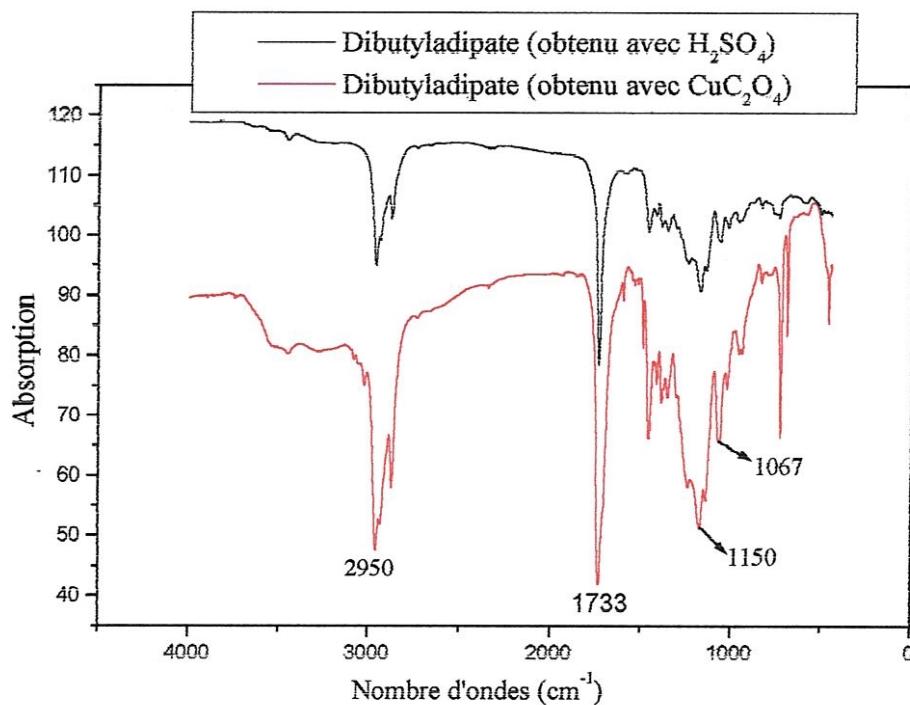


Figure V.30 Spectre IR de DBA avec l'acide sulfurique et CuC₂O₄ comme catalyseurs

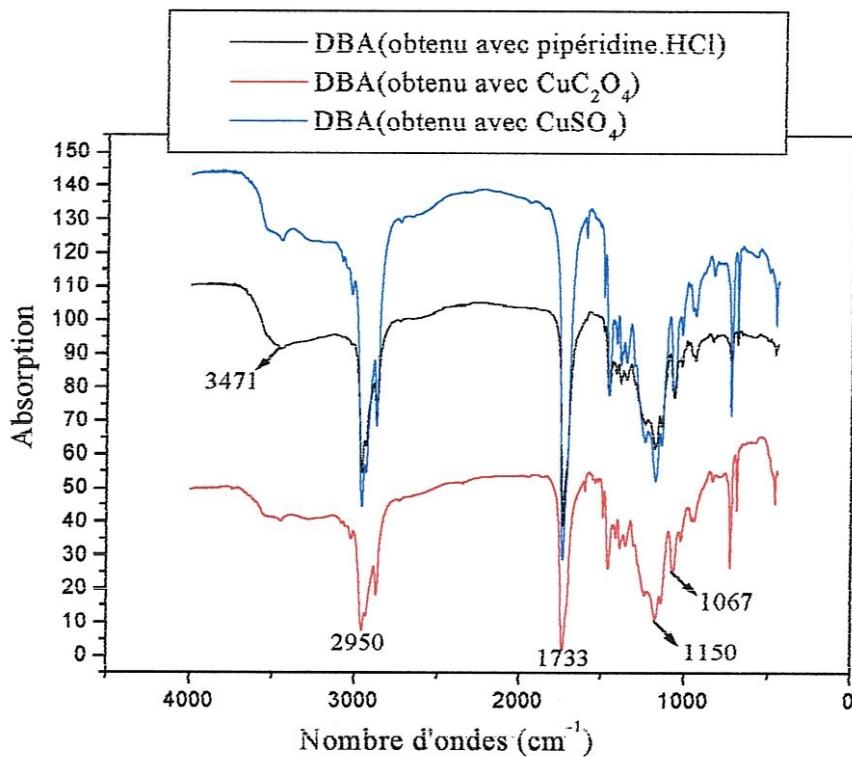


Figure V.31 Spectre IR de DBA avec Pipéridine Chlorhydrate, CuC₂O₄ et CuSO₄ comme catalyseurs.

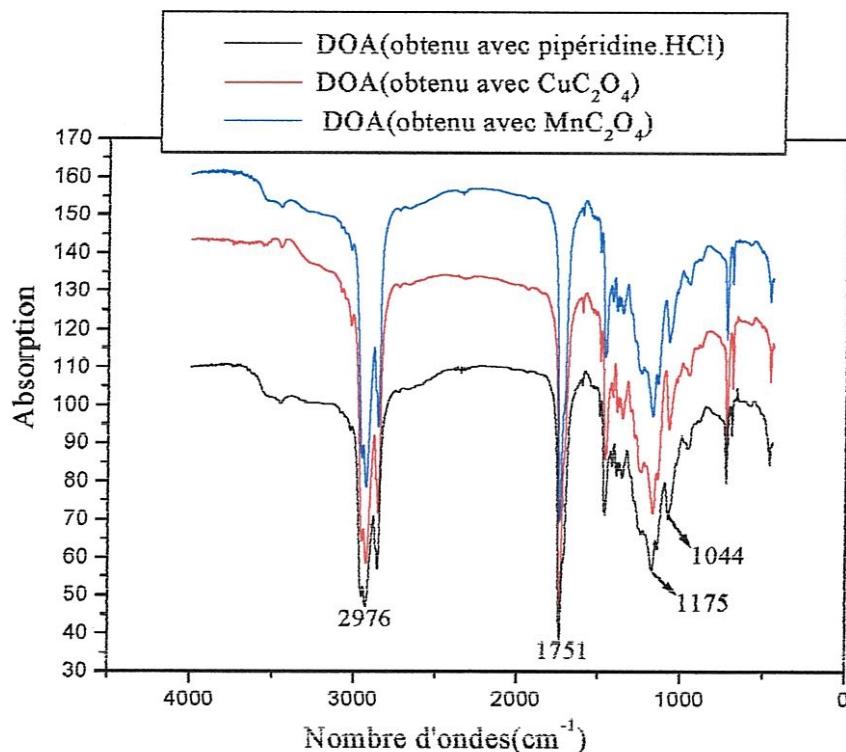


Figure V.32 Spectre IR de DOA avec pipéridine Chlorhydrate, CuC₂O₄ et MnC₂O₄ comme catalyseurs.

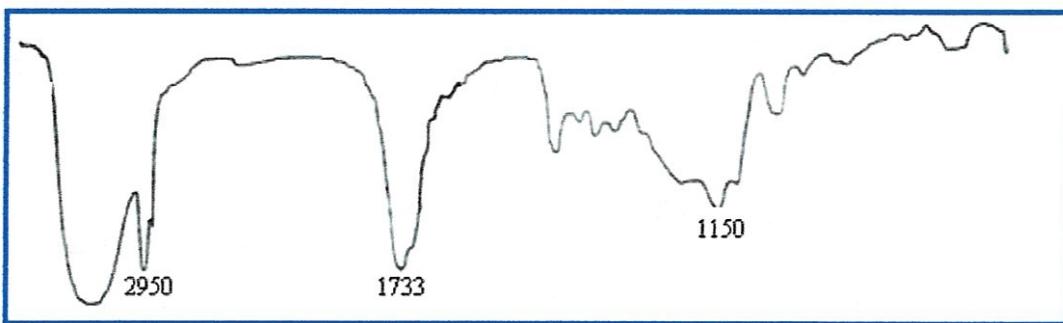


Figure V.33 Spectre IR de DBA obtenu avec l'aliquat336 comme catalyseur.

Spectrométrie UV-Visible :

Les structures des DOA et DBA sont pauvres en groupes chromophores, leur absorption dans l'UV est attribuée essentiellement au chromophore C=O d'ester. Ainsi en utilisant des concentrations de l'ordre de 10^{-5} M dans le méthanol, les spectres UV des DOA et DBA tirés à température ambiante, absorbent à des longueurs d'ondes différentes. En effet, Le DOA montre une absorption intense (figure V.34) qui se situe à 258 nm, alors que le DBA montre une bande d'absorption plus intense et de structure moins fine (figure V.35), elle se situe vers 231 nm.

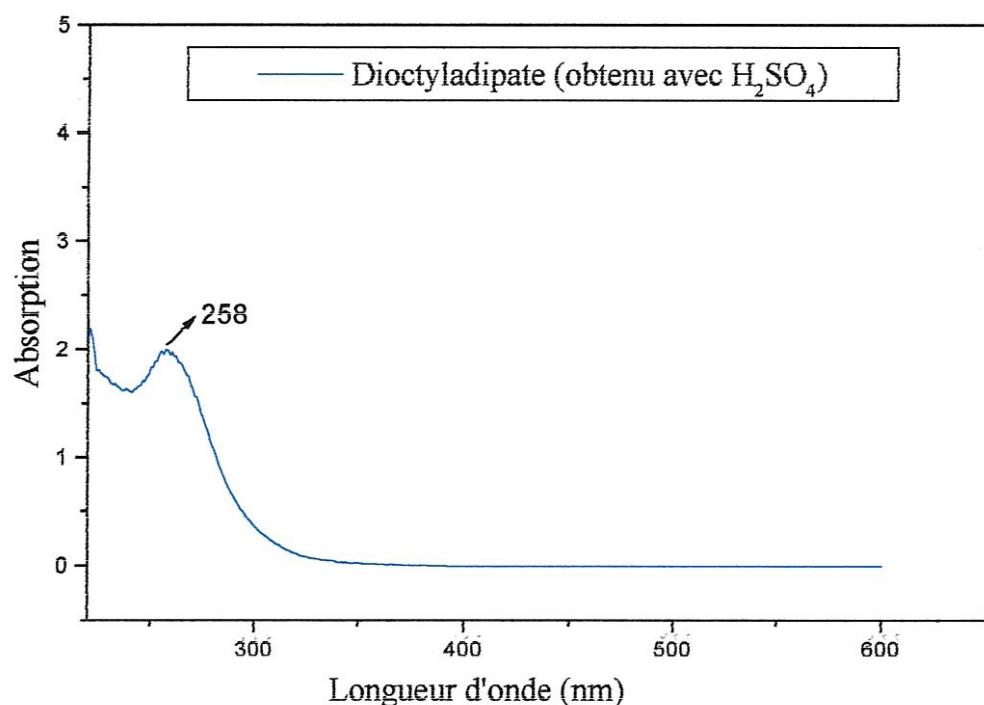


Figure V.34 Spectre UV-Visible de DOA avec l'acide sulfurique comme catalyseur.

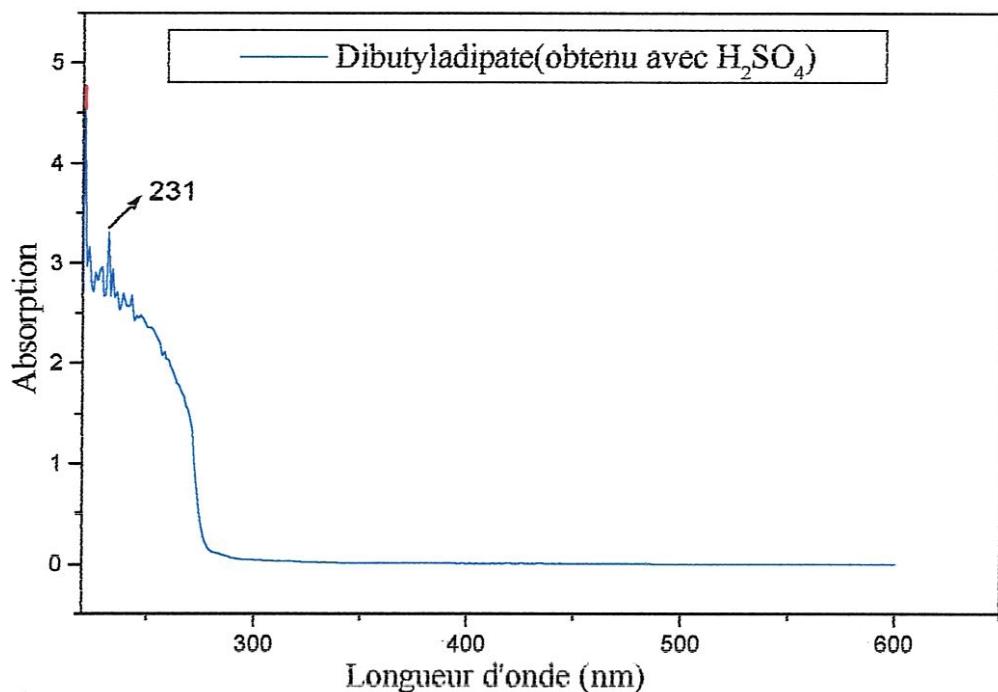


Figure V.35 Spectre UV- Visible de DBA avec l'acide sulfurique comme catalyseur.

Plastifiant	IR (film , νcm^{-1})		U.V (λ_{max} nm)	Indice de réfraction de référence		Densité	
	C=O	C-O		n_D	$(n_D)^*$	d	$(d^{20})^*$
	1733	1150	$\lambda = 231$	1.435	1.4369	0.9600	0.9615
DOA	1751	1175	$\lambda = 258$	1.446	1.4478	0.8791	0.8806

$(n_D)^*$ Indice de réfraction de référence [40]

$(d)^*$ Densité de référence [40]

Tableau V.6 Caractéristiques des adipates (DBA, DOA).

Spectroscopie de masse

Cette technique constitue une méthode importante pour la détermination des structures. Elle présente l'avantage de ne nécessiter que de très faibles quantités de matières.

Principe : L'échantillon vaporisé dans la chambre d'ionisation d'un spectrographe de masse est soumis au bombardement d'un faisceau d'électrons.

Les ions positifs formés dans la source sont accélérés par une différence de potentiel et triés par un champ magnétique qui dévie plus ou moins leur trajectoire selon la

valeur du rapport de la masse à la charge (m/z), puis ils sont collectés et enregistrés. Les rapports m/z sont portés en abscisses, et leur abondance relative en ordonnées. Les ruptures de liaisons conduisent, en effet, à la formation des fragments ioniques les plus stables, et leur identification permet de se représenter la façon dont les atomes sont assemblés dans l'édifice moléculaire [38].

La spectrographie de masse constitue une méthode de choix, pour déterminer les masses moléculaires (M), puisque dans 80 à 90% des cas, l'ion moléculaire correspond au pic de masse la plus élevée du spectre. Ce pic peut être absent si l'ion moléculaire est instable et, s'il se décompose avant d'atteindre le collecteur : le dernier pic observé possède une masse inférieure à (M .)

La spectroscopie de masse utilisée pour la détermination par exemple de la structure du dibutyladipate (DBA) a été réalisée par la méthode de pulvérisation ionique (electrospray ionisation (ESI-MS)) à 10 et 25 volts.

Le dibutyladipate présente des spectrogrammes de pic moléculaire à 10 et 25 volt (Figure V.12), avec les résultats suivants:

MS ESI $^+$ 10 Volt, m/z : 259.24 $[M + H]^+$ (100%); 297, 22 $[M + K]^+$ (95%).

MS ESI $^+$ 25 volt, m/z : 281.23 $[M + Na]^+$ (97.5%); 297.02 $[M + K]^+$ (100%); 259.18 $[M + H]^+$ (1%).

Ces résultats sont parfaitement en accord avec la masse moléculaire de la structure proposée à notre composé.

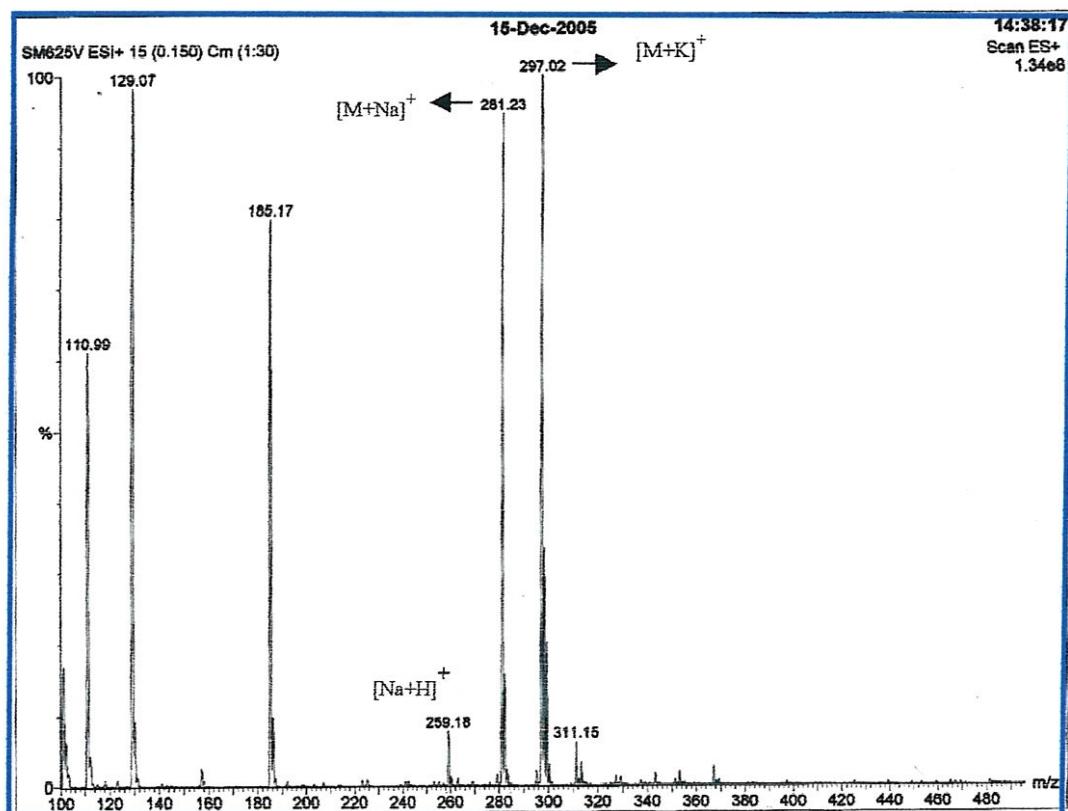
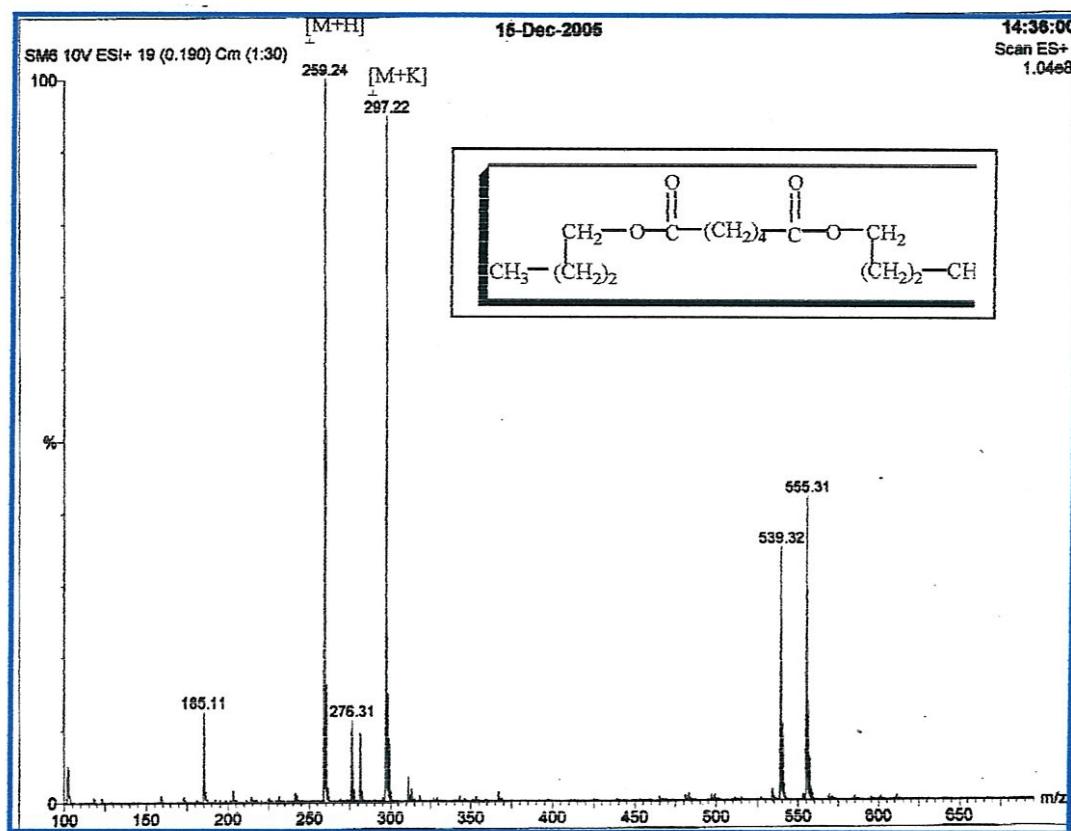


Figure V.36 Spectrogrammes (ESI-MS) de dibutyladipate à 10V et 25V

Conclusion

L'emploi des oxalates et des sulfates de cuivre de zinc et de manganèse, la pipéridine chlorhydrate et l'aliquat336, comme catalyseurs s'est avéré très fructueux pour la synthèse de dioctyl adipate (DOA) et de dibutyl adipate (DBA).

Les rendements et la pureté de ces plastifiants ont été considérablement améliorés par rapport au procédé utilisant l'aide sulfurique. La pipéridine chlorhydrate semble être le catalyseur le plus intéressant parmi tous ces catalyseurs, avec un rendement qui atteint 95.5 % en DOA et 94 % en DBA.

Il convient de souligner l'importance d'éliminer l'eau en formant un mélange azéotropique avec le toluène, en vu de déplacer l'équilibre et d'obtenir des rendements meilleurs.

L'emploi des quantités stoechiométriques des produits de départ (acide adipique et octanol ou butanol), est très bénéfique du point de vue économie et rentabilité. Aussi, l'augmentation de la température jusqu'à à 200°C, nous a permis d'élever la vitesse de la réaction comme dans le cas des aromates, tout en évitant la formation de sous-produits indésirables.

Enfin, les caractéristiques structurales du (DOA) et (DBA) ont été confirmées à l'aide des méthodes physico-chimiques et spectrométriques usuelles.

Conclusions générales

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie appliquée (L. C. A) à l'université de Guelma. Il porte essentiellement sur la mise au point et le développement d'une méthode de synthèse aboutissant à deux exemples de séries d'esters organiques à savoir les esters aromates et les plastifiants adipates.

Dans un premier temps, nous avons donné un aperçu général sur les propriétés, la nature et les domaines d'application de ces composés, ainsi que l'étude de la réaction d'estérification utilisée pour leur obtention. L'accent a été mis sur le rôle du catalyseur pour cette réaction, et aussi sur le fait que ses substances doivent répondre strictement aux normes exigées par les législations internationales.

Ces produits sont obtenus jusqu'à présent, en utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur. C'est dans cette optique que nous avons opté pour une nouvelle alternative, utilisant les oxalates et les sulfates de cuivre, de zinc et de manganèse, la pipéridine chlorhydrate et l'aliquat336 comme catalyseurs. En effet l'adoption de cette approche, en mettant à profit les performances de ces catalyseurs, est entièrement satisfaisante pour la préparation d'une dizaine d'esters aromates et d'une classe importante de plastifiants qui sont le dioctyl adipate (DOA) et le dibutyl adipate (DBA).

Au terme de cette étude, on peut tirer les conclusions suivantes:

L'utilisation de l'acide sulfurique s'avère une méthode plus générale pour accéder à tous les esters proposés. Cependant, la mauvaise qualité des produits obtenus qui sont souillés avec des produits de dégradation et la médiocrité de leurs rendements, rend cette voie moins commode.

En revanche, l'utilisation des nouveaux catalyseurs, donne des rendements quantitatifs, et la qualité des produits obtenus est nettement supérieure. Dans tout les cas, on obtient des produits de couleur claire et parfaitement transparents, ce qui évite des opérations de traitement coûteuses et souvent très complexes.

L'augmentation de la température à 200°C, permet d'élever d'une manière considérable la vitesse de la réaction d'estérification, tout en évitant la formation de produits de dégradation observés lors de l'utilisation de l'acide sulfurique.

Il convient de signaler que les catalyseurs employés possèdent une activité et une sélectivité accrues en vers certains esters. En effet, les meilleurs résultats ont été obtenus avec les adipates, avec des rendements quantitatifs qui atteignent par exemple 95.5 pour le dioctyl adipate (DOA) avec la pipéridine chlorhydrate qui semble être le plus intéressant parmi ces catalyseurs.

Par ailleurs, l'utilisation de ces catalyseurs ne s'est pas révélée une procédure générale. Elle s'est traduite par un échec par exemple, et ce quelques soient les conditions opératoires utilisées, lors de la préparation des aromates issus d'alcools d'ordre inférieur.

Les structures d'esters que nous avons préparées, ont été identifiées par les méthodes physico-chimiques et spectrométriques courantes (R_f , n_D , d , I.R, UV-Visible, spectrométrie de masse...).

L'utilisation de ces nouveaux catalyseurs, peut être importante dans le développement des technologies propres, puisqu'elle évite la pollution et la corrosion des installations industrielles. Un autre avantage, est la capacité de récupérer et de réutiliser ces catalyseurs. Cette nouvelle approche peut être également étendue à d'autres réactions, dans lesquelles ce genre de catalyseurs peut être utilisé, comme les réaction d'alkylation, de condensation, de déshydratation.... Ce fait implique une importance particulière, de ces catalyseurs pour certaines industries de la chimie fine, par exemple celles qui produisent des parfums, des arômes, des cosmétiques et des substances pharmaceutiques.

TROISIEME PARTIE

Protocoles Expérimentaux

Remarques Générales.

Dans cette partie de notre travail, nous essayerons d'exposer les modes opératoires et les caractéristiques des esters aromates et adipates (DOA et DBA).

❖ **Purification des réactifs et des produits des réactions** Dans toutes les réactions, le toluène utilisé comme solvant a été purifié par distillation, et certains réactifs ont été soigneusement séchés avant leur usage. La purification des produits est effectuée en utilisant différentes techniques, comme l'extraction, le séchage, la distillation et la chromatographie sur colonne (éluant : dichlorométhane).

➤ **Chromatographie sur couche mince (CCM) :** L'avancement des réactions a été suivi par chromatographie sur couche mince à l'aide de plaques en aluminium enduites de silice (Merck 60 F254, épaisseur de la couche 0,25 mm). Après élution, les tâches sont visualisées sous lumière U.V ($\lambda = 254\text{-}366 \text{ nm}$) solvant de migration acétate d'éthyle, dichlorométhane.

➤ **Chromatographie en phase gazeuse (CPG) :** Le purification des produits a été suivi par chromatographie en phase gazeuse sur un chromatograhe SHUMADZU GC 8A avec une colonne de $2\text{m}\times 5\text{mm}$, phase stationnaire (3% SE30, chromosorb Waw 80%) et N_2 : gaz vecteur.

❖ **Caractérisation des produits :**

➤ **Point de fusion (Pf) :** Les points de fusion des catalyseurs ont été mesurés sur un appareil electrothermal (IA9000).

➤ **Indice de réfraction :** Le réfractomètre utilisé est le réfractomètre d'ABBE, il permet la détermination d'indice de réfraction compris entre 1,300 et 1,700.

➤ **Spectre infrarouge (IR) :** Les spectres d'infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum one FT-IR. Spectrometer. Les différentes absorptions (ν) sont indiquées en cm^{-1} .

➤ **Spectre UV-Visible :** Les spectres UV-Visible ont été mesurés par un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau model **JASCO V530** fixée par bain thermostaté à effet peltier, le trajet optique des cellules en quartz est de 1 cm.

➤ **Spectre de masse :** Le spectre de masse a été enregistré sur un spectromètre de masse **Jeol SX102** de haute résolution couplé à une HPLC (Waters) par la méthode « Electrospray Ionisation » positive à 25 v et 10 v au Laboratoire de chimie Biomoléculaire de l'Université de Montpellier II, France.

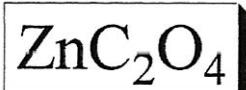
VI.1 Préparation des catalyseurs

VI.1.1 Préparation des oxalates de Cu et de Zn et de Mn

a) Mode opératoire général

Dans un bêcher de 250 ml, on met une masse m (g) de sulfate de zinc, de cuivre ou de manganèse. On ajoute 25 ml d'une solution d'acide oxalique (1M) et on chauffe. Une solution de soude (3M) est ajoutée goutte à goutte jusqu'à un pH égal à 4. On laisse la solution refroidir à la température ambiante. On filtre et on lave le précipité avec 20 ml d'eau distillée puis on le fait sécher à l'étuve pendant 60 minutes à 60°C.

➤ Oxalate de Zinc



a) Réactifs

Sulfate de zinc : 1.62 g ($n = 0.01$ mole)

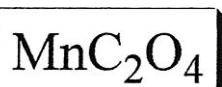
Acide oxalique : 0.9 g ($n = 0.01$ mole)

b) Caractérisation

$M = 153$ g/mol, $[\text{ZnC}_2\text{O}_4]$

$T_{\text{fus}} > \text{à } 400$ °C

➤ Oxalate de Manganèse



a) Réactifs

Sulfate de manganèse : 1.509 g ($n = 0.01$ mole)

Acide oxalique : 0.9 g ($n = 0.01$ mole)

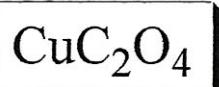
b) Caractérisation

$M = 143$ g/mol, $[\text{MnC}_2\text{O}_4]$

$T_{\text{fus}} > \text{à } 400$ °C

IR (KBr, ν en cm^{-1}): 1652 (C=O), des ions oxalates (C_2O_4^-).

➤ **Oxalate de Cuivre**



a) Réactifs

Sulfate de cuivre : 1.595 g ($n = 0.01$ mole)

Acide oxalique : 0.9 g ($n = 0.01$ mole)

Caractérisation

$M = 151$ g/mol, $[\text{CuC}_2\text{O}_4]$

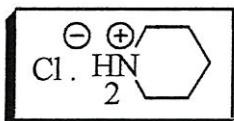
$T_{\text{fus}} > \text{à } 400$ °C

VI.1.2 Préparation de la pipéridine chlorhydrate

a) Mode opératoire

Dans la pipéridine pure, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux issu de l'action de 10 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré sur une quantité de 4 grammes de chlorure de sodium (Na Cl). Après sept heures ou plus de barbotage d'acide, la réaction est terminée. On obtient un solide blanc qui sera filtré, et lavé avec une petite quantité d'hexane, puis séché dans une étuve à 50°C pendant 4 heures.

➤ **Pipéridine Chlorhydrate**



a) Réactifs

Pipéridine : 9.972 ml ($n = 0.1$ mole)

Acide sulfurique : 5.43 g ($n = 0.1$ mole)

Chlorure de sodium 11.7 g ($n = 0.2$ mole)

b) Caractérisation

$M = 120.5$ g/mol, $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NCl}]$

$T_{\text{fus}} = 248$ °C

IR (KBr, ν en cm^{-1}): 718 (N-H), 2949 (C-H)

VI.2 Préparation des aromates

Mode opératoire Général:

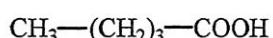
Dans un ballon à trois tubulures équipé de deux thermomètres, d'un réfrigérant, et d'un Dean Stark, sont mélangés un équivalent d'acide carboxylique, trois équivalents d'alcool et une petite quantité (0.5% par rapport à l'alcool) du catalyseur (H_2SO_4 , oxalate et sulfate de zinc, de cuivre ou de manganèse, chlorhydrate de pipéridine ou l'aliquat336) et une quantité aliquote de toluène. On chauffe graduellement le ballon, jusqu'à dissolution complète de l'acide carboxylique. La température de la réaction est environ 160 avec H_2SO_4 et 200°C pour les autres catalyseurs. Après une heure, la température de la vapeur se stabilise vers 82°C. L'ajout du toluène dans le milieu réactionnel conduit à la formation d'un mélange azéotrope (toluène + eau) qui bout à 82°C ce qui est une façon simple et efficace pour éliminer l'eau formée. Le distillat est recueilli dans un tube gradué. On maintient le reflux pendant (t) heures. Lorsque la distillation du toluène commence, la température de la vapeur augmente de nouveau indiquant la fin de la formation de l'eau et par conséquent l'arrêt de la réaction. D'après la quantité d'eau formée, on peut déduire le rendement en ester [43].

Purification des aromates obtenus :

Refroidir à la température ambiante et verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter, laver 2 fois avec (v) ml d'eau glacé en agitant vigoureusement, laisser à décanter et éliminer la phase aqueuse. Réunir les deux phases aqueuses et leur ajouter une quantité en excès (v') ml d'un solvant (hexane ou éther diéthylique) en agitant fortement pour extraire ce qui reste de la phase organique. Réunir les deux phases organiques en une seule phase et laver avec (v'') ml de solution d'hydrogénocarbonate de sodium (2.5%) puis éliminer la phase aqueuse.

Sécher la phase organique contenant l'ester sur un desséchant approprié (Na_2SO_4 ou $MgSO_4$) pendant une dizaine de minutes. Après le séchage, filtrer pour séparer la phase organique ; En faire une distillation simple suivie d'une distillation sous vide.

➤ Préparation de l'acide valérique :



a) Mode opératoire :

Pour préparer cet acide on met 24 g de KMnO_4 et 10ml d'eau distillée et 4.3 g de NaOH dans un ballon tricolle équipé d'un agitateur et d'une ampoule à brome, le contenu du ballon est bien agité. Ensuite l'alcool amylique 12 ml ajouté gouttes à gouttes durant une heure. En maintenant la température entre 18°C et 24°C. Après l'addition de l'alcool, le mélange réactionnel est agité encore pendant 30 minutes et laissée reposer à température ambiante durant une nuit. La solution est décolorée, le dioxyde de manganèse obtenu comme précipité est filtré et lavé le filtrat est concentrée jusqu'à 30 ml et laisser refroidir, en suite acidifié avec 18 ml d' H_2SO_4 à (50%) pour séparer l'acide valérique des ses sels potassiques. La phase organique contenant l'acide valérique est séparée par décantation, et l'acide valérique restant dans la phase aqueuse est extrait 3 fois avec le tétrachlorure de carbone. Les deux phases organiques sont collectées et séchées avec le Na_2SO_4 . Après séchage, on filtre pour séparer la phase organique du desséchant. Enfin pour avoir l'acide valérique pur on procède à une distillation.

L'acide valérique est un liquide incolore avec une odeur assez désagréable caractéristique, il est peu soluble dans l'eau froide et bien soluble dans l'alcool et le tétrachlorure de carbone [44].

b) Caractérisation

$M = 102.0787 \text{ g/mol}$, pour $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2]$.

Rendement (%) = 82.616. odeur désagréable.

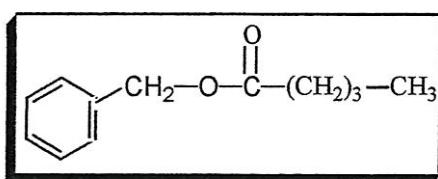
$T_{eb} = 186.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

IR (film, } v \text{ en cm}^{-1}): 3654 (OH), 1724 (C=O).

$n_d = 1.404$ à 35°C .

$n_d^{20} = 1.4086$ (Indice de réfraction de référence []).

➤ Valérate de benzyle:



a) Réactifs :

Alcool benzylique : 13.461 ml ($n = 0.12$ mole).

Acide valérique : 6.5 ml (n = 0.19 mole).

Acide sulfurique : 16 ml (n = 0.33 mole).

Temps de la réaction (t) : 3 heures.

b) Caractérisation

M = 192.127 g/mol, pour [C₁₂H₁₂O₂].

Rendement (%) = 59.5.

T_{eb} = 252 °C.

n_d = 1.41 à 35°C.

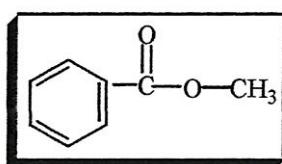
d = 0.8933 à 35°C.

R_f : 0.738 (acétate d'éthyle / hexane : 50/50).

IR (film, v en cm⁻¹) : 1743 (C=O), 1193 (C-O).

U.V-Visible (λ_{max} nm) : 258 nm.

➤ **Benzoate de méthyle ;**



a) Réactifs

Méthanol : 39.7g (n = 1.24 mole).

Acide benzoïque : 20g (n = 0.631 mole).

Acide sulfurique : 12 ml (n = 0.11 mol).

Temps de la réaction (t) : 2.5 heures.

b) Caractérisation

M = 120.064 g/mol, pour [C₈H₈O₂].

Rendement (%) = 74.

T_{eb} = 198.5 °C.

n_d = 1.51 à 35°C.

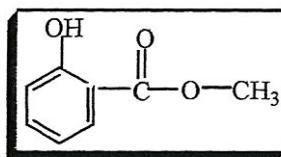
d = 0.8962 à 35°C.

R_f : 0.85 (acétate d'éthyle / hexane : 50/50).

IR (film, v en cm⁻¹) : 1733 (C=O), 1276 (C-O).

U.V Visible (λ_{max} nm) : 273 nm.

➤ Salicylate de méthyle



a) Réactifs :

Méthanol : 71.5g (n = 2.23 mole).

Acide salicylique : 20.7g (n = 0.15 mole).

Acide sulfurique : 16 ml (n = 0.3 mole).

Temps de la réaction (t) : 3 heures.

b) Caractérisation

M = 152.064 g/mol, pour [C₈H₈O₃].

Rendement (%) = 68.

T_{eb} = 223 °C.

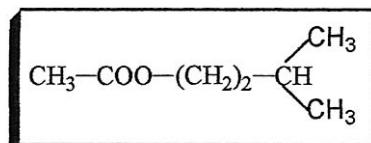
n_d = 1.53 à 35°C.

d = 1.1249 à 35°C.

Rf : 0.833 (acétate d'éthyle / hexane : 50/50).

IR (film, ν en cm⁻¹): 1674 (C=O), 1299 (C-O).

➤ acétate d'isoamyle:



a) Réactifs :

Alcool iso amylique : 22 ml (n = 0.20 mole).

Acide acétique : 30 ml (n = 0.52 mole).

Acide sulfurique : 1 ml (n = 0.01 mole).

Temps de la réaction (t) : 3 heures.

b) Caractérisation

M = 130 g/mol, pour [C₇H₁₄O₂].

Rendement (%) = 81.

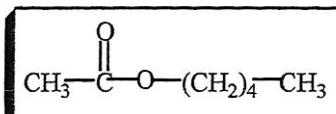
$T_{eb} = 142 \text{ } ^\circ\text{C}$.

$n_d = 1.40$ à 35°C .

$d = 0.7629$ à 35°C .

IR (film, ν en cm^{-1}): 1746 (C=O), 1239 (C-O).

➤ Acétate d'amyle:



a) Réactifs :

Alcool amylique 22.22 ml (n = 0.204 mole).

Acide acétique 24.857 ml (n = 0.435 mole).

Acide sulfurique 5 ml (n = 0.094 mole).

Temps de la réaction (t) : 3 heures.

b) Caractérisation

M = 130.112 g/mol, pour [C₇H₁₄O₂].

Rendement (%) = 65.

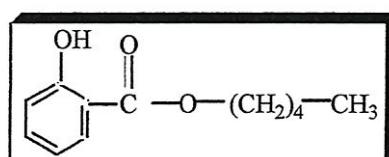
$T_{eb} = 148 \text{ } ^\circ\text{C}$.

$n_d = 1.398$ à 35°C .

$d = 0.8933$ à 35°C .

IR (film, ν en cm^{-1}) : 1746 (C=O), 1239 (C-O).

➤ salicylate d'amyle:



a) Réactifs :

Alcool amylique 24.691 ml (n = 0.226 mole).

Acide salicylique 14 g (n = 0.101 mole).

Acide sulfurique 3.036 ml (n = 0.057 mole).

Temps de la réaction (t) : 3 heures.

b) Caractérisation

M = 192.127 g/mol, pour [C₁₂H₁₆O₂].

Rendement (%) = 70.5.

T_{eb} = 276 °C à 1 atm.

n_d = 1.498 à 35°C.

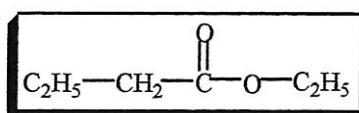
d = 0.8933 à 35°C.

Rf : 0.825 (acétate d'éthyle / hexane : 50/50).

IR (film, ν en cm⁻¹): 1674 (C=O), 1299 (C-O).

U.V Visible (λ_{max} nm): 259 nm.

➤ **Butyrate d'éthyle:**



a) Réactifs :

Alcool éthylique 37.848 ml (n = 0.65 mole).

Acide butyrique 11.927 ml (n = 0.13 mole).

Acide sulfurique 1.4 ml (n = 0.0265 mole).

Temps de la réaction (t) : 6 heures.

b) Caractérisation

M = 122.095 g/mol, pour [C₆H₁₂O₂].

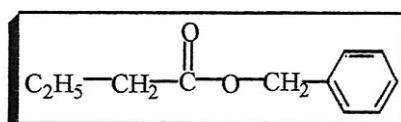
Rendement (%) = 50.

T_{eb} = 121°C.

n_d = 1.391 à 35°C.

IR (film, ν en cm⁻¹): 1735 (C=O), 1188 (C-O).

➤ **Butyrate de benzyle.**



a) Réactifs :

Alcool benzylique: 23.573 ml (n = 0.227 mole).

Acide butyrique : 10.416 ml (n = 0.113 mole).

Acide sulfurique : 2.394 ml (n = 0.0454 mole).

Temps de la réaction (t) : 6 heure.

b) Caractérisation

M = 192.127 g/mol, pour [C₁₂H₁₆O₂].

Rendement (%) = 61.

T_{eb} = 238 °C.

n_d = 1.501 à 35°C.

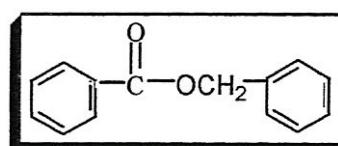
d = 0.8416 à 35°C.

Rf : 0.801 (acétate d'éthyle / hexane : 50/50).

IR (film, v en cm⁻¹): 1733 (C=O), 1172 (C-O).

U.V Visible (λ_{max} nm): 25 nm.

➤ **Benzoate de benzyle**



a) Réactifs :

Alcool benzylique: 17.0528 ml (n = 0.164 mole).

Acide benzoïque : 10 g (n = 0.082 mole).

Acide sulfurique ; 0.435 ml (n = 0.0082 mole).

Temps de la réaction (t) : 3 heures.

b) Caractérisation

M = 212.095 g/mol, pour [C₁₄H₁₂O₂].

Rendement (%) = 53.

T_{eb} = 323°C.

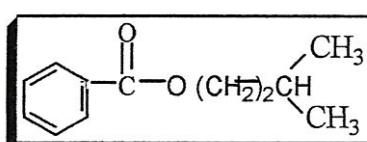
n_d = 1.555 à 35°C.

d = 1.0562 à 35°C.

Rf : 0.756 (acétate d'éthyle / hexane : 50/50).

IR (film, v en cm⁻¹): 1733 (C=O), 1275 (C-O).

➤ **Benzoate d'iso-amyle**



a) Réactifs :

Alcool iso amylique : 14.232 ml ($n = 0.131$ mole).

Acide benzoïque 8 g ($n = 0.065$ mole).

Acide sulfurique 0.4 ml ($n = 0.0065$ mole).

Temps de la réaction (t) : 3.5 heures.

b) Caractérisation

M = 192.127 g/mol, pour [C₁₂H₁₂O₂].

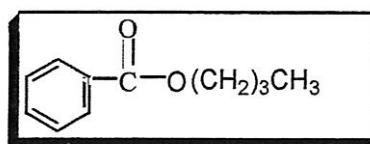
Rendement (%) = 65.69.

T_{eb} = 262 °C.

n_d = 1.555 à 35°C.

d = 0.9397 à 35°C.

Rf : 0.656 (acétate d'éthyle / hexane : 50/50).

➤ **benzoate de butyle****a) Réactifs :**

Butanol : 15 ml ($n = 0.164$ mole).

Acide benzoïque 10 g ($n = 0.082$ mole).

Acide sulfurique 0.44 ml ($n = 0.0082$ mole).

Temps de la réaction (t) :

Temps de la réaction (t) : 3 heures.

b) Caractérisation

M = 178.116 g/mol, pour [C₁₁H₁₄O₂].

Rendement (%) = 54.

T_{eb} = 248 °C.

n_d = 1.499 à 35°C.

d = 1.0092 à 35°C.

Rf : 0.759 (acétate d'éthyle / hexane : 50/50).

VI.3 Préparation des plastifiants adipates (DOA et DBA)

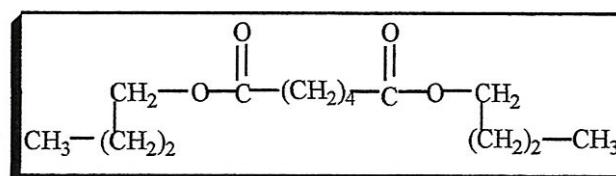
Mode opératoire Général:

Dans un ballon à trois tubulures équipé de deux thermomètres, d'un réfrigérant, et d'un Dean Stark, sont mélangés un équivalent d'acide adipique, deux équivalents d'octanol (ou de butanol) et une petite quantité (0.5% par rapport à l'alcool) du catalyseur (H_2SO_4 , oxalate et sulfate de zinc, de cuivre, de manganèse, chlorhydrate de pipéridine ou l'aliquat336) et une quantité aliquote de toluène. On chauffe lentement le ballon jusqu'à dissolution complète de l'acide adipique. La température de la réaction est environ 160°C avec H_2SO_4 et 200°C pour les autres catalyseurs. Après une heure, la température de la vapeur se stabilise vers 82°C. Le distillat est recueilli dans un tube gradué. On maintient le reflux pendant (t) heures ; lorsque la distillation du toluène commence, la température de la vapeur augmente de nouveau indiquant la fin de la formation de l'eau et par conséquent l'arrêt de la réaction. D'après la quantité d'eau formée, on peut déduire le rendement en ester.

Purification des adipates obtenus :

On laisse refroidir le mélange réactionnel. On ajoute de l'eau glacée. A l'aide d'une ampoule à décanter, on sépare les deux phases. La phase aqueuse est extraite à l'éther. La phase organique est lavé avec 10 ml d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium (2.5%). On sèche la phase organique avec du sulfate de sodium (ou $MgSO_4$). On filtre. On évapore le solvant, et on fait une distillation sous vide.

➤ **Préparation de dibutyl adipate (DBA)**



a) Réactifs :

Butanol : 18.301 ml ($n = 0.2$ mole).

Acide adipique : 10 g ($n = 0.1$ mole).

Acide sulfurique : 0.5 ml ($n = 0.01$ mole).

Toluène : 2.1 ml ($n = 0.0195$ mole).

Temps de la réaction (t) : 6 heures.

b) Caractérisation

M = 258.207 g/mol, pour [C₁₄H₂₆O₄].

Rendement (%) = 59.5.

T_{eb} = 146 °C.

n_d = 1.433 à 35°C.

d = 0.9650 à 35°C.

IR (film, ν en cm⁻¹): 1733 (C=O), 1150 (C-O).

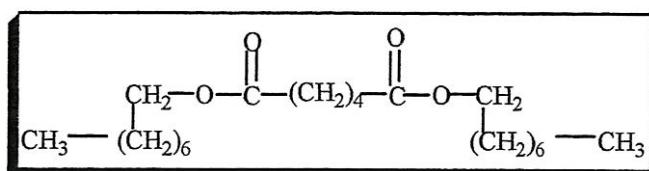
U.V-Visible (λ_{\max} nm): 231 nm.

Spectrometrie de masse:

MS ESI⁺ 10 Volt, m/z: 259.24 [M + H]⁺ (100%); 297, 22 [M + K]⁺ (95%).

MS ESI⁺ 25 volt, m/z: 281.23 [M + Na]⁺ (97.5%); 297.02 [M + K]⁺ (100%); 259.18 [M + H]⁺ (1%).

➤ **Préparation du dioctyladipate (DOA)**

**a) Réactifs :**

Octanol : 36 ml (n = 0.62 mole).

Acide adipique : 14 g (n = 0.1 mole).

Acide sulfurique : 1ml (n = 0.02 mole).

Toluène : 3.5 ml (n = 0.0195 mole).

Temps de la réaction (t) : 6 heures.

Caractérisation

M = 370.33 g/mol, pour [C₂₂H₄₂O₄].

Rendement (%) = 65.5.

T_{eb} = 214°C. à pression atmosphérique.

n_d = 1.443 à 35°C.

d = 0.8907 à 35°C.

IR (film, ν en cm⁻¹): 1751 (C=O), 1175 (C-O).

U.V -Visible (λ_{\max} nm): 258 nm.

Bibliographie

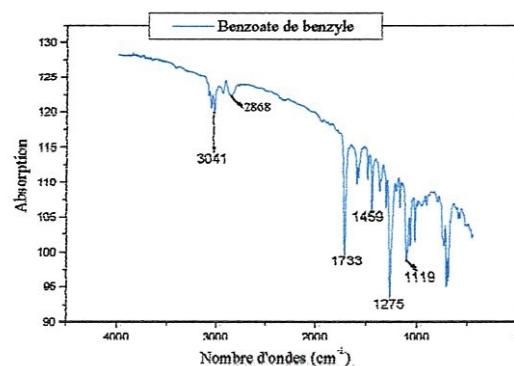
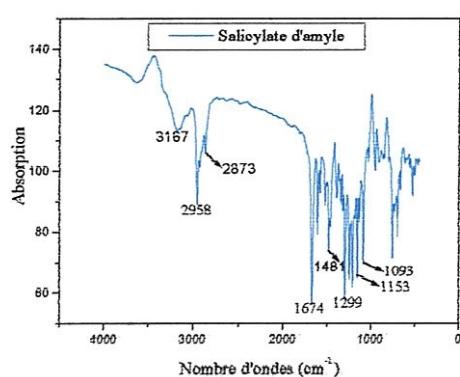
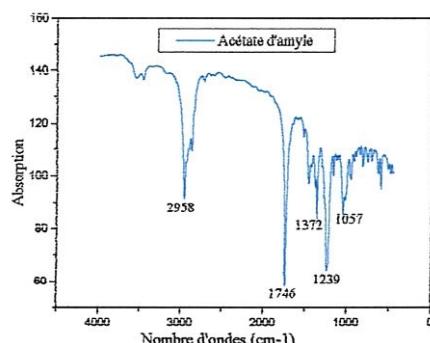
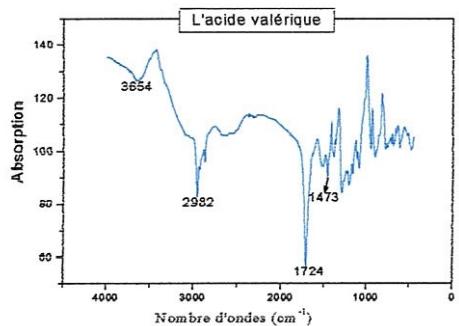
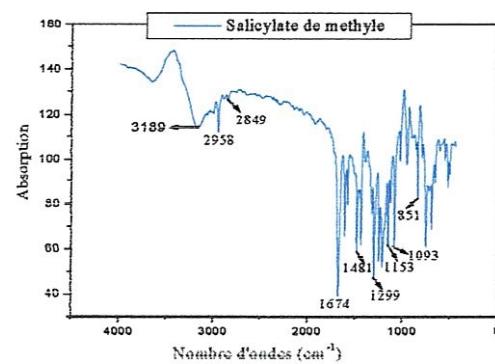
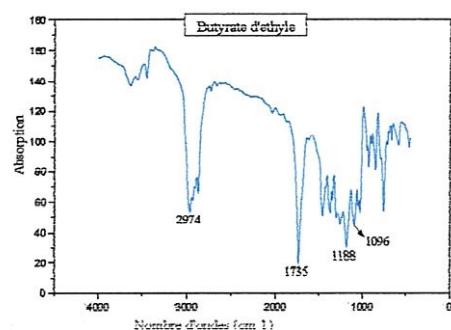
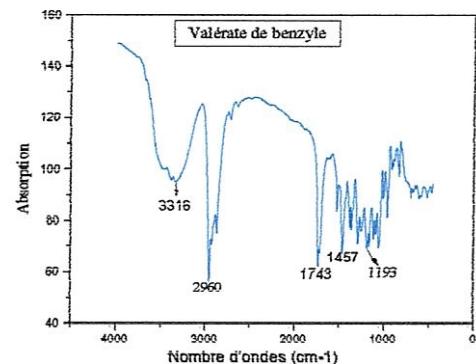
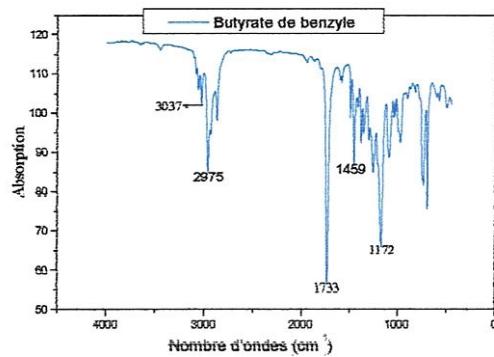
Références Bibliographiques

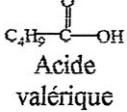
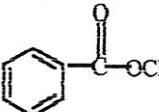
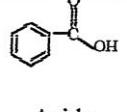
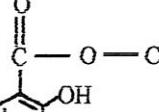
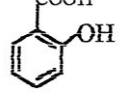
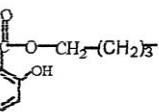
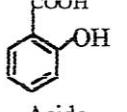
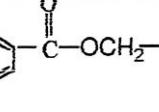
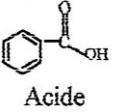
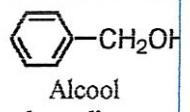
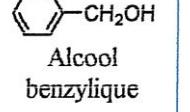
- [1] R.PERRIN et J.P.SCHARFF, Chimie industrielle T2 MASSON, Paris Milan Barcelone , 1995.
- [2] H.B.HEATH, G.REINECCIUS, Flavor chemistry and technology, van nostrand Reinholds Company, New York, 1986.
- [3] Z.P. BEDOUKIAN, Perfumery and flavouring synthetics third revised edition, New York (U.S.A), 1986.
- [4] Flavour & Fragrance Journal, Chichester; Wiley, New York, 1985.
- [5] Watford Turret Group, Food Ingredients & Processing International, .1991.
- [6] J.BRUNETION, Eléments de phytochimie et de pharmacognosie, Technique et Documentation, Lavoisier, 1987.
- [7] J.MARCH, Advanced organic chemistry, Fourth edition john Wiley & sons, 1992
- [8] P VERRIER, Plastifiants, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites, 2005, A 3231.
- [9] J.A.BRYDSON, Plastics materials, Sixth edition, Butterworth, Heinemann, 1995.
- [10] J.Mc.Murry, Chimie organique les grands principes, Dunod, 2000.
- [11] R.H.Y.SUBBAN ET A.K.AROF, Polymer Journal, Volume 40, Issue 8, August, European, 2004, pp 1841-1847.
- [12] J.A.Brydson, Plastics materials, Sixth edition, Butterworth, Heinemann, 1995, p.1, 19, 83.
- [13] W.kurz, J.P.Mercier et G Zambelli, Introduction a la science des matériaux, presses polytechniques et universitaires romandes Lausanne, 1995.
- [14] D.C. MILES et J.H.BRISTON, Technologie des polymères, Dunod, 1968.
- [15] J.VERDU, Adjuvants « Plastifiants », A3231, Technique de l'ingénieur, 1980.
- [16] J.P. TROTIGNON, J.VERDU, A.DOBRAZYNISKI et M.PIPERAUD, Précis de matières Plastiques structure, propriétés, mise en oeuvre, normalisation, Nathan, Paris, 1996, p 25.
- [17] G.MARTINO, Catalyse, J 1200, Technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés, 1994.
- [18] M.GARRIC, Chimie générale, 3° édition, Dunod, Paris, 1986.
- [19] I.MOUKHLENOV, A. GORSTEIN, E. TOUMARKINA et V. TAMBOVTSEVA, Principes de technologie chimique, Editions MIR.MOSCOU, 1986, pp 144-154.
- [20] F.A.CAREY, R.J.SUNDBERG, Chimie organique avancée, De Boeck université, 1997.

- [21] G.MARTINO, Catalyse, Technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés, 1994, J 1200.
- [22] L.NIKOLAIEV, Chimie Moderne, Editions MIR .MASCOU, 1974, pp 274-280.
- [23] L.Pizzio, P.Vasquez, C.Caceres and M.Blanco, Tungstophosphoric and molybdo-phosphoric acids supported on zirconia as esterification catalysts, *Catalysis letters*, 2001, vol.77.N°4, pp 233-239.
- [24] D.COMMEREUC, Catalyse de coordination, Technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés chimiques, 1994, J 1220.
- [25] J-E.GERMAIN, Catalyse de contact, J 1180, Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés chimiques, 1979.
- [26] X.G.Zhao, Q.Lin and W.D.Xiao, characterization of Pd-CeO₂/α-alumina catalyst for synthesis of dimethyl oxalate, *Applied catalysis*, 2005, p 284, pp 253-257.
- [27] I.MUKHLYONOV, E.DOBKINA, V.DERYUZHINA et V.SOROKO, Catalyst technology, Mir publishers, 1976.
- [28] R.LAMARTINE, J-P.SCHARFF, Estérification, J 5800, Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés, l'année 1992.
- [29] P.ARNAUD, Cours de chimie organique-15ème édition, DUNOD, Paris, 1990.
- [30] M.CHAVANNE, A.JULLIEN et G.J.BEAUDOIN, Chimie organique expérimentale, édition BELIN, bibliothèque Nationale du Canada, 1986.
- [31] K.WEISSERMEL et H.J.ARPE, Chimie organique industrielle, Masson, Paris, 1981.
- [32] V.POTAPOV, Chimie organique- Edition Mir Moscou, 1981.
- [33] A.CAVENDOR, D.JOHNSON et L.STEVENS, Chimie organique, New York, 1985.
- [34] H.GALONS, Chimie organique, Masson, Paris, 2000, p 181.
- [35] DOLGOV-Catalyseurs dans la chimie organique, 1959.
- [36] Chemical & Engineering News, 1996, june 24, 41.
- [37] G.CHAMPETIER, J.COSTE et M.GUILLOU, Chimie macromoléculaire, tome 2, Hermann, 1972.
- [38] A.KIRRMANN, J.CANTACUZENE et P. DUHAMEL, Chimie organique, t₃, Fonctions complexes ,O.P.U, Alger, 1984, pp 43-44, pp 62-65.
- [39] J.MATHIEU, R.PENACO et J.W.RAYAL, Introduction à la synthèse organique, Herman, 1985.
- [40] H.T.CLARKE et B.HAYNES, Chimie organique analyse qualitative et quantitative, Vuibert, 1975, pp 112-114, pp 132-142, 146-152.

- [41] R.M.SILVERSTEIN, G.C.BASLER et T.C.MORILL, Identification spectrométrique de Composés organiques, De Boeck & larcier s.a. pour la traduction française, Paris, Bruxelles, 1998.
- [42] O.HAKI, Y.KODSI, Chimie organique-4 Spectroscopie organique et synthèse chimique, O.P.U, Algerie, 1992.
- [43] B.S.Furniss, A.G.Hannaford, P.W.G.Smith and A.R.Tatchell, Vogel's textbook of practical organic chemistry, fifth edition, Longman scientific & technical, 1989, pp 701-703.
- [44] L.M.HARWOOD, CJ.WOODY, Experimental organic chemistry, Oxford blackwell scientific publication, 1989.

Annexes



Arôme De :	Ester	$T_{eb^*}(C^\circ)$	Acide	$T_{eb^*}(C^\circ)$ Où $T_{fus^*}(C^\circ)$	Alcool	$T_{eb^*}(C^\circ)$ Où $T_{fus^*}(C^\circ)$
Pêche	$C_4H_9-COO CH_2-\text{C}_6\text{H}_5$ Valérate de benzyle	252	 Acide valérique	186,35	$CH_3-(CH_2)_5-CH_2OH$ Alcool amylique	138
Vic	 Benzoate de méthyle	198,5	 Acide benzoïque	122	CH_3OH Alcool méthylique	65
thé des bois	 Salicylate de méthyle	223	 Acide salicylique	158	CH_3OH Alcool méthylique	65
Banane	$CH_3-COO-(CH_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-CH_3$ Acétate D'iso-amyle	142	$H_3C-COOH$ Acide acétique	117,9	$\begin{array}{c} H_3C \\ \\ H_3C-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH} \\ \\ H_3C \end{array}$ 3-méthylbutanol	129
Amende	$CH_3-CO-O-(CH_2)_4-CH_3$ Acétate d'amyle	148	$H_3C-COOH$ Acide acétique	117,9	$CH_3-(CH_2)_5-CH_2OH$ Pentanol (Alcool-n-amylique)	138
Tréfle	 Salicylate d'amyle	276	 Acide salicylique	158	$CH_3-(CH_2)_5-CH_2OH$ Alcool-n-amylique	138
Ananas	$C_2H_5-CH_2-C(=O)-O-C_2H_5$ Butyrate D'éthyle	121	$CH_3(CH_2)_2-OH$ Acide butyrique	126	C_2H_5-OH Alcool éthylique	78
Feuilles de géranium	 Benzoate de benzyle	323	 Acide benzoïque	198,5	 Alcool benzylique	206
Fleur d'orchi- dée	$C_2H_5-CH_2-C(=O)-O-CH_2-C_6H_5$ Butyrate de benzyle	238	$CH_3-(CH_2)_2-C(=O)O$ Acide butyrique	126	 Alcool benzylique	206

T_{eb^*} , T_{fus^*} : Température d'ébullition et température de fusion des réactifs utilisés et des aromates obtenus

Tableau : Température d'ébullition et température de fusion des réactifs utilisés et des aromates obtenus.

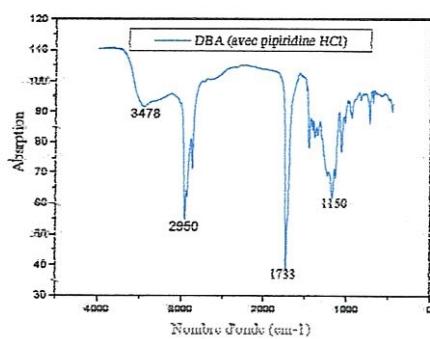


Figure V.12 Spectres IR de DBA avec pipéridine Chlorhydrate

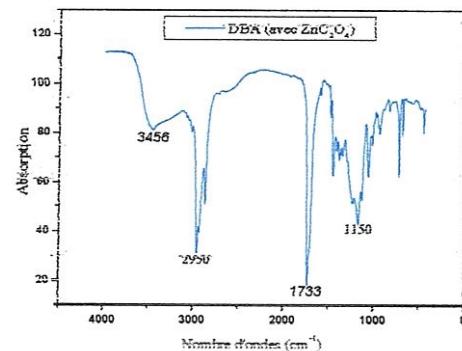
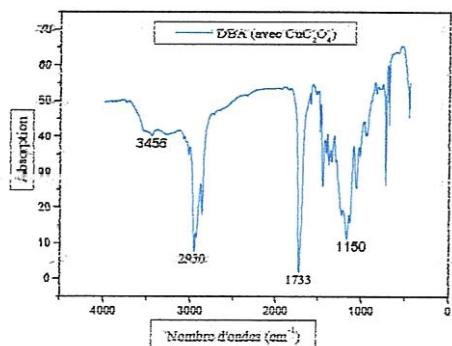
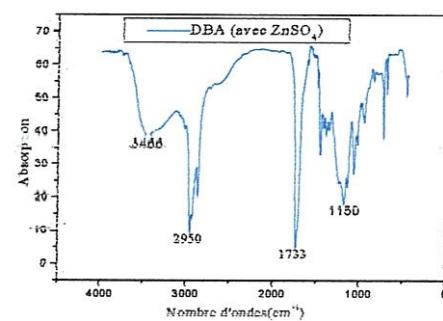
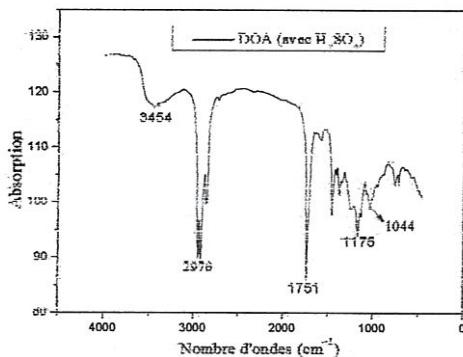
Figure V.13 Spectres IR de DBA avec ZnC₂O₄Figure V.14 Spectres IR de DBA avec CuC₂O₄Figure V.16 Spectres IR de DBA avec ZnSO₄

Figure V.9 Spectres IR de DOA avec l'acide sulfurique

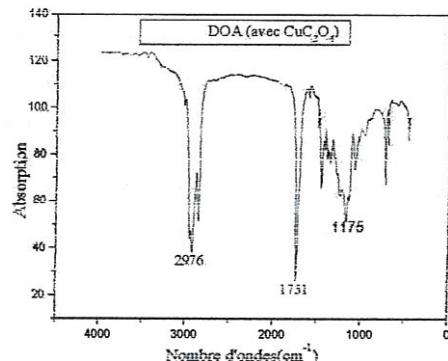
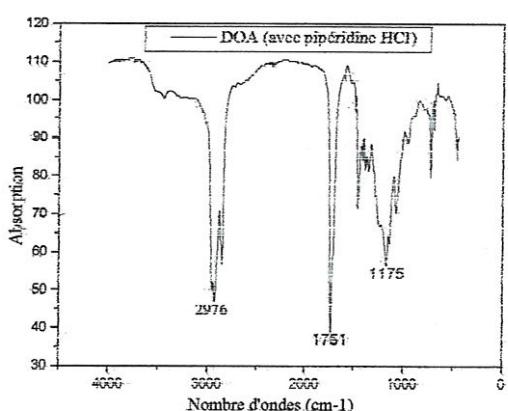
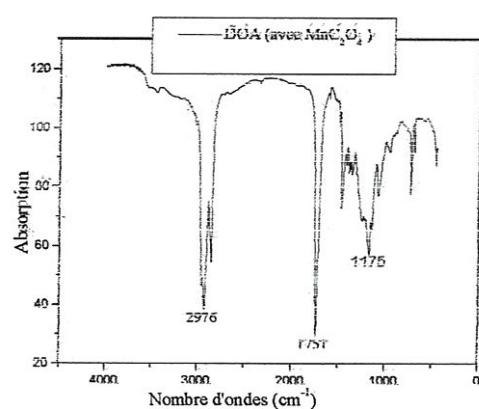
Figure V.10 Spectres IR de DOA avec CuC₂O₄

Figure V.11 Spectre IR de DOA avec pipéridine Chlorhydrate

Figure V.17 Spectres IR de DOA avec MnC₂O₄

Résumé

La préparation de la majorité des substances aromates et d'un nombre important de plastifiants se fait jusqu'à présent par l'estérification classique de Fisher qui utilise l'acide sulfurique comme catalyseur, et dont l'élimination du milieu réactionnel s'avère une opération onéreuse et coûteuse. C'est pour cette raison, que nous avons cherché à utiliser d'autres catalyseurs pour remédier à ces inconvénients, en préparant deux exemples de série d'esters organiques : Les arômates et les plastifiants dioctyladipate (DOA) et dibutyladipates (DBA).

Notre choix s'est porté sur des catalyseurs plus doux et facilement récupérables, à savoir les oxalates et les sulfates de cuivre, zinc et de manganèse, la pipéridine chlorhydrate et l'aliquate 336. La synthèse totale de ces composés a été mise au point et réalisée selon des modes opératoires spécifiques pour chacun d'entre eux.

Les résultats obtenus sont très satisfaisants. Des méthodes physico-chimiques et spectroscopiques ont été mises en œuvre pour établir les caractéristiques structurales propres à ces composés.

Mots clés :

Estérification, Catalyseur, arômates, plastifiants, adipates

Abstract

The preparation of the most of the aromatic substances and many of plasticizers is done until now by the traditional Fisher's esterification, which uses the sulphuric acid like catalyst and whose elimination of the reactional medium proves to be a complex and an expensive operation. It is for this reason, that we sought to use other catalysts to cure these disadvantages, by preparing two examples of organic esters: Arômates and the plasticizers dioctyladipate (DOA) and dibutyladipates (DBA). Our choice was made on softer and easily recoverable catalysts such as copper, zinc and manganese oxalates and sulphates ; as well as the piperidine chlorhydrate and the aliquate 336.

The total synthesis of these compounds was developed and carried out according to specific procedures for each one of them. The results obtained are very satisfactory. Physical, chemical and spectroscopic methods were put in application to establish the structural characteristics of these compounds.

Key words:

Esterification, catalyst, arômates, plasticizers, adipates

ملخص

إن تحضير أغذية المواد العطرية وبعض الملدّنات تم حتى وقتنا الحاضر بتفاعل الأسترة التقليدي لفينير الذي يستخدم حمض الكبريت كمادة حفازة، هذا الأخير يتم فصله من وسط التفاعل بعمليات صعبة و مكلفة. ولهذا السبب قمنا باستعمال عوامل حفز أخرى كبدائل، فحضرنا بهذا الصدد مثالين من سلسلة أسترات عضوية تتمثل في أسترات عطرية وللنثاني أوكتيل أدبات وثنائي بوتيل أدبات. وقد تم اختيار مواد حفز لطيفة المفعول و سهلة الاسترجاع والمتمثلة في أوكسلات وكبريتات النحاس والزنك والمنغنيز وكذا بيردين كلورهيدرات والألكات .363.

إن التخليق الكلي لهذه المركبات تم ضبطه وتحقيقه حسب طرائق عمل خاصة لكل مركب وأن النتائج التي تحصلنا عليها جد مرضية. وقد تم تحديد الخواص البنوية لكل مركب باستعمال الطرائق الفيزيائية الكيميائية والطيفية العادية.

الكلمات المفتاحية

الأسترة - عوامل الحفز - مواد عطرية - ملدّنات - أدبات