

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE De SAÏDA - D^r. MOULAY TAHAR

Faculté des Sciences

Département de CHIMIE



Mémoire
Pour l'obtention d'un diplôme de

MASTER EN CHIMIE
(Option: Chimie Organique)

Présentée par
MOHAMMEDI SETTI et LATCHANE KALTOUM

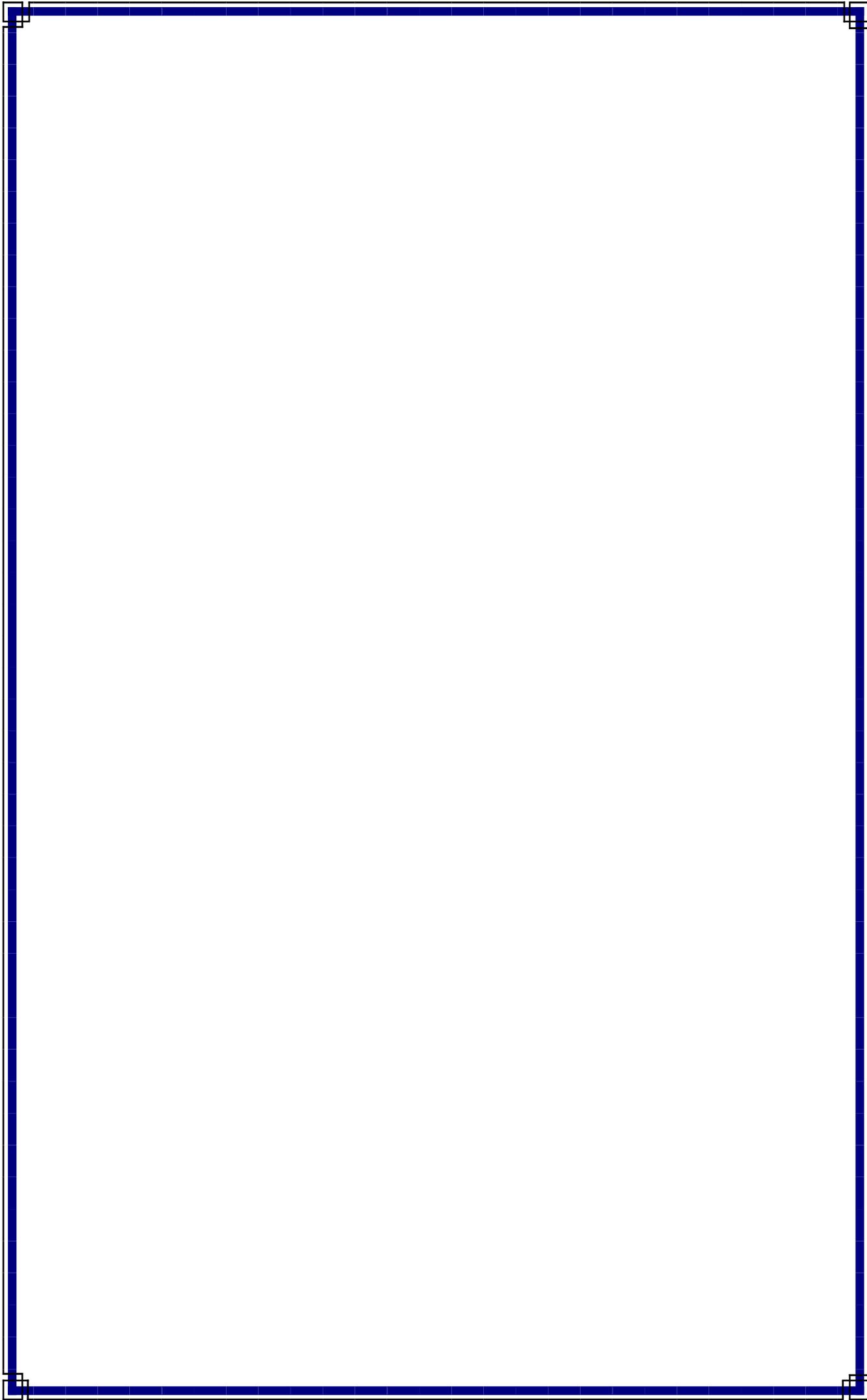
Thème

**Synthèse et application des esters à partir
du phénol et poly phénol par des acides
(aliphatiques et aromatiques) catalysés par
(la poudre de zinc, acide sulfurique
et l'argile activé $-H^+$).**

Soutenu publiquement le 25/06/2018 devant la commission d'examen:

Présidente :	<i>M^{me} Ramdani Amina</i>	M.C.B	Université .Saida
-Examineur :	<i>M^{elle} Ayat Moulkheir</i>	M.C.B	Université. Saida
-Examineur :	<i>M^{me} Ould kada Zahra</i>	M.C.B	Université. Saida
- Encadreur :	<i>M^{me} Miloudi Safia</i>	M.C.B	Université. Saida

Promotion 2017-2018



Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents, l'ami, et le frère qui m'a toujours encouragé, qui m'a aide à surmonter les difficultés de la vie.

Mon père **Salam**, reçois ce travail comme le fruit e ta patience et la récompense de tous les moments que tu as supporté à mon égard.

A celle qui m'a mis au monde, ma douce et chère mère qui m'a donné le gout de vivre et le gout d'apprendre, reçois ce travail en témoignage de tous les espoirs que tu avais placé en moi. (Votre douae me protège).

A mon chère frère Ali et ma sœur Khawla, qui n'ont jamais cesser de prier pour moi, qui ont toujours été a mes cotés et m'ont tendu la main dans les moments les plus difficiles.

Acceptez donc ici l'hommage de ma gratitude et mon grand merci.

A ma chère copine et binôme Kaltoum, et mes chères amines Maryam, Zineb, Hadjer, qui ont été à mes coté, je vous souhaite une merveilleuse vie .

SETTLM

Remerciement

Nous voudrions remercier ALLAH qui nous a donné le courage et la patience pour faire ce modeste travail.

*Nous exprimons notre gratitude à notre encadreur, **M^{me} Miloud Safia** pour sa confiance qu'il nous a témoigné, et pour tous les conseils qu'il nous a partagés*

*Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi à la présidente de jury **M^{me} Ramdani Amina** d'avoir accepté de présider ce modeste travail, et les membres de jury **M^{elle} Ayat Moulkheir** et **Ould Kada Zahra** d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail*

Enfin, nos remerciements sont aussi adressés à tous nos professeurs qui ont participé à notre formation, ainsi à toutes les personnes qui nous ont aidés, de près et de loin

Kaltoum et Setti

Dédicace

A mes chers parents, à ce qui sont ma raison d'être et ont offéere toute leurs vie pour moi, par leur sacrifices pour mon bonheur et la réussite dans mes études.

A mes frères : Amine, Ayoub, Laaraj, Mouhamed, Hamza.

A mes chères sœurs : Hanane, Zineb et Houda.

A mes petits : Abd El Karim, Israa, Ishak et Aya.

A mes amis : Zineb, Bouchra, Hadjer, Halima, Meriem, Fatna, Safia, Rachida et Thamer Baghdedi.

A mon binôme «Mohammedi Setti» et sa famille.

A toute ma promotion 2017-2018 sans exception.

Latchane Kaltoum.

Introduction générale.	
Partie théorique	
Chapitre I : Généralité sur les réactions d'estérifications à différents catalyseurs.	
I. Généralité sur l'estérification.	1
I.4. Réaction d'estérification.	2
I.5 Dérives des acides.	2
b. Acide butanoïque (butyrique).	3
1.5.1.2 Composés aromatique.	5
a. Acide benzoïque.	5
b. Acide cinnamique.	5
I.6 Dérives des alcools.	8
d. Phénol.	9
I.7. Catalyse.	10
I.7.3.1 Zinc en poudre solide.	12
I.7.3.2. Acide sulfurique.	12
I.7.3.3. Catalyseur écologique.	13
I.7.3.3.1. Argile.	13
I.8 Formation des esters.	14
I.9 Glucose.	15
Chapitre II : Généralité sur polymère et étude de leurs réactions d'estérification.	
II. polymères.	18
II.4. Formation des polymères.	18
II.5 Généralités sur les composés phénoliques.	20
II.5.1 Poly phénols.	20
II.5.1.1 Résines phénoliques.	20
II.6 Estérification sur les polymères.	21
II.7 Polyesters.	22
II. Cinétique chimique	24
II.8.1. Réaction chimique.	24
II.9 Vitesse d'une réaction chimique.	24

Partie expérimentale.	
Chapitre I : Synthèse et caractérisation des esters à partir des monomères.	
I. Introduction.	26
I.1. Acétate de phényl.	28
A. En présence de la poudre de zinc	28
B. En présence d'acide sulfurique.	32
C. En présence de l'argile activé.	37
I.1.1.Synthèse de l'ester butanoate de phényl	40
A. En présence de la poudre de zinc.	44
B.En présence de H ₂ SO ₄ .	46
C.En présence de l'argile d'activé -H ⁺	50
I.1. Benzoate de phényl	52
A. En présence de la poudre de zinc :	52
B. En présence de H ₂ SO ₄ .	46
C.En présence de l'argile l'activé.	46
I.3.Cinnamoate de phényl.	47
a. En présence de la poudre de zinc.	52
b .En présence de l'acide sulfurique.	56
C.En présence l'argile activé -H ⁺	60
Chapitre II : Synthèse et caractérisation des esters à partir des polymères.	
II. Synthèse de la résine phénolique.	64
II.1.Synthèse de l'ester acide acétique avec résine	66
A. En présence H ₂ SO ₄ .	66
B.En présence de la poudre de zinc.	70
C.En présence d'argile activé -H ⁺ .	74
II.1.Synthèse de l'acide butyrique + résine	77
II.1.1.En présence de la poudre de zinc	77
B.En présence H ₂ SO ₄	78
C. En présence de l'agrile activé -H ⁺	79
II.1.1. Synthèse de l'ester résine phénolique +acide benzoïque.	80
A. En présence H ₂ SO ₄ .	80
B.En présence de la poudre de zinc	84

Sommaire

II.1.1.Synthèse de l'ester résine phénolique + acide cinnamique.	88
A. En présence H_2SO_4 .	91
B.En présence de la poudre de zinc.	92
A. En présence de l'argile activé – H^+ .	95
Conclusion générale	96
Annexe	97
	98

Liste de tableau

Tableau I	Propriétés physiques de quelques polyesters	23
Tableau II	Application des polyesters.	23
Tableau I-1	Matériels et produit utilisés.	26
Tableau I-2	Résultats de l'étude cinétique de l'acétate de phényl.	29
Tableau I-3	Evolution du système.	32
Tableau I-4	Différent bandes d'absorption IR de l'acétate et leurs attributions.	32
Tableau I-5	Résultats de l'étude cinétique d'acétate de phényl	32
Tableau I-6	Différentes bandes d'absorption IR de l'acétate et leurs attributions.	36
Tableau I-7	Résultat de l'étude cinétique d'acétate de phényl	37
Tableau I-8	Résultats et discussions.	38
Tableau I-9	Différentes bandes d'absorption IR de l'acétate et leurs attributions.	40
Tableau I-10	Différentes bandes d'absorption IR de butanoate et leurs attributions	42
Tableau I-11	Résultats de l'étude cinétique de benzoate de phényl.	44
Tableau I-12	Résultats de l'étude cinétique de benzoate de phényl.	46
Tableau I-13	Comparaison par le catalyseur	47
Tableau I-14	Résultats de l'étude cinétique benzoate de phényl.	49
Tableau I-15	Différentes bandes d'absorption IR de benzoate et leurs attributions.	51
Tableau I-16	Résultats d'étude cinétique d'ester	52
Tableau I-17	Différentes bandes d'absorption IR de cinnamoate et leurs attributions.	55
Tableau I-18	Résultats de l'étude cinétique d'ester	56
Tableau I-19	Comparaison par le catalyseur	57
Tableau I.20	Test de solubilité de l'ester	58
Tableau I.21	Différentes bandes d'absorption IR de cinnamoate et leurs	59

Liste de tableau

	attribution	
Tableau I.22	Différentes bandes d'absorption IR de cinnamoate et leurs attributions	62
Tableau II-1	Test de solubilité de la résine	64
Tableau II-2	Résultats de l'étude cinétique de l'ester	66
Tableau II-3	Différentes bandes d'absorption IR et leurs attributions.	69
Tableau II-4	Résultats de l'étude cinétique de l'ester.	70
Tableau II-5	Différentes bandes d'absorption IR et leurs attributions.	73
Tableau II-6	Résultats de l'étude cinétique de l'ester.	80
Tableau II-7	Différentes bandes d'absorption IR et leurs attributions.	83
Tableau II-8	Résultats de l'étude cinétique de l'ester	84
Tableau II-9	Différentes bandes d'absorption IR et leurs attributions.	87
Tableau II-10	Différentes bandes d'absorption IR et leurs attributions.	90
Tableau II-11	Résultats de l'étude cinétique de l'ester	91
Tableau II-12	Différentes bandes d'absorption IR et leurs attributions.	94
Tableau II-13	Résultats de l'étude cinétique de l'ester	95
Tableau II-14	Différentes bandes d'absorption IR et leurs attributions.	102

Liste de figure

Figure I.1	Schémas réactionnel de la synthèse de Perkin.	6
Figure I.2	Condensation de Claisen – Schmidt.	7
Figure I.3	Couplage de Heck.	7
Figure I.4	Hydroxy benzène	9
Figure I.5	Representation dans l'espace d'un feuillet de phyllosilicate	14
Figure I.6	Projection de Fischer	15
Figure II.1	Polymérisation du polyéthylène à partir de monomères d'éthylène	16
Figure II.2	Polymérisation du polyester à partir de monomères d'éthylène glycol $C_2H_4(OH)_2$ et d'acide adipique $C_6H_8(OOH)_2$ avec formation d'eau.	17
Figure I.1	Montage expérimental de l'étude cinétique	28
Figure. I.2	Courbe de la quantité formé de l'acétate de phényl en présence de la poudre de zinc au cours du temps	30
Figure. I.3	Mécanisme réactionnel de la synthèse d'acétate de phényl	31
Figure. I.4	Spectre IR de l'acétate de phényl.	31
Figure. I.5	Courbe de la quantité formée de l'acétate de phényl en présence de l'acide sulfurique au cours du temps.	33
Figure. I.6	Mécanisme réactionnel de la synthèse d'acétate de phényl.	35
Figure. I.7	Spectre IR de l'acétate de phényl.	36
Figure. I.6	Courbe de la quantité formé de l'ester acétate de phényl en présence de l'argile activé $-H^+$ au cours du temps.	38
Figure. I.8	Mécanisme réactionnel de la synthèse d'acétate de phényl	39
Figure. I.9	Spectre IR de l'acétate de phényl.	39
Figure. I.10	Mécanisme réactionnel de la synthèse de butanoate de phényl.	41
Figure. I.11	Spectre IR de butanoate de phényl.	41
Figure. I.12	Mécanisme réactionnel de la synthèse de butanoate de phényl.	42
Figure. I.13	Spectre IR de butanoate de phényl.	43

Figure. I.14	Mécanisme réactionnel de la synthèse du benzoate de phényl.	44
Figure. I.15	Courbe de la quantité formé du benzoate de phényl en présence de l'acide sulfurique au cours du temps.	45
Figure. I.16	Mécanisme réactionnel de la synthèse du benzoate de phényl.	46
Figure .17	Courbe de la quantité formé du benzoate de phényl en présence de l'acide sulfurique au cours du temps.	47
Figure. I.18	Mécanisme réactionnel de la synthèse du benzoate de phényl	48
Figure. I.19	Spectre IR de benzoate de phényl.	49
Figure. I.20	Mécanisme réactionnel de la synthèse du benzoate de phényl.	50
Figure. I.21	Spectre IR de benzoate de phényl.	51
Figure .I 22	Courbe de la quantité formé de cinnamoate de phényl en présence de la poudre de zinc au cours du temps.	53
Figure. I.23	Mécanisme réactionnel de la synthèse de cinnamoate de phényl.	54
Figure. I.24	Spectre IR de cinnamoate de phényl.	55
Figure .I.25	Courbe de la quantité formée de cinnamoate de phényl en présence de l'acide sulfurique au cours du temps.	57
Figure. I.26	mécanisme réactionnel de la synthèse de cinnamoate de phényl	58
Figure. I.27	Spectre IR de cinnamoate de la résine.	59
Figure. I.28	Mécanisme réactionnel de la synthèse de cinnamoate de phényl	60
Figure .I.29	Spectre IR de cinnamoate de la résine	62
Figure. II.1	Mécanisme réactionnel de la synthèse de la résine phénolique.	65
Figure. II.2	Courbe de la quantité formée en présence de l'acide sulfurique au cours du temps.	67
Figure. II.3	Mécanisme réactionnel de la synthèse d'acide acétique avec résine.	68

Figure. II.4	Spectre IR d'ester formé à partir d'acide acétique et le poly (α -D glucose – phénol)	69
Figure. II.5	Courbe de la quantité formée de l'acide acétique avec résine en présence de la poudre de zinc au cours du temps.	70
Figure. II.6	Mécanisme réactionnel de la synthèse d'acide acétique avec résine en présence de la poudre de zinc.	72
Figure. II.7	Spectre IR de l'acide acétique et le poly (α -D glucose - phénol)	73
Figure. II.8	Courbe de la quantité formé de l'ester en présence de l'acide sulfurique au cours du temps.	75
Figure. II.9	Mécanisme réactionnel de la synthèse.	76
Figure. II.10	Mécanisme réactionnel de la synthèse de butanoate de la résine.	77
Figure. II.11	Mécanisme réactionnel de la synthèse de butanoate de la résine	78
Figure. II.12	Mécanisme réactionnel de synthèse de benzoate de la synthèse résine.	79
Figure. II.13	Courbe de la quantité formée de l'acide benzoïque avec résine en présence de la poudre de zinc au cours du temps.	81
Figure. II.14	Mécanisme réactionnel de la synthèse de benzoate de la résine.	82
Figure. II.15	Spectre d'ester formé à partir de l'acide butanoïque et le poly (α - D glucose – phénol)	83
Figure. II.16	Courbe de la quantité formée de l'ester en présence de la poudre de zinc au cours du temps	85
Figure. II.17	Mécanisme réactionnel de synthèse de l'ester.	86
Figure .II.18	Spectre IR de d'ester formé à partir d'acide benzoïque et le poly (α - D glucose – phénol)	87
Figure. II.19	Mécanisme réactionnel de la synthèse de l'ester	89
Figure. II.20	Spectre IR de d'ester formé à partir d'acide butanoïque et le poly (α - D glucose – phénol)	90
Figure. II.21	Courbe de la quantité formée de l'ester en présence de l'acide sulfurique cours du temps.	92
Figure II.22	Mécanisme réactionnel de la synthèse de l'ester	93

Figure. II. 23	Spectre IR du d'ester formé à partir d'acide cinnamique et le poly (α - D glucose – phénol)	94
Figure. II.24	Courbe de la quantité formée de l'ester en présence de la poudre de zinc au cours	96
Figure. II.25	Mécanisme réactionnel de la synthèse de l'ester	97
Figure. II.26	Spectre IR d d'ester formé à partir de l'acide butanoïque et le poly (α - D glucose – phénol)	98
Figure. II.27	Mécanisme réactionnel de la synthèse de l'ester.	100
Figure .II.28	Spectre IR d d'ester formé à partir de l'acide butanoïque et le poly (α - D glucose – phénol)	101

Introduction générale

Introduction générale :

La synthèse organique est une branche de la synthèse chimique qui est concernée par la création des composés organique à l'aide de réactions organiques, les molécules organiques ont souvent un degré de complexité plus élevé que celles dites inorganique.¹



Il constitue une voie importante pour la synthèse des esters qui sont des intermédiaires pour la fabrication des produits utilisés en chimie fine et de spécialité ainsi que dans l'industrie, les esters constituent une nouvelle famille de molécule organique à propriétés très importantes dans notre quotidien.

Les résines phénoliques sont les premiers matériaux synthétiques à avoir été produits industriellement, leur synthèse par addition et condensation du phénol et du formaldéhyde, ces matériaux présentent d'excellentes propriétés : de stabilité thermique et chimique, de charbonnement, de résistance au feu et à l'abrasion, de rigidité et d'isolation thermique et électrique. De plus les matières premières, principalement le formaldéhyde et le phénol sont des composés bon marché. Ainsi les résines phénoliques sont utilisées dans de nombreuses applications allant des matériaux à usage domestique jusqu'à des matériaux de pointe pour l'industrie aérospatiale.² Nous les retrouvons par exemple sous forme d'isolants électriques, d'adhésifs, de colles à bois, de revêtements anticorrosion ou de matériaux composites, et de tout ce qui précède, nous avons abordé notre recherche en synthétisant un composé phénolique à partir de phénol et le alpha D- glucose en présence d'acide sulfurique comme catalyseur ; ce produit de synthèse est mis en réaction avec des différents acides : acides aliphatique telque (acide acétique, acide butanoïque) et les acides aromatique telque (acide benzoïque, acide cinnamique) en présence de différents catalyseurs (poudre de zinc, H₂SO₄ et l'argile activé -H⁺).

L'ensemble de notre travail, subdivise en deux parties principales :

- Première partie (A) de ce travail est consacrée à l'étude bibliographique, nous commençons par une introduction générale.

¹ K.C. Nikolaou et Sorensen, E.J, classics in total synthesis New York, VCH, 1996.

² Gabriel Foyer, thèse pour obtenir le grade de docteur, Synthèse de résines phénoliques bio-sources sans formaldéhyde pour l'industrie aérospatiale, l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, (2015).

Introduction générale :

- Le premier chapitre : indique une généralité sur les réactions d'estérification à différents catalyseurs à partir de phénol et des dérivés acides (acide acétique, acide butanoïque, acide benzoïque et acide cinnamique).
- Le second chapitre: contient une généralité sur les polymères et l'étude de leurs réactions d'estérification.
- La deuxième partie (B) de ce travail est consacrée à l'étude expérimental ; nous présentons deux chapitres, dans le premier nous étudions la synthèse et la caractérisation des esters synthétisés à partir du phénol et les acides aliphatiques telque (acide acétique et acide butanoïque) et les acides aromatique telque (acide benzoïque et acide cinnamique).
- Dans le deuxième chapitre nous parlerons de la synthèse et la caractérisation d'esters à partir de poly phénolique et les acides aliphatiques (acide acétique et acide butanoïque) et les acides aromatique (acide benzoïque et acide cinnamique).
En fin, dans la conclusion générale nous présentons l'ensemble résultats obtenus avec confirme par IR.

Partie bibliographique

Chapitre I :

Chapitre I :

Généralité sur des réaction d'esterifications des monomères par des différents

Chapitre I : Généralité sur les réactions d'estérifications à différents catalyseurs

1I. GENERALITE SUR L'ESTERIFICATION :

I.1.Historique :

Les esters sont formés par l'union des acides et des alcools ; ils peuvent reproduire en se décomposant les acides et les alcools¹. En général, les expériences consistent, soit à faire agir sur un alcool pur un acide pur, les proportions de l'alcool et de l'acide étant déterminées par des pesées précises, soit à faire agir sur un ester de l'eau,

dans tous les cas de ce genre, le produit final se compose de quatre corps à savoir : l'ester, l'alcool libre, l'acide libre, l'eau , mais ces quatre corps sont dans des proportions telles qu'il suffit de déterminer exactement la masse d'un seul d'entre eux, à un moment quelconque des expériences, pour en déduire toutes les autres, pourvu que l'on connaisse les masses des matières primitivement mélangées, ceci posé, entre les quatre éléments suivants : ester, alcool, acide, eau, le choix ne saurait être douteux, c'est évidemment l'acide qu'il faut déterminer, on transvase le produit final dans un vase à fond plat, on ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol, et l'on verse de l'eau de baryte avec une burette graduée jusqu'à ce que la teinte rose ou violacée du tournesol ait viré au bleu franc, mais dans les conditions ordinaires, l'eau intervenant, l'estérification s'arrête à une certaine limite, la limite de la réaction est fixée par des conditions déterminées : elle est à peu près indépendante de la température et de la pression, si on élimine l'eau, la réaction d'un acide sur un alcool peut atteindre un rendement de 100%.²

I.2.Définition des esters :

Sont les produits de la condensation d'un alcool et d'un acide organique (acide carboxylique), groupe fonctionnel ester est constitué de l'enchaînement d'atomes suivant : un atome de carbone fonctionnel est lié à un groupe alkyl et doublement lié à un atome d'oxygène.

¹ Michèle Polisset et Laurent salles, chimie général, chimie organique, éd ellipses marketing .S.A . (2003).

² Anonyme, <http://cherchari.org> .

Chapitre I : Généralité sur les réactions d'estérifications à différents catalyseurs

Exemple :



I.3. Esters :

Sont des molécules qui jouent un rôle important dans la vie de tous les jours qu'ils soient d'origine :

Naturelle : cires, résines, corps gras, parfum.

Ou industrielle et utilisée comme :

Solvant car ils sont peu réactifs : éthanoate d'éthyle, éthanoate de butyle

Molécules odorantes, agents, de saveur pour les aliments (flaveur), arômes utilisés en parfumerie et comme additifs agro – alimentaires.

Molécules d'intérêt pharmaceutique aspirine matières plastique : polyester, P.M.M.A (poly (méthyl méthacrylate)), esters de cellulose mais aussi adjuvants ou plastifiant pour l'emballage : le phtalate de di -2- éthythexyle donne de la souplesse au PVC (poche de sang), et au polystyrène (objets de cuisine), intermédiaire de réaction en chimie fin, explosifs : ester nitrique de la cellulose, nitroglycérine.³

I.4. Réaction d'estérification :

La réaction d'estérification consiste en la condensation d'un alcool et d'un acide afin de former un ester et de l'eau, compte tenu de son équilibre entre l'ester et l'acide, cette réaction est dite réversible afin de former préférentiellement l'ester et rompre cet équilibre, on utilise le plus souvent des dérivés d'acide comme l'anhydride acétique, un chlorure d'acide ou des esters d'acide, dans le paragraphe suivant, les réactions d'estérification les plus communément utilisées sont présentées.⁴

I.5. Dérives des acides :

Sont des composés de formule générale R-CO-Y ou Y qui remplace groupe -OH des acides est un atome électronégatif (halogène) ou un groupe d'atome introduit par un atome électronégatif (oxygène, azote ou soufre).⁵

³ Michel Ficheux, Laurence lecamp et Jean – Paul Sauvage, exposés de chimie, éd Ellipses marketing .S.A. (2000).

⁴Clément J, amélioration de la compatibilité de la nano cellulose dans des matrices non polaires, mémoire de l'université du Québec à Trois-Rivières, (2013)

⁵ Marie Gruia et Michèle Polisset, chimie organique (dérives carboxyles acides carboxyliques), éd Ellipse Marketing .S.A, (2001).

Chapitre I : Généralité sur les réactions d'estérifications à différents catalyseurs

I.5.1.Acide carboxylique :

Contiennent le groupement $-\text{COOH}$, la présence de deux atomes d'oxygène, élément fortement électronégatif, introduit des polarisations dans les liaisons.⁶ Ils sont des composés comprenant un hydrogène mobile (c'est-à-dire un proton acide) et un carbone électrophile susceptible de recevoir des attaques de nucléophiles.⁷

I.5.1.1. Composés aliphatiques : Ou (composés non-aromatiques), sont une classe d'hydrocarbures qui, par opposition aux composés aromatiques, ne vérifient pas les règles d'aromaticité de Huckel, ils regroupent les hydrocarbures à chaîne ouverte (linéaire ou ramifiée).⁸

a. Acide acétique :

a.1.Historique :

L'acide acétique constitue un des intermédiaires aliphatiques les plus importants, puisqu'il occupait aux USA le huitième rang, en tonnage, en 1992, il a été le premier acide carboxylique qui ait été utilisé par homme.⁹

a.2.Définition d'acide acétique :

L'**acide acétique** ou **acide éthanoïque** est un acide carboxylique avec une chaîne carbonée théorique en C_2 , analogue à l'éthane, l'adjectif du nom courant provient du latin acetum, signifiant vinaigre, en effet, l'acide acétique représente le principal constituant du vinaigre après l'eau, puisqu'il lui donne son goût acide et son odeur piquante détectable à partir de 1 ppm.¹⁰

b.Acide butanoïque (butyrique) :

b.1.Introduction :

L'acide butanoïque (ou acide butyrique) a été découvert en 1814, parmi les produits de la saponification du beurre par M. Chevreul qui en a décrit l'histoire avec beaucoup de soin dans son ouvrage sur les corps gras d'origine animale.

b.2.Définition

⁶ Anonyme, Copyright © 2008 Chimie Organique - Site optimisé pour Firefox et Internet Explorer – (2008).

⁷ Anonyme, fiche toxicologique, Plaquette de 8 pp Réf FT 24, version (2011)

⁸ Anonym, <http://www.iupac.org/publications/pac/1995/pdf/6708x1307.pdf>

⁹ Philippe kalck et Brigitte Zaher, chimie organique industriel, édition de Boeck université. S.A, (2000).

¹⁰ Anonyme, acetic, In: Gestis-databank on hazardous substances, BGIA, (2008)([www. Hvbg.de /e/stoffdb/index, html](http://www.Hvbg.de/e/stoffdb/index.html))

Chapitre I : Généralité sur les réactions d'estérifications à différents catalyseurs

L'acide butanoïque : est également connu comme l'acide botanique ou le butyrate, il s'agit d'un acide carboxylique, tel que défini par le groupe $-COOH$.¹¹

b.3.Utilisation:

b.3.1. Domaine biologique et pharmaceutique :

Le butyrate est un produit final principal de la fermentation microbienne de fibres alimentaires dans l'intestin humain, il joue un rôle important dans le maintien de l'homéostasie intestinale et l'état de santé général, les effets exercés par le butyrate sont :

Au niveau intestinal, le butyrate exerce des effets multiples telles que la prévention et l'inhibition de la carcinogenèse du côlon, la prévention contre l'inflammation et l'oxydation, la barrière de défense de l'épithélium, la modulation de la sensibilité viscérale et la motilité intestinale.

b.3.2.Domaine chimique et industriel :

L'utilisation principale du butanol est comme solvant industriel, mais il offre également plusieurs avantages par rapport à l'éthanol comme carburant de transport, par exemple, les trois liaisons carbone-carbone dans le butanol fournissent plus d'énergie lorsqu'il est brûlé que les deux liaisons présentes dans deux molécules d'éthanol, soit quatre carbones totaux pour chaque carburant, en outre, le butanol est moins volatil que l'éthanol, il peut remplacer l'essence dans les moteurs à combustion interne sans aucune modification mécanique, il n'attire pas l'eau comme l'éthanol afin qu'il puisse être transporté dans les pipelines existants, il n'est pas miscible avec l'eau et il est moins sensible aux températures plus froides.

b.3.3.Domaine agricultures :

Les fibres sont une source pour la production de butyrate par l'animal lui-même, mais aussi l'alimentation avec de grandes quantités de fibres fermentescibles peuvent avoir des effets négatifs sur les caractéristiques fécales tels que des selles molles et la flatulence, le butyrate est donc disponible sous forme de sels métalliques (Na, K, Mg ou Ca) à ajouter à l'alimentation animale, en particulier des formulations d'aliments pour animaux de compagnie¹².

¹¹ Mr Boulerba Djilali, mémoire de magister en chimie, synthèse, caractérisations et études physico – chimiques dérivées de l'acide butanoïque, leur complexes avec les métaux de transition (Fe^{+2} et Hg^{+2}) et leur Seco – Acyclo – S- Nucléosides, université d'Oran Mohamed Boudiaf, (2013).

¹² Mr Boulerba Djilali, mémoire de magister en chimie, synthèse, caractérisations et études physico – chimiques dérivées de l'acide butanoïque, leur complexes avec les métaux de transition (Fe^{+2} et Hg^{+2}) et leur Seco – Acyclo – S- Nucléosides, université d'Oran Mohamed Boudiaf, (2013).

I.5.1.2. Composés aromatique :

Le benzène, isolé en 1825 par Faraday, est le représentant le plus simple et le plus connu de la série des composés aromatiques. , la première ébauche de structure électronique de ce composé a été proposée en 1865 par Kekulé.

Cycliques, fortement insaturés, les aromatiques sont caractérisés par un ensemble de propriétés chimiques et spectroscopiques originales, en particulier par une résistance aux additions et aux oxydations, une réactivité notable en substitution électrophile et un dé blindage important des atomes d'hydrogène liés au cycle, ces propriétés caractérisent désormais la famille des composés aromatiques bien plus que l'odeur spécifique qui est à l'origine de leur nom.

Nous allons étudier aussi bien la structure électronique de ces composés que leurs propriétés chimiques, en nous intéressant plus particulièrement aux hydrocarbures aromatiques et notamment au benzène.¹³

a. Acide benzoïque :

a.1. Historique :

En 1830, Wöhler rencontre Justus Von Liebig, qui poursuit des recherches similaires sur les cyanates , ils extraient, en 1837, l'amygdaline à partir des amandes amères, et découvrent l'acide benzoïque en oxydant l'amygdaline par l'acide nitrique , en 1832, ils publient les résultats de travaux et montrent que les radicaux organiques peuvent se combiner à l'hydrogène électropositif aussi bien qu'à l'oxygène électronégatif. ¹⁴

a.2. Définition :

De formule chimique C_6H_5COOH (ou $C_7H_6O_2$) est un acide carboxylique aromatique dérivé du benzène.¹⁵

b. Acide cinnamique :

Est un composé organique naturel qui se trouve dans de nombreuses épices (cannelle et clou de girofle), les canneberges, et les pruneaux ,et forint une protection naturel contre les organismes pathogènes , la présence d'une induration sur la chaîne latérale conduite à l'existence de deux isomère, cites tans, dans la propreté biologiques peuvent être différentes on trouve cependant dans la nature la forme tans de manière prépondérante tandis

¹³ Anonyme, F:\Documents and Settings Julien Mes documents Chimie Cours organique (2006)\aromatiques (2006).

¹⁴ Klaus Weisser mél, Hans-Jürgen Apre. Chimie organique industrielle, éd. De Boeck Université Traduction, (Page 364).

¹⁵ Yitzhak Marcus, vol .4, England, john wiley a sons, 1999, 239p.

Chapitre I : Généralité sur les réactions d'estérifications à différents catalyseurs

que la forme cis correspondrait à des artefacts d'extraction, ces acides sont très rarement retrouvés à l'état libre et sont généralement combinés à des molécules organiques.

b.1. Utilisation de l'acide cinnamique par l'homme date très longues années comme parfums et arôme d'origine végétale. Il appartient à la classe d'auxine, reconnu comme hormone végétale de la régulation de la croissance cellulaire et de différenciation. L'acide cinnamique et ses dérivés sont étudiés pour ses diverses activités biologiques comme antioxydant, Hépatoprotecteur, anxiolytique, insectifuge, antidiabétique et anticholestérolémique.

b.2. Synthèse des dérivés d'acide cinnamique :

Dans la littérature, il existe plusieurs méthodes de synthèse de l'acide cinnamique et ses dérivés on cite quelques unes :

b.2.1. Réaction de Perkin :

L'acide cinnamique est facilement préparé par synthèse de Perkin en utilisant le benzaldéhyde dans de l'anhydride acétique et d'acétate de sodium anhydre, la réaction de Perkin est la méthode la plus fréquentée pour la préparation de l'acide cinnamique et ses dérivés mais l'inconvénient principal de cette réaction est la formation de produits secondaires indésirables.

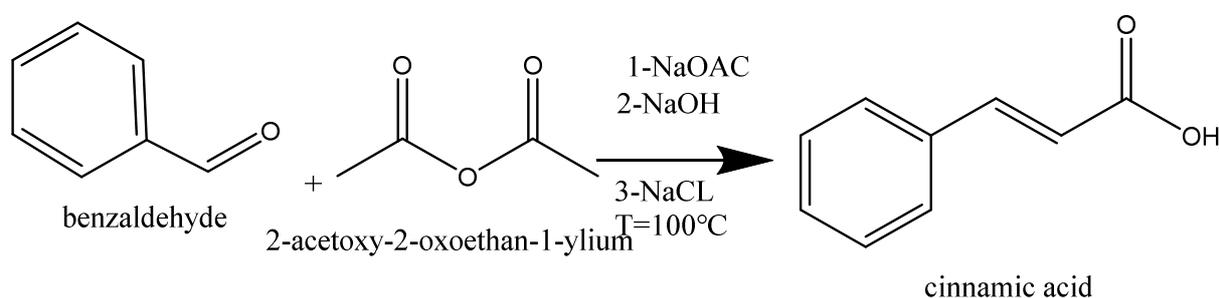


Figure. I.1 : schéma réactionnel de la synthèse de Perkin.¹⁶

b.2.2. Condensation de Claisen –Schmidt :

Une variété de dérivés d'acide (E) cinnamique sont préparés avec des rendements élevés pour la condensation de Claisen –Schmidt en partant des aldéhydes d'aryle en présence de sodium métallique et une quantité catalytique de méthanol avec du toluène comme co-solvant.

¹⁶ Mami Imane Rihab, Synthèse d'un dérivé de l'acide cinnamique, master chimie, université about Baker aid, Tlemcen (2014), page -16-19.

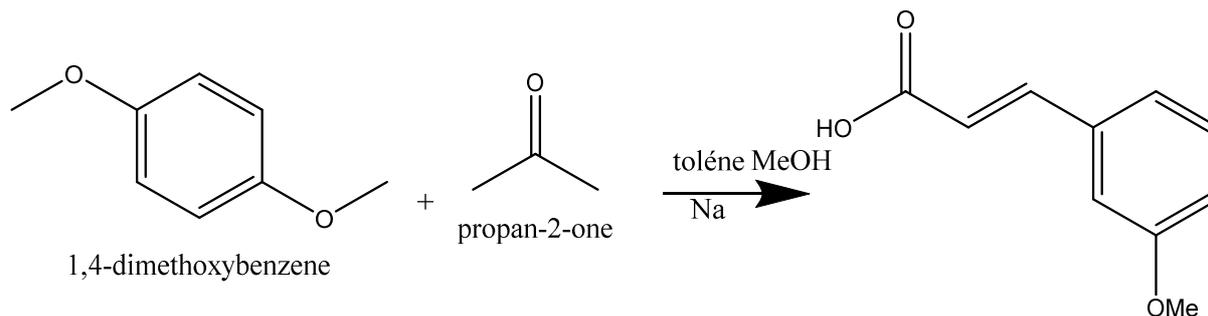


Figure .I.2 : Condensation de Claisen – Schmidt.

b.2.3. Couplage de Heck :

La synthèse de l'ester méthylique de l'acide cinnamique à partir de l'iodobenzène et d'acrylate de méthyle dans de la NMP (N-pyrimidine de méthyle) en tant que solvant et du Pd /C comme catalyseur dans des conditions d'ultrasons.

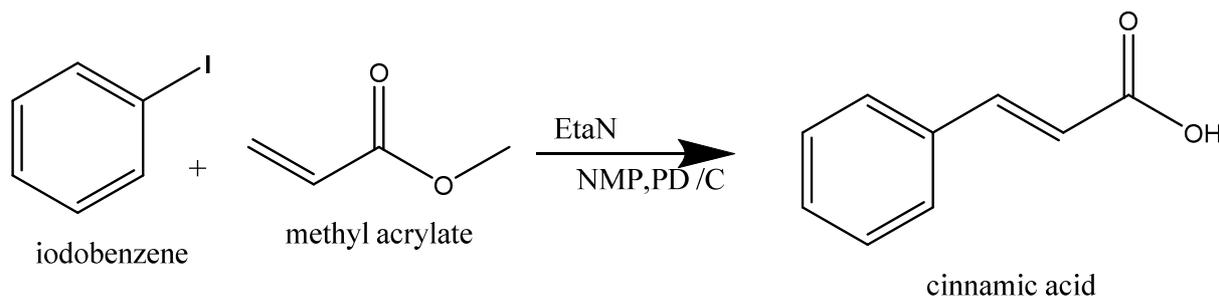


Figure .I.3. Couplage de Heck.

b.2.4. Condensation de Knoevenagel sous irradiation micro-onde :

la condensation de Knoevenagel est une réaction importante permettant de créer des liaisons C=C, elle intervient en catalyse basique ou acide entre des aldéhydes ne possédant pas d'H en α et des composés possédant un groupe méthylène activé, c'est-à-dire portant deux atomes d'hydrogène acide

Irradiation par micro-onde d'un aldéhyde et des acides maloniques avec un ester polyphosphate (PPE) utilisé comme catalyseur en absence d'un solvant produit l'acide cinnamique et ses diastères, ce procédé est adéquat pour la synthèse de l'acide cinnamique

Chapitre I : Généralité sur les réactions d'estérifications à différents catalyseurs

avec un substituant donneur délectons, cela surmonte l'inconvénient de la réaction de Perkin, la longue durée à laquelle se déroule la réaction est son principal inconvénient.¹⁷

I.6. Alcool et les dérivés :

I.6.1. Monomère :

Ce sont les composés de base des polymères, relevant de la chimie organique, ils associent par des liaisons covalentes des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, plus éventuellement des atomes de chlore, de fluor, de soufre, etc., chaque atome de carbone, tétravalent, est relié aux atomes voisins par quatre liaisons covalentes, orientés dans l'espace vers les quatre sommets d'un tétraèdre régulier.¹⁸

I.6.2. Alcools :

a. Définition :

Composés comportant un groupe hydroxy " OH ", sont des chaîne carbonées présentant l'enchaînement suivant d'atomes « carbone, oxygène, hydrogène », selon la nature des substituant de l'atome de "C" fonctionnel, on est amené à distinguer trois classes d'alcools :

a. Alcool premier :

Le substituant -R peut être un groupe radical alkyl ou un atome d'hydrogène dans le cas du méthanol.

Exemple:



b. Alcool secondaires :

Le substituant -R et -R' sont des groupe radicaux alkyls.

Exemple :



c. Alcool tertiaires :

Le substituant -R, -R' et -R'' sont des groupes radicaux alkyles.

¹⁷ Mami Imane Rihab , Synthèse d'un dérive de l'acide cinnamique , master chimie , universite about Baker , Tlemcen (2014) , page-16-19.

¹⁸ Bouzid Latifa , modélisation moléculaire des copolymères PMMA-PS , mémoire de magister en physique , université d'oran Mohammed Boudiaf , (2012), page :3.

Exemple :



d. Phénols :

d.1.Définition :

Un phénol résulte de la substitution d'un atome d'hydrogène d'un hydrocarbure benzénique par un groupement, hydroxydes -OH, leur molécule est caractérisée par le groupement fonctionnel « hydrox » (-OH), le nom du carbure est précédé du préfixe « hydrox ».

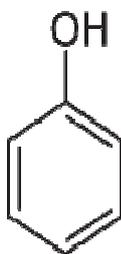


Figure . I .4 :hydroxy benzène²⁰

d.2. Utilisations :

Le phénol est un produit largement employé dans l'industrie, on le rencontre dans :

- ✓ L'industrie des matières plastiques.
- ✓ L'industrie des fibres synthétiques.
- ✓ L'industrie pétrolière.
- ✓ L'industrie pharmaceutique
- ✓ L'industrie des détergents.
- ✓ L'industrie des pesticides.
- ✓ L'industrie des colorants et des additifs pour huiles

d.3.Toxicité :

Le phénol est un produit dangereux pour tous les organismes vivants :

¹⁹ Michel Ficheux ,Laurence et Jean –Paul Sauvage , exposés de chimie ,éd Ellipes Markering .S.A, (2000).

²⁰ C. Ouahes, chimie organique (tronc commun des sciences biologique) , éd , (office des publications universitaires ,Alger ,(1993) .

Chapitre I : Généralité sur les réactions d'estérifications à différents catalyseurs

Pour l'homme : le phénol est rapidement absorbé par toutes les voies d'exposition, le foie, les poumons et la muqueuse gastro-intestinale sont les principaux sites de métabolisation du phénol, ce polluant est essentiellement éliminé par voie urinaire.

La gravité de l'intoxication cutanée dépend du temps de contact, de l'étendue de la zone exposée, de la concentration du phénol et de la successibilité individuelle du sujet, les symptômes apparaissant très rapidement à savoir : maux de tête, faiblesse musculaire, troubles de la vision, respiration rapide et irrégulière, les effets locaux rapportés sont des érythèmes ou des dépigmentations cutanées et, dans les cas les plus sévères, des lésions ou corrosions pouvant même atteindre le stade de nécrose, en plus de l'effet toxique sur le tube digestif, des troubles neurologiques, cardio-vasculaires et une cytolysse hépatique est observés.

Plusieurs études réalisées en milieu professionnel rapportent des cas d'intoxication chronique qui se caractérisent par des troubles digestifs (vomissements, ptyalisme, diarrhées), des troubles nerveux (vertiges, maux de tête) et des troubles cutanés (érythèmes, eczémas). Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phénique, dans le cas sévère, on note une atteinte hépatique et rénale

Pour l'animal : le phénol réduit l'activité enzymatique, des concentrations variant de 5 à 25 mg sont mortelles pour les poissons, parmi les effets sensibles observés chez les animaux de laboratoire, des transformations histo-pathologiques du foie et du thymus, la réduction du nombre de certaines cellules du sang, la suppression de la réaction immunitaire et des effets sur le système nerveux.²¹

I.7.Catalyse :

Une catalyse est un solide qui a la propriété d'accélération la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamique possible, le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction, si celui-ci est un solide, il est capable alors de créer des intermédiaires actifs d'un type différent les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface), la catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface, la réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase

²¹ Kanouri rima et Abdelhamid, adsorption du phénol Sur la bentonite de, Mémoire de master, Université Kasdi mer bah Ouargla, (2012), Page : 08-09.

Chapitre I : Généralité sur les réactions d'estérifications à différents catalyseurs

fluide mais à l'interface solide /fluide, la formation des espèces adsorbées activées implique un transport des molécules vers la surface, suivie adsorption ²².

a. Caractéristique :

Un catalyseur est utilisé pour accélérer une transformation, on dit que celle-ci est catalysée, les catalyseurs agissent seulement sur des produits prédéterminés, si un catalyseur accélère la réaction, il est dit positif ; s'il la ralentit, il est dit négatif²³.

Les catalyseurs sont largement utilisés dans l'industrie et en laboratoire parce qu'ils augmentent considérablement la production des produits tout en minimisant les coûts de production ,dans la nature et en biochimie, certaines protéines possèdent une activité catalytique, il s'agit des enzymes .

Le catalyseur augmente la vitesse de réaction en introduisant de nouveaux chemins de réaction (mécanisme), et en abaissant son énergie d'activation, ou énergie libre de Gibbs d'activation, ou d'abaisser la température de la réaction ,le catalyseur ne modifie pas l'énergie libre de Gibbs totale de la réaction qui est une fonction d'état du système et n'a donc aucun effet sur la constante d'équilibre.

I.7.2. Classement selon la nature du catalyseur :

a. Catalyse hétérogène :

La catalyse est hétérogène quand le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans la même phase, l'immense majorité des cas de catalyse hétérogène fait intervenir un catalyseur sous forme solide, les réactifs étant alors gazeux et/ou liquides, et les étapes de cette catalyseur :

- (1) Les réactifs sont adsorbés sur la surface du catalyseur et H₂ est dissocié.
- (2) Un atome H se lie à l'un des atomes C, l'autre atome C est attaché à la surface.
- (3) Un 2^e atome C se lie à un atome H, la molécule s'éloigne de la surface.

b. Catalyse homogène :

En catalyse **homogène**, les réactifs et le catalyseur sont présents dans la même phase, on retrouve beaucoup ce type de catalyse en chimie organique où de nombreuses réactions se déroulent avec des réactifs en solution, en présence d'ions H⁺, d'acides de Lewis, de complexes, tous étant également solubles.

²² Belhadj Hamez, mémoire dégradation photochimique des rose de Bengale (colorante xanthogénique) par différentes procédés d'oxydation avancées et sur supports inorganiques chromophores en solution aqueuse, magister en chimie physique et analyse.

²³ Anonyme, Association québécoise des utilisateurs de l'ordinateur au primaire-secondaire, Facteurs qui influencent la vitesse d'une réaction_, (2009).

Chapitre I : Généralité sur les réactions d'estérifications à différents catalyseurs

c. Catalyse enzymatique :

Dans la biologie, les enzymes sont des catalyseurs des réactions métaboliques, elles ont des structures basées sur des protéines, les enzymes soluble peuvent être considérées comme intermédiaires entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes; elles sont homogènes au niveau macroscopique mais au niveau moléculaire les réactions catalysées ont lieu sur la surface de l'enzyme comme pour la catalyse hétérogène.²⁴

I.7.3.Exemple de catalyseur utilisé :

2.1. Zinc en poudre solide :

a. Historique :

Les anciens qui connaissaient la cadmeia, petra cadmeiana ou pierre cadméeenne, la cadmia déjà extraite dans les mines de la cité thébaine, dénommée en français du XVIII^e siècle la "cadmie", pierre calamineuse ou "calamine", un minéral ou minerai carbonaté de zinc, paraissent avoir connu le corps simple zinc obtenu dans des conditions strictement réductrices.²⁵

b.Définition de poudre de zinc :

C'est un métal pauvre, qui ne répond pas à la définition des éléments de transition par l'IUPAC.²⁶ Se présente sous la forme d'une poudre fine, il est stabilisé à l'aide d'oxyde de zinc < 6%, il peut être utilisé dans tous types de liants, de formulations, d'applications, elle est également idéal pour réaliser des primaires / accroches riches en zinc²⁷

I.7.3.2. Acide sulfurique :

a. Historique :

Connu depuis le VIII^{ème} siècle, l'acide sulfurique est de nos jours produit principalement à partir du dioxyde de soufre, suivant 2 procédés :

Catalytique dit « de contact 3»²⁸ .

²⁴ Schuffenecker L., Scacchi G., Proust B. Foucaut J.-F., Martel L., Bouchy- M, Thermodynamique et cinétique chimiques, Éd. Tec & doc, coll. (1991), page (354).

²⁵ Anonym, transition element [archive], IUPAC, Compendium of Chemical Terminology (« Gold Book »), 2^e éd. (1997). Version corrigée en ligne, (2006).

²⁶ Anonyme (interne), Rappelons la polysémie des termes cadmie, calamine, qui peuvent aussi bien désigner divers oxydes. Il faut à chaque fois définir un champ d'activité et un registre de langue, à une époque donnée, pour ne pas se perdre.

²⁷ Anonyme, www.poudre de zinc .

²⁸ Anonyme (interne), acide sulfurique (prise en charge des projections chimiques oculation et cutanés).

b. Définition acide sulfurique :

Est un produit industriel de première importance, qui trouve de très nombreuses applications, notamment dans les batteries au plomb pour les voitures et autres véhicules, le traitement des minerais, la fabrication des engrais, le raffinage du pétrole, le traitement des eaux usées et les synthèses chimiques.²⁹

I.7.3.3. Catalyseur écologique :

I.7.3.3.1. Argile :

1. a. Introduction :

L'argile est un des matériaux les plus anciens utilisé par l'être humain, récoltée à même la terre dans des carrières, on ne trouve pas une mais des argiles, de part une structure spécifique, ainsi que des propriétés multiples, les argiles répondent à de nombreuses indications.³⁰

b. Définition :

L'argile vient du mot latin *graila* ou du mot grec *argilo* qui vient dire blanc³¹. L'argile se présente sous la forme d'une poudre très fine dont la taille ne dépasse pas quelques micro mètres (typiquement $< 40\mu\text{m}$).³² Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, les minéraux argileux se caractérisent par les propriétés principales suivantes : leur forme, leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.³³

²⁹ HERNOT François, l'argile, son utilisation à l'officine, thèse de docteur en pharmacie (2016).

³⁰ Araf Saïd Dalila, synthèses des polyesters cycliques et linéaires à base de tetrahydrofurane et d'oxetane catalysée par maghinite $-\text{H}^+$, mémoire magister université d'Oran, Page 41.

³¹ Choukry Kamal bendeddouche, nouvelles approches synthétiques utilisant l'argile de Maghnia et l'activation micro-ondes : application à l'obtention de cyclopropanes, d'oxanzoles et de furanes, thèse pour l'obtention du diplôme de doctorat en chimie organique "université d'Oran, (2012), page 15.

³¹ Zi aine Hanane et M^{elle} Ouazana Fatima Zohra étude de l'adsorption du cuivre (II) sur les argiles de Maghnia et de Saida, mémoire de master chimie inorganique université de Saida (2015).

³² A. Decarreau, matreaux argileux structuraux, propriétés et application, éd société française de minéralogie et de cristallographie, (1990).

³³ Anonyme, R. Panico. J.C. Richer nomenclature UICPA des composés organique – Masson (1994), pp. 70, 129 à 131. Anonyme, R. Panico. J.C. Richer nomenclature UICPA des composés organique – Masson (1994), pp 70, 129 à 131.

c. Structure des minéraux argileux :

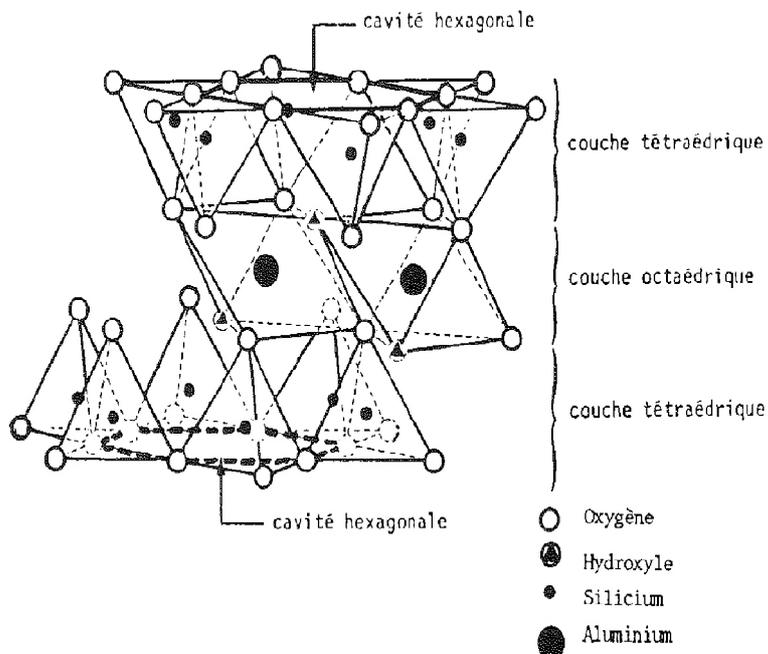


Figure. I.5 : représentation dans l'espace d'un feuillet de phyllosilicate .³⁴

1.8. Formation des esters :

En chimie, la fonction ester désigne un groupement caractéristique formé d'un atome lié simultanément à un atome d'oxygène par une double liaison et à un groupement alkoxy du type **R-COOH** quand cet atome est un atome de carbone, on parle de l'ester **R-COO-R'**.³⁵

³⁴ Anonyme, R. Panico. J.C. Richer nomenclature UICPA des composés organique – Masson (1994), pp. 70, 129 à 131. Anonyme, R. Panico. J.C. Richer nomenclature UICPA des composés organique – Masson (1994), pp. 70, 129 à 131.

³⁵ Mr. l'Adjoint Kirchoff, la Conférence trois flacons, contenant: 1°) du Sirop produit par l'art dans quelques végétaux (la pomme de terre, le froment et le blé noir ou Sarazin), du sucre obtenu de ce syrop par dessiccation, 3°) du sucre dégagé du syrop au moyen de l'eau., Mémoires de l'Académie impériale des sciences (1811).

I.9. Glucose :

a. Historique :

Le glucose a été isolé en 1747 à partir du raisin par le chimiste allemand Andreas Marggraf, en 1812, Constantin Kirchhoff parvient à transformer l'amidon en sucre (en sirop de maïs), par chauffage avec de l'acide sulfurique.³⁶

Le rôle important du glucose dans la biochimie de la plupart des êtres vivants a fait que la compréhension de sa structure et de sa formation dans les cellules s'est accompagnée de grandes avancées en chimie organique, on doit l'essentiel de ces résultats au chimiste allemand Emil Fischer, qui obtint le prix Nobel de chimie en 1902 « en reconnaissance des services extraordinaires qu'il a rendus par son travail sur la synthèse des sucres et des purines ».³⁷

b. Définition et nomenclature de la forme linéaire :

Est un sucre de formule brute $C_6H_{12}O_6$, le mot « glucose » provient grec ancien qui désignait les vins doux ou liquoreux, voire le moût, le suffixe -ose est un classificateur chimique précisant qu'il s'agit d'un glucide, comme il ne peut être hydrolysé en glucides plus simples, il s'agit d'un ose, ou monosaccharide, la présence d'un groupe carbonyle de fonction aldéhyde dans sa forme linéaire en fait un aldose tandis que ses six atomes de carbone en font un hexose ; il s'agit par conséquent d'un aldohexose.

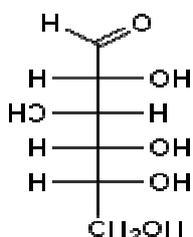


Figure. I.6 : Projection de Fischer.³⁸

³⁶ Anonym, _Hermann Emil Fischer – The Nobel Prize in Chemistry 1902_ , consulté (2016) : (in recognition of the extraordinary services he has rendered by his work on sugar and purine synthese).

³⁷ Anonyme ,dextrose , fiche(s) de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques , (2000)

³⁷ Termine N .Karl N .kirschner et Robert J.Woods , Solvent interactions determine carbohydrate conformation ,Proceeding of the Natinal Academy of Sciences of the United States , vol .98,n°19(2001), p.10541-10545.

Chapitre I : Généralité sur les réactions d'estérifications à différents catalyseurs

Dans sa configuration à chaîne ouverte, la molécule de glucose possède une chaîne carbonée linéaire constituée de six atomes de carbone, numérotés de C-1 à C-6 : l'atome de carbone C-1 est impliqué dans le groupe aldéhyde -CHO , et les atomes de carbone C-2 à C-6 portent chacun un groupe hydroxyle -OH , la présence d'un groupe aldéhyde fait du glucose un aldose, tandis que la présence de six atomes de carbone en fait un hexose : il s'agit donc d'un aldohexose, Comme tous les aldoses, le glucose est un ose réducteur, sensible à la réaction de Fehling.

Chaque atome de carbone de C-2 à C-5 est un centre stéréogène, c'est-à-dire que ces atomes de carbone sont liés chacun à quatre substituants différents, par exemple, un aldohexose qui, dans la projection de Fischer, a ses hydroxyles en C-2, C-4 et C-5 à droite et son hydroxyle en C-3 à gauche est du D-glucose ; si la position relative de ses hydroxyles est, toujours dans la projection de Fischer, inversée par rapport à celle du α D-glucose, ces formes cycliques, ces dernières résultent de l'addition nucléophile entre le groupe aldéhyde -CHO du carbone C-1 et le groupe hydroxyle -OH du carbone C-4 ou C-5, ce qui donne un groupe hémiacétal -CHOH-O- : l'addition sur l'hydroxyle du carbone C-4 donne la forme furanose, avec un hétérocycle à cinq atomes, tandis que l'addition sur l'hydroxyle du carbone C-5 donne la forme pyranose, avec un hétérocycle à six atomes . La fermeture du cycle fait de l'atome de carbone C-1 un centre stéréogène supplémentaire donnant deux anomères pour le D-glucopyranose et deux autres anomères pour le D-glucofuranose , ces anomères sont distingués par les préfixes α - et β - selon que l'hydroxyle -OH en C-1 et l'hydroxyméthyle $\text{-CH}_2\text{OH}$ en C-5 sont respectivement en position trans (de part et d'autre) , par rapport au cycle pyranose dans la projection de α -D-Glucose.³⁹

³⁹ Karl N. Kirschner et Robert J. Woods, Solvent interactions determine carbohydrate conformation , Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States, vol. 98, n° 19, (2001), p. 10541-10545 .

I.10. Application des esters:

Les esters sont répandus dans la nature et sont utilisés dans l'industrie des « ester » d'acides gras qui sont responsable de l'arome de nombreux fruits.⁴⁰

Les acétates sont les esters les plus utilisés comme solvant par **exemple** : dans la peintures et quelque application industriel comme bois ou dans des produit anticorrosifs.⁴¹

⁴⁰ Anonym , isolation of triglyceride from nutmeg: G.D. Beal « trimyristen » organic syntheses. Coll.Vol .1 p 538 (1994).

⁴¹ Cristine Boust, les esters, éd département expertise et technique. INRS, (2013).

Chapitre II :

Généralité sur les polymères et étude de leurs réactions d'estérification

II. Polymères :

II.1.Introduction :

Les polymères naturels ont été parmi les premiers matériaux utilisés par l'homme : bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, etc, la notion de macromolécule n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie, bien que présagée par Wilhelm Eduard Weber ou encore Henri Braconnot au début du XIX^e siècle, de nombreux chercheurs ne voient là que des agrégats ou micelles, il faut attendre les années 1920-1930 pour que l'idée de macromolécule soit acceptée, notamment grâce aux travaux d'Hermann Staudinger.¹

II.2.Historique :

Si Jöns Jacob Berzelius introduit, dès 1832, le terme, ce n'est sans doute pas encore pour désigner une macromoléculaire.

En 1863, un imprimeur American John Wesley Hyatt et son frère ont l'attention attirée par un concours doté de 10000 dollars dont le but est de trouver une substance capable de remplacer l'ivoire dans la fabrication des boules de billard.²

II.3.Définition :

Un polymère est une macromolécule constituée par la répétition d'unités appelées monomères.³ Une macromolécule résulte de l'enchaînement par liaison covalente, d'unités constitutives (ou groupes d'atomes) appelés « mères » (provenant du grec «méros» qui signifie «partie»)⁴.

II.4. Formation des polymères :

a. Polymérisation par addition :

La polyaddition est une polymérisation par simples liaisons successives de monomères, sans apparition de sous-produit.

¹, ⁴ Bouzid Latifa, modélisation moléculaire des copolymères PMMA-PS, mémoire de magister en physique Université d'Oran Mohamed Boudiaf, (2012), page 2

² Annick bécan, julien Lalande et jean le Hir, chimie organique, préface e Michel, professeur à l'université pierre et marie curie, Masson (paris)

³ Jean – pierre Bayle et Jean- Marie Péchiné, Chimie Organique, Ed agrégé de l'université maitre de conférences à l'université paris XI, (1995).

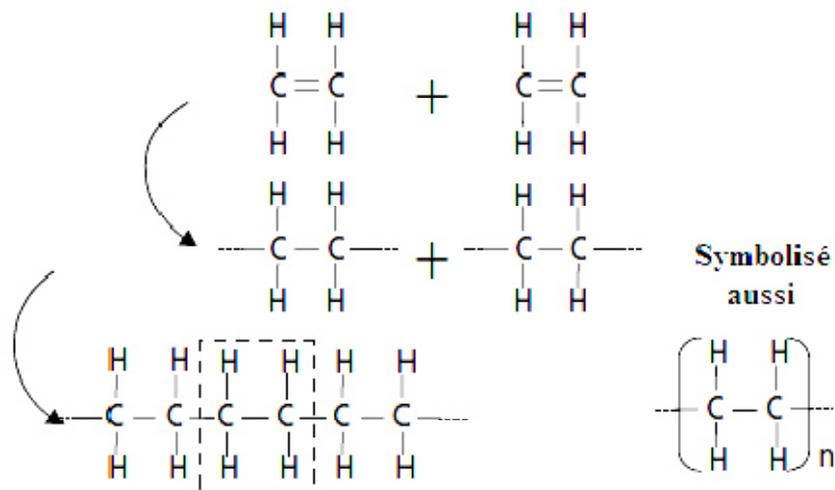


Figure. II.1 Exemple de polyaddition : La polymérisation du polyéthylène à partir de monomères d'éthylène.

La réaction peut éventuellement s'effectuer entre des monomères de nature différente, et donner lieu à une **copolymérisation**.

b. Polymérisation par condensation :

La polycondensation est une réaction entre monomères qui entraîne la formation du polymère, mais également d'un sous-produit.

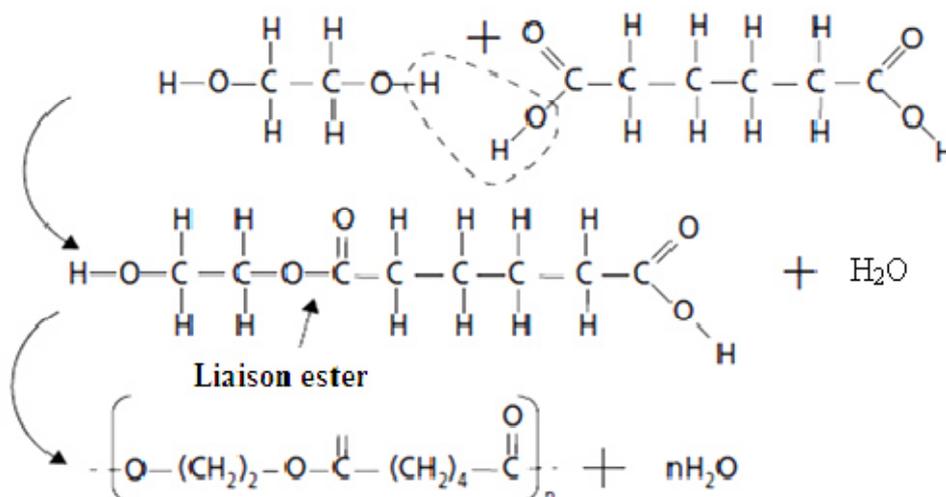


Figure. II.2. Exemple de polycondensation : la polymérisation du polyester à partir de monomères d'éthylène glycol $C_2H_4(OH)_2$ et d'acide adipique $C_6H_8(OOH)_2$ avec formation d'eau⁵.

II.5. Généralités sur les composés phénoliques :

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires ayant comme base un cycle benzoïque avec un ou plusieurs groupements hydroxyde (OH).

II.5.1. Poly phénols :

Les poly phénols constituent le groupe de métabolites le plus large et le plus répandu du règne végétal.⁶

a. Résines phénoliques :

a.1. Historique :

Les résines phénoliques sont les premiers matériaux synthétiques à avoir été produits industriellement, leur synthèse par addition et condensation du phénol et du formaldéhyde a été développée par Baekeland en 1909, les résines phénoliques ont été ensuite produites industriellement sous le nom de « bakélite » par la société japonaise Nippon Bakélite, depuis, de nombreuses études ont été menées sur la synthèse de résines phénoliques et de nouveaux procédés de production et de modification des résines ont été développés, ces matériaux présentent d'excellentes propriétés de stabilité thermique et chimique, de charbonnement, de résistance au feu et à l'abrasion, de rigidité et d'isolation thermique

⁵ Bouzid Latifa, Modélisation moléculaire des copolymères PMMA-PS, Mémoire de magister en physique, Université d'Oran Mohamed Boudiaf, (2012), page 2.

⁶ M'arabi Tak farinas et M'boucherguine Yassine, étude comparative des procédés de séchage en termes de cinétique et de qualité phénolique : étude phénoménologique, mémoire master II, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, (2013), page : 7-8.

et électrique, de plus les matières premières, principalement le formaldéhyde et le phénol, sont des composés bon marché, ainsi les résines phénoliques sont utilisées dans de nombreuses applications allant des matériaux à usage domestique jusqu'à des matériaux de pointe pour l'industrie aérospatiale, nous les retrouvons par exemple sous forme d'isolants électriques, d'adhésifs, de colles à bois, de revêtements anticorrosion ou de matériaux composites.⁷

a.2.Définition :

Les résines phénoliques sont constituées de chaînes de motifs phénoliques, et sont obtenues par polycondensation de monomères polyfonctionnels phénol et formaldéhyde, après polymérisation.⁸

a.3 Application :

Dans le bois et plus particulièrement dans le duramen, l'accumulation de poly phénols solubles joue un rôle essentiel pour sa qualité, couleur et durabilité naturelle (résistance aux attaques de champignons et insectes pathogènes), nous évaluons quantitativement les contenus en extractibles phénoliques dans le bois avec notre méthode et nous pouvons comparer différentes espèces entre elles ou différentes zones de bois d'une même espèce à différentes périodes, ici, le choix du poly phénol témoin choisi pour la calibration a son importance, l'acide gallique, possédant un nombre moyen de fonctions phénols est un bon compromis mais certains contenus sont forcément sous évalués par rapport à d'autres, comme chez le Teck.⁹

II.6. Estérification sur les polymères :

1. Historique :

Au début du siècle précédent plusieurs chercheurs ont fait de multiples recherches sur les polyesters tels que les synthèses de plusieurs résines polyesters faites par KIENEL les travaux effectués par CAROTHERS et ses collaborateurs ont un impact considérable sur toute la science des polymères, à partir de ces travaux, on a pu synthétiser le néoprène, et le téflon vers la fin des années trente, d'autres études faites par FLORY (1936, 1939, 1942, 1953) ont mené au développement des principales bases de la cinétique de la polyesterification et de la distribution des masses molaires de polyesters.

⁷ Gabriel Foyer, Synthèse de résines phénoliques bio-sources sans formaldéhyde pour l'industrie aérospatiale, thèse de docteur, (2014).

⁸ Pierre Baudry, Etude du résidu carboné et de la liaison fibre/matrice lors de la pyrolyse de composites carbone/phénolique, thèse de docteur L'Université bordeaux l'école doctorale de sciences chimiques, (2004).

⁹ Ribéreau-Gayon P Les composés phénoliques des végétaux, Editions Dunod, Paris 254 pp, (1968).

II.7. Polyesters :

Les polyesters sont des polymères très utilisés (fibres, plastiques et enduits), ce sont des macromolécules qui possèdent le groupe carboxylate d'ester, ils ont des propriétés différentes des polyacrylates et des celluloses.

L'attention s'est attirée vers les polyesters après les travaux de CAROTHERS qui a initié ses recherches par différentes polymérisation (polymérisation de certaines lactones, estérification des diols linéaires avec les acides di carboxyliques aliphatiques), généralement les résultats étaient des polymères avec des poids moléculaires bas (entre 8000 et 10000g/mol) et des solides cristallins, la polyesterification .

Est une réaction équilibrée, et l'eau doit être extraite au fur et à mesure de sa formation si l'on désire atteindre des degrés de conversion élevés et de grandes masses molaires¹⁰

1. Classification des polyesters :

Les propriétés des polyesters dépendent généralement de la géométrie et de la symétrie du polymère, à partir des propriétés de différents types de polyesters on peut les classer en cinq grandes catégories :

a. Polyester aliphatiques :

Sont essentiellement résistants à l'oxydation de l'air ou à l'azone dans les conditions normales, mais leur dégradation est beaucoup plus rapide en présence d'ammoniac

a.1. Polyester aromatiques :

(polyarylesters) ont une grande importance industrielle et commerciale, le poly(téréphtalate d'éthylène), poly(téréphtalate de propylène) et le poly(téréphtalate de butylène) ont des propriétés remarquablement différentes des autres polyesters aromatiques.

a.2. Polycarbonates :

Se distinguent par une remarquable dureté superficielle, d'excellentes propriétés d'isolation et des résistances aux agents atmosphériques, les polycarbonates sont les polyesters de l'acide carbonique.

¹⁰ George Odian and Emile Franta, La polymérisation: Principes et applications (1994).

a.3.Polyester insaturés :

Par réaction condensation entre différents polyacides et les alcools, les produits de condensation se présente sous forme d'une masse visqueuse, ils sont dû aux monomères non saturés.

II.7.2 .Propriétés physiques des polyesters :

Les propriétés des polyesters dépendent de la composition de l'unité de répétition, de la présence des groupements polaires, les propriétés des polyesters telle que la cristallinité et la température de fusion peuvent être influées par la réaction de copolymérisations.

Tableau I : Propriétés physiques de quelques polyesters ¹¹

Polyester	Tg (°C)	T _f (°C)
PBS	-36.6	115.9
PEA	-46.4	47.2
PEAB04	-48.0	38.4
PEAD15	-46.1	46.1
PEAD05	-46.5	44.1
PEAD08	-46.7	44.1
PEAD12	-47.1	38.6

II.7.3.Application de polyester de textile et l'emballage (fusion ou granule) ¹²

Tableau II: Application des poly esters

Textile	Emballage
Fibre discontinue (PSF)	Bouteilles pour CSD, H ₂ O bière jus, de lergents
Filaments poly, DTY	Film A.PET
Fil technique et cordon de pneu	Thermoformage
Non – tisse et filé	Film orient biaxial (BO-PET)

¹¹ Araf Saïd Dalila, synthèse des polyesters cycliques et linéaires à base de Tétrahydrofurane et d'Oxétane catalysée par la Maghnite -H⁺, Mémoire de magister, université d'Oran, page 6-14.

¹² Anonyme (interne) , bulletin sur la pollution marine , Napper , IE,thompson , RC (2016) .

III. Cinétique chimique

III.1. Réaction chimique : est la modification de l'assemblage des atomes constituant les molécules de réactif pour conduire à de nouvelles molécules, les produits, la description complète d'une telle transformation nécessite trois volets, dont deux ne dépendent que des états initial et final (l'aspect quantitatif et l'aspect thermodynamique) alors que le troisième nécessite la connaissance du mécanisme réactionnel, c'est l'aspect dynamique ou cinétique.

III.2. Etude cinétique

Etude des vitesses des réactions, des facteurs qui influent sur celles-ci, et de la séquence des événements moléculaires, appelé mécanisme réactionnel, selon laquelle les réactions se déroulent.

Des réactions « rapides » : par exemple les réactions de dosage.

Et des réactions très « lentes » : oxydation de la plupart des métaux à l'air, transformation du carbone diamant en carbone graphite.

III.3. Vitesse de réaction : La vitesse est une variation d'une grandeur par une unité de temps ; La vitesse d'une réaction chimique : est définie soit par rapport à la disparition d'un réactif (V_R), soit par rapport à l'apparition d'un produit (V_P)

Elle s'exprime généralement en unités de concentration par unité de temps, typiquement : $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, la vitesse de réaction est toujours positive, qu'elle soit déterminée à partir de réactifs ou à partir des produits.

$$\text{Vitesse} = - \frac{d(\text{réactif})}{dt} = \frac{d(\text{produit})}{dt}$$

III.4. Facteur influe la vitesse d'une réaction :

Effet de concentrations : lois de vitesses

a. Définition :

La loi de vitesse est une relation mathématique entre la vitesse de la réaction et les concentrations des différentes espèces.

La vitesse d'une réaction chimique $aA + bB$: produits sera augmentée si les quantités des réactifs A et B sont élevées ce qui entraîne d'un aspect statique une grande probabilité de rencontre entre les deux espèces A et B accompagnée d'une transformation en produits.

La vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer sous une autre forme, faisant intervenir les concentrations des réactifs de la façon suivante :

$$V=k (A)^\alpha(B)^\beta$$

Réaction d'ordre 0 :

La réaction d'ordre zéro est celle dont la vitesse est indépendante de la concentration des réactifs.

$$\ln (A) = \ln (A)^\circ - Kt$$

$$V=K (A)^\alpha (B)^\beta$$

$$V= - d [A]/ dt = k [A]^\circ = k$$

$$[A]_0 - [A]_t = Kt$$

Où α, β : sont des ordres partiels de la variation.

L'équation d'un droit don't la pente est $-K$ et l'ordonnée à l'origine $[A]_0$, la constante K est mesurée en $(\text{mol. l}^{-1}.\text{s}^{-1})$

Réaction d'ordre 1 : la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du réactif

Réaction d'ordre 2 :

$$V= - d [A] /dt = - d [B] / dt = K [A]^2 = K [A] [B]^{13}$$

¹³ Anonyme, Benamira messaoud, cours études cinétiques, docteur de l'université pierre et marie curie paris VI.

Partie expérimentale

Chapitre I :

Chapitre I :

Synthèse et caractérisation des esters à partir des monomères

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

I-INTRODUCTION :

Ce chapitre décrit la synthèse de l'estérification des monomères, avec différents acides aliphatiques (acide acétique et butanoïque) et les acides aromatiques telque (acide benzoïque et cinnamique) or la poudre de zinc, l'acide sulfurique et l'argile activée ont été utilisés autant que catalyseurs.

Tableau I – 1 : Matériels et produits utilisés

Matériel utilisés	Produits utilisés
Becher	Acide acétique (toxique, inflammatoire) :
Ballons (bicol 100ml, mono col 100ml)	Masse molaire : 60.05 g/mol
Entonnoir	T° de fusion : 16.2°C
Pipette	T° ébullition : 118.1°C
Erlenmayer	Densité : 1.049 (25°C)
Verre de monte	Acide butanoïque (acide butyrique)
Réfrigérant à reflux	(Danger, toxique) :
Thermomètre	Formule chimique : C ₈ H ₄ O ₂
Agitation (magnétique+ chauffage)	Masse moléculaires : 88.11 g/mol
Cristallisoir	Densité : 0.957 (20°C)
Bain marie	Température de fusion : -7 °C
Bain d'huile	Température d'ébullition : 164 °C
Barreaux magnétiques	Couleur : incolore
Balance	Acide cinnamique (toxique)
Spatule	Formule chimique : C ₉ H ₈ O ₂
Support	Masse molaire : 148,1586g / mol
Pince	Température de fusion : 135à136 C°
Tubes à essais	Température d'ébullition : 300 C°

	<p>Acide Benzoïque (toxique) : Masse molaire : 122.12 g / mol T° de fusion 122.35°C T° ébullition : 249.2°C Densité : 1.266</p> <p>Acide butanoïque (acide butyrique) (Danger, toxique) : Formule chimique : $C_4H_8O_2$ Masse moléculaires : 88.11 g/mol Densité : 0.957 (20°C) Température de fusion : -7 °C Température d'ébullition : 164 °C Couleur : incolore</p> <p>Phénol (toxique) : Masse molaire : 94.111g/mol Température de fusion : 43°C T° ébullition : 12°C</p> <p>Poudre de zinc (toxique, danger) : Densité : 7.14 Température d'ébullition : 908°C Température de fusion : 420°C Odeur : inodore Poudre gris</p> <p>Acide sulfurique (danger inflammatoire et toxique) : Formule chimique : H_2SO_4 Masse molaire : 98.08g / mol</p> <p>L'argile active – H^+ : (hétérogène solide) Types : 2.25 (saponite) ; 2.6 (kaolinite) ; 2 à 2.7 (montmorillonite). Couleur gris (maghinte)</p>
--	--

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

	<p>α -D -glucose :</p> <p>Formule chimique : $C_6H_{12}O_6$</p> <p>Masse molaire : 180.16g*mol</p> <p>Masse volumique : 1.544 g*ml (25 °C)</p> <p>Résine phénolique :</p> <p>Couleur : noire</p> <p>Forme : viscosité</p>
--	--

I.1.acétate de phényl :

I.1.1. Etude cinétique :

A. En présence de poudre de zinc :

a. Protocol expérimental de la réaction d'estérification :

Nous avons mis à l'instant $t = 0$ min, les tubes dans un bain marie réglé à une température ($T= 100$ °C), puis nous avons enlevé les tubes un par un au cours du différent temps par min. Les prélèvements ont été dosées en présence d'un indicateur coloré spécifique après avoir fait une trempe indiqué par la figure (Fig. II.1) et les résultats sont présentés par le tableau II.1.



Figure. I.1 : Montage expérimentale de l'étude cinétique

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

Tableau I.2: Résultats de l'étude cinétique de l'acétate de phényl.

Tube	V _{eq}	Temps (min)	X _f (a-x)	C*V _{eq}	X	V _{réel}
1	1	15	0.006	0.01	0.01	0.5
2	2	50	0.019	0.02	0.02	1.5
3	2	65	0.019	0.02	0.02	1.5
4	2.5	80	0.024	0.025	0.025	2
5	5	90	0.027	0.033	0.033	4.5
6	2.6	110	0.027	0.033	0.033	2.1
7	3	120	0.029	0.035	0.035	2.5
8	3	130	0.024	0.025	0.025	2.5
9	3	140	0.024	0.025	0.025	2.5
10	2.2	150	0.024	0.025	0.025	1.7
11	1.19	160	0.016	0.022	0.022	0.69
12	2.3	170	0.27	0.033	0.033	1.8
13	4.7	180	0.021	0.027	0.027	4.2

Tableau I.3: Evolution du système se présente sous la forme suivante :

Réaction	acide acétique	phénol	ester	eau
Etat initial (mol) 0	0.3	0.1	0	0
Etat a t (mol) X	0.3-X	0.1-X	X	X
Etat t _f (mol) X _f	0.3-X _f	0.1-X _f	X _f	X _f

à l'équilibre : $n_{eq}(\text{NaOH}) = C_b * V_{eq} = n_{(reste)}(\text{acide})$

b.2. Cinétique de la réaction d'estérification :

Dressons le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminons l'avancement final x
Comparons ces valeurs et déterminons le temps.

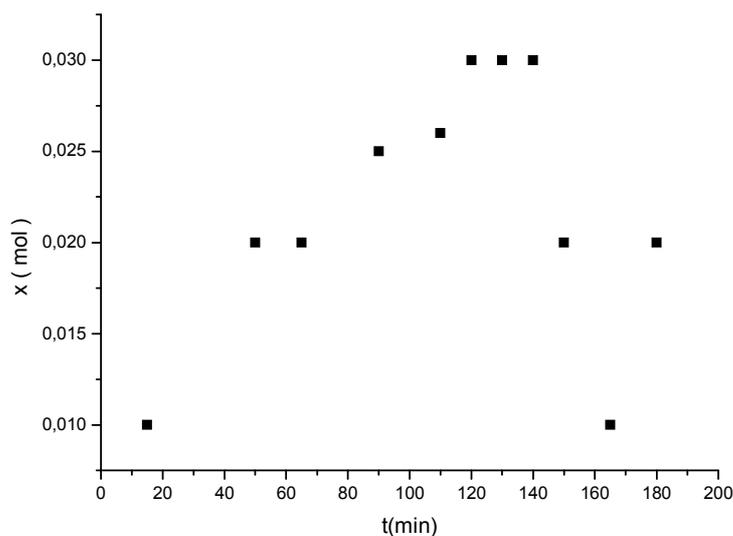


Figure. I.2. : Courbe de la quantité formée de l'acétate de phényl en présence de la poudre de zinc au cours du temps

Rendement de l'acétate de phényl :

$$R = m_{\text{exp}} / m_{\text{thé}} * 100$$

$$R = 30 \%$$

Constans d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{ester}]}{[\text{acide}][\text{alcoole}]} = \frac{x_e}{[a-x_e][b-x_e]}$$

$$K = 0.03 / (0.3 - 0.03) * (0.1 - 0.03) = 1.59$$

I.1.2. Synthèse de l'ester (acétate de phényl) :

a. Mode opératoire :

Dans un ballon de 250 ml, nous introduirons 0.1 mol de phénol dans 20 ml d'acide acétique glacial ajoutant une quantité catalytique de la poudre de zinc.

La température est réglée à 100 °C et on laisse le montage à reflux avec agitation pendant 4h comme le montre la figure. II.3.

b. Réaction d'ester (acétate de phényl):

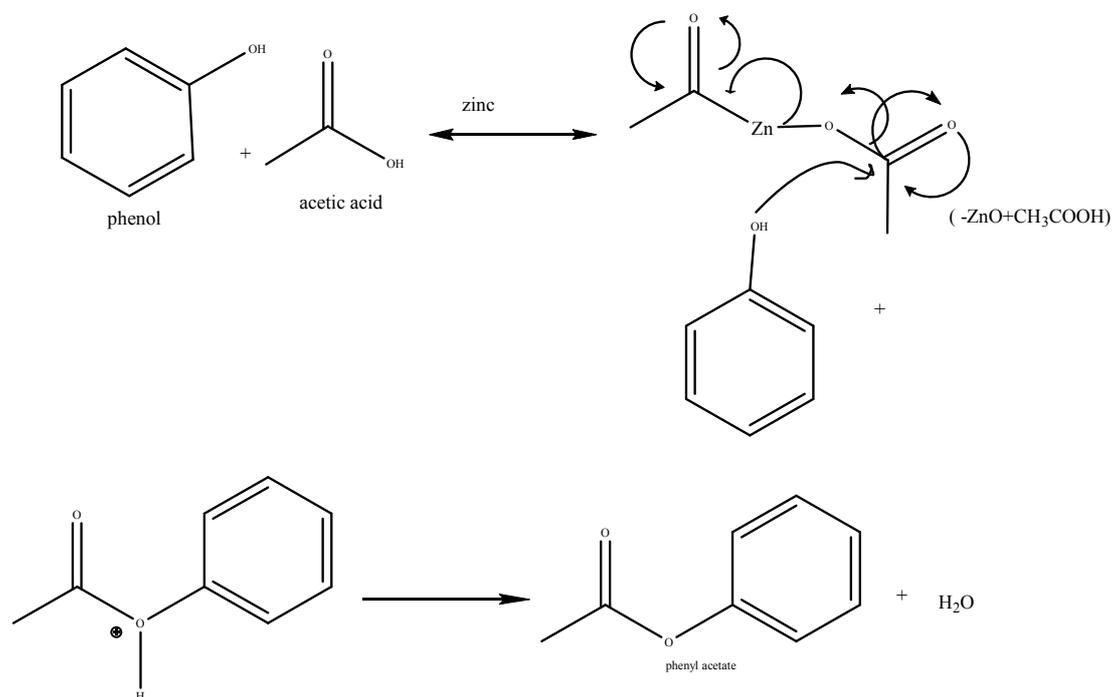


Figure. I.3 : Mécanisme réactionnel de la synthèse d'acétate de phényl.

I.1.3. Caractérisation de l'acétate de phényl :

a. Par spectroscopie IR :

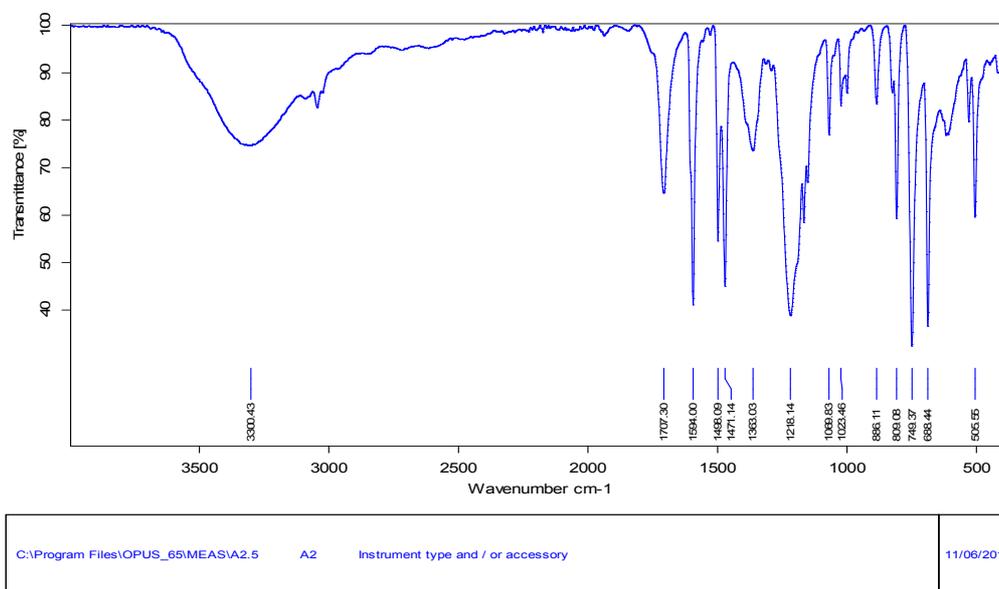


Figure. I.4 : Spectre IR de l'acétate de phényl.

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

Le spectre IR dans la figure I.4 montre des bandes d'absorption caractéristiques de l'acétate de phényl, et leurs attributions sont représentées dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : différentes bandes d'absorption IR acétate de phényl et leurs attributions.

Bandes d'absorption (cm^{-1})	Attributions
3300.43	Apparition de vibration d'élongation de la liaison O-H de l'eau.
1707.30	Vibration d'élongation de la liaison ($-\text{C}=\text{O}$) ester.
1594.00	Vibration d'élongation de la liaison ($-\text{C}=\text{C}$) aromatique.
1498.09-1471.14	Vibration de déformation de la liaison ($-\text{CH}-$) de l'alcane.
1218.14-1363.03	Vibration d'élongation de la liaison ($\text{C}-\text{O}$) de l'ester.

b. Interprétation

- La bande vers 3300.43cm^{-1} qui correspond à ν_{OH} elle est attribuable à la présence peut être celle de l'eau.
- La présence de la bande d'absorption vers 1707.30cm^{-1} qui correspond la vibration de la liaison $\text{C}=\text{O}$ ester.
- La bande fine 1218.14cm^{-1} qui correspond vibration d'élongation de la liaison $\text{C}-\text{O}$ de l'ester.

I.2.1. Etude cinétique :

.En présence de H_2SO_4 :

Tableau I.5. : Résultats de l'étude cinétique de l'acétate de phényl.

Tube	V_{eq}	Temps	X_f ($a-x_{\text{max}}$)	X (esters)	$C \cdot V_{\text{eq}}$	V_{eq} réel
1	1	15	0.044	0.05	0.05	0.5
2	2	50	0.009	0.015	0.015	1.5
3	2	65	0.009	0.015	0.015	1.5
4	2.5	80	0.014	0.02	0.02	2
5	5	90	0.039	0.045	0.045	4.5

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

6	2.6	110	0.015	0.021	0.021	2.1
7	3	120	0.019	0.025	0.025	2.5
8	3	130	0.019	0.025	0.025	2.5
9	3	140	0.019	0.025	0.025	2.5
10	2.2	150	0.011	0.017	0.017	1.7
11	1.2	160	0.001	0.007	0.007	0.7
12	2.3	170	0.012	0.018	0.018	1.8
13	4.7	180	0.039	0.042	0.042	4.2

b. Cinétique de la réaction d'estérification :

Dressons le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminons l'avancement final x
Comparons ces valeurs et déterminons le temps.

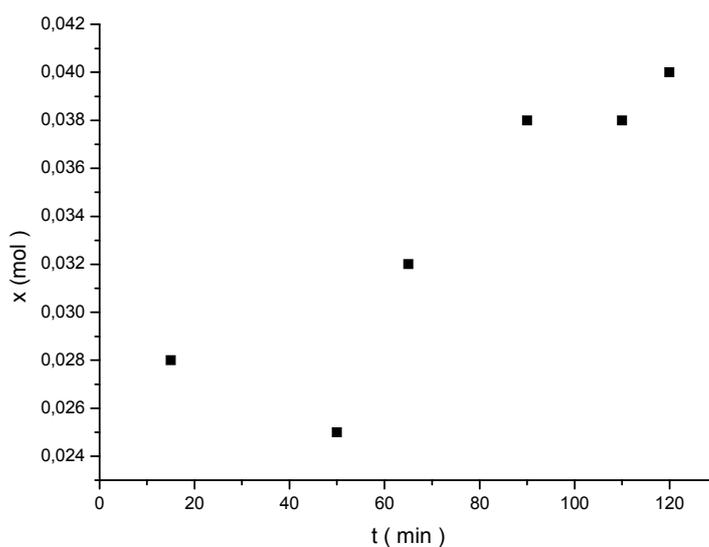


Figure . I.5 : Courbe de la quantité formée de l'acétate de phényl en présence de l'acide sulfurique au cours du temps.

Rendement de cette réaction :

$$R=42.25\%$$

Constante de vitesse :

$$K= 2.56$$

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

I.2.2.Synthèse d'ester (acétate de phényl) :

a. Mode opératoire :

Dans un ballon de 250 ml, nous introduisons 0.1 mol de phénol dans 0.3 mol d'acide acétique glacial et ajoute quelque goutte de H_2SO_4 .

La température est réglée à 100 °C et on laisse le montage à reflux avec agitation pendant 4h.

Le lavage, purification se fait à l'aide d'une ampoule à décanter, l'utilisation de NaCl pour relongage été nécessaire pour la séparation.

b.Réaction d'ester (acétate de phényl) :

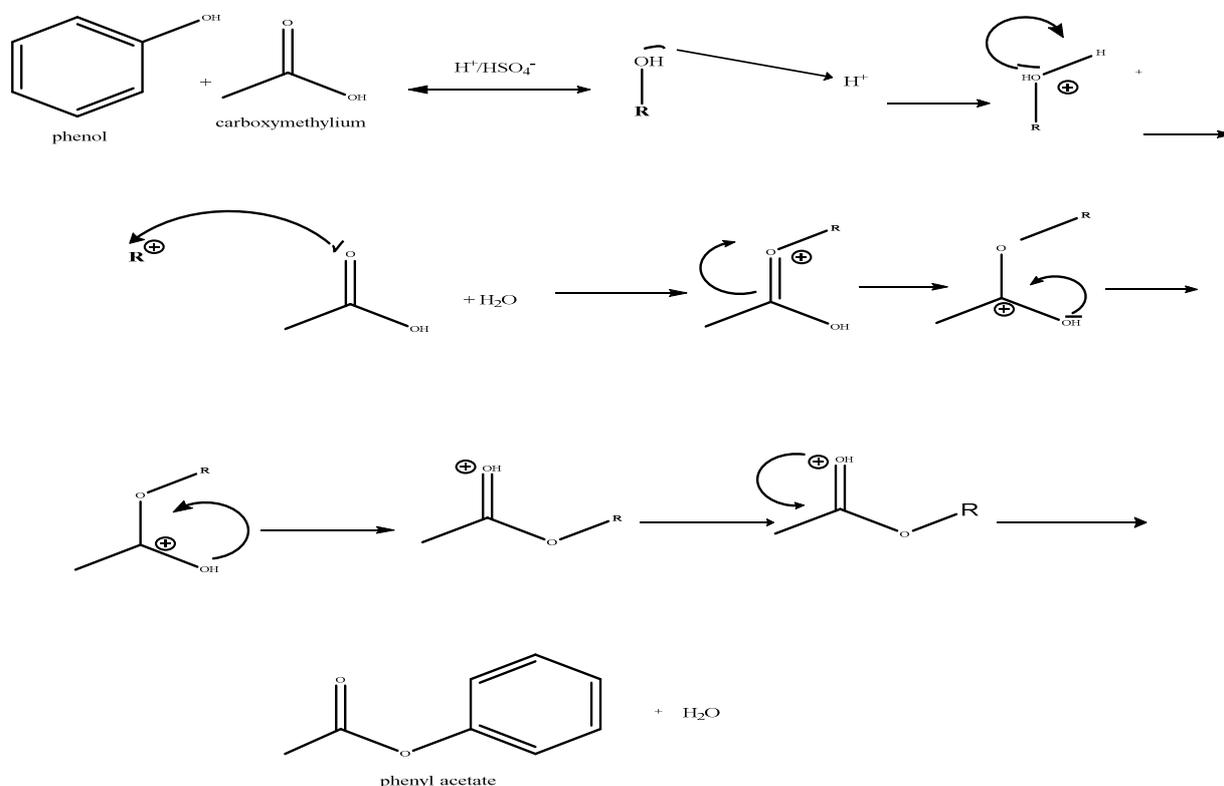


Figure. I.6: Mécanisme réactionnel de la synthèse de l'acétate de phényl.

I.2.3. Caractérisation d'acétate de phényl :

a. Par spectroscopie IR:

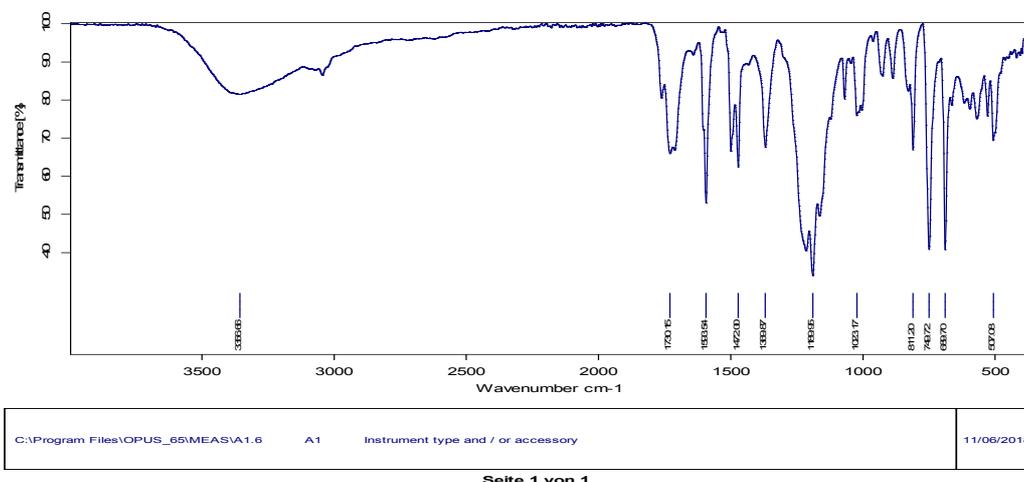


Figure .I.7 : Spectre IR de l'acétate de phényl.

Le spectre IR dans la figure des bandes d'absorptions caractéristiques du l'acétate de phényl, et leurs attributions sont représentées dans le tableau. I6.

Tableau I.6 : différentes bandes d'absorption IR de acétate de phényl et leurs attributions.

Bandes d'absorption	Attributions
3356.66	Diminution de la Vibration d'élongation du (-OH) de l'eau . Vibration de la liaison (-C=O) d'ester. Vibration de la liaison (-C=C-) double aromatique.
1730.15 (fine)	
1593.54	
1287.42	

b. interprétation :

- La bande vers 3356.66 cm^{-1} qui correspond à la fonction (-OH) elle est attribuable à la présence de l'eau.
- La position de la bande vers 1730.15 cm^{-1} qui correspond à la présence (-C=O) d'ester.
- La présence de la bande d'absorption vers 1593.54 cm^{-1} qui correspond la vibration de la liaison (-C=C-) double aromatique.
- La présence de la bande d'absorption vers 1472.00 cm^{-1} qui correspond la fonction (-C-C-) simple.

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

I.2.1. Etude cinétique :

C. En présence de l'argile activé- H^+ :

Le catalyseur utilisé est l'argile (argile Maghnite).

Mode opératoire :

Nous mettons 30 g de Maghnite brute est combiné avec 50 ml d'eau distillée à température ambiante obtenue est laissée sous agitation pendant $t=2h$, à présent préparons 100 ml d'une solution d'aide sulfurique (0.25M) sera ajoutée après avoir terminé l'agitation est maintenue durant 48 h, après filtration et lavage successifs, la Maghnite active est séchée dans l'étuve pendant 24 h à $T=105^{\circ}C$ et stockée à l'abri de l'air.

Tableau I.7: Résultats de l'étude cinétique d'ester

Tube	Temps (min)	V_{eq}	X_f ($a-m_{ax}$)	X	C^*V_{eq}	$V_{réel}$
1	15	3.2	0.021	0.027	0.027	2.7
2	50	3	0.021	0.025	0.025	2.5
3	65	2.6	0.016	0.022	0.022	2.2
4	80	3.3	0.022	0.028	0.028	2.8
5	90	3.7	0.026	0.032	0.032	3.2
6	110	2.8	0.017	0.023	0.023	2.3
7	120	2.5	0.014	0.02	0.02	2
8	130	2.5	0.014	0.02	0.02	2
9	140	2.7	0.016	0.022	0.022	2.2
10	150	3.3	0.022	0.028	0.028	2.8
11	165	3	0.021	0.025	0.025	2.5
12	180	2.1	0.020	0.026	0.026	2.6

a. Cinétique de la réaction d'estérification :

Dressons le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminons l'avancement final x . Comparons ces valeurs et déterminons le temps

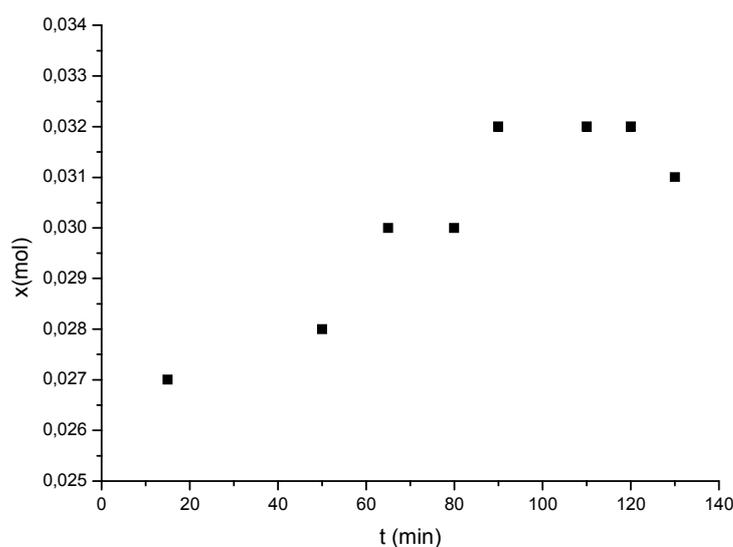


Figure. I.8 : Courbe de la quantité formée de l'ester acétate de phényl en présence de l'argile activée- H^+ au cours du temps.

Rendement de cette réaction :

$$R=35.76\%$$

Constante de la vitesse :

$$K=1.78$$

Tableau I.8 : Résultat et discussions :

	Zinc	H_2SO_4	L'argile $-H^+$
R %	30%	42.25%	37.76%
K	1.59	2.56	1.78

Malgré que l'Argile activée $-H^+$ a donné un $<$ à celui que H_2SO_4 , mais il peut éviter les toxicités de l'environnement.

I.2.2. Synthèse d'ester (acétate de phényl):

a. Mode opératoire :

Dans un ballon de 250 ml, que même mode opératoire il précédent on utilise nous introduerons 0.3 mol de phénol dans 0.1 mol d'acide acétique glacial et ajouter 10% de l'argile active. La température est réglée à 100 °C et on laisse le montage à reflux avec agitation pendant 6h.

b. Réaction d'ester (acétate de phényl) :

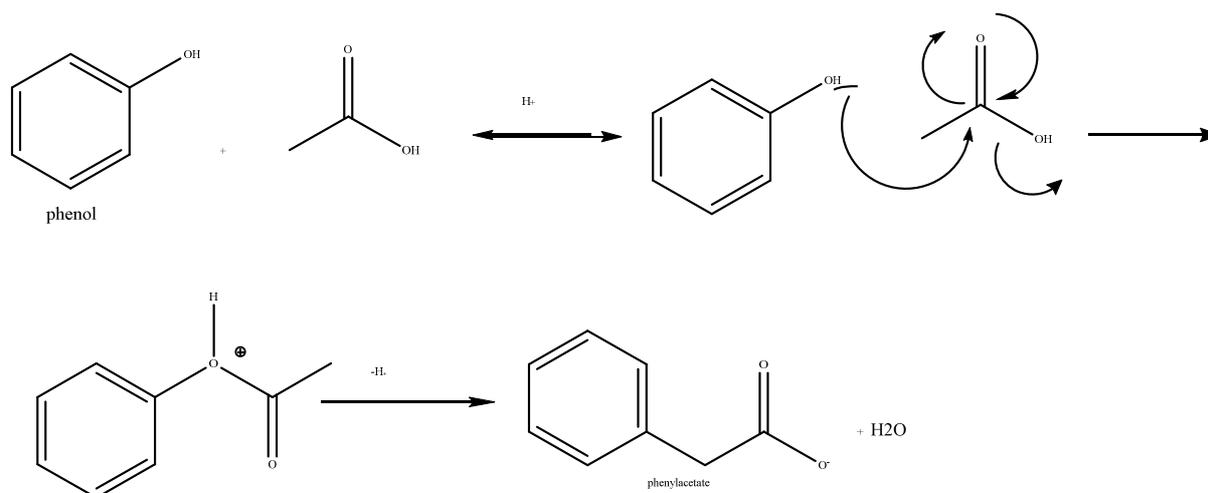


Figure. I.9 : Mécanisme réactionnel de la synthèse d'acétate de phényl

I.2.3. Caractérisation d'acétate de phényl :

a. Par spectroscopie IR :

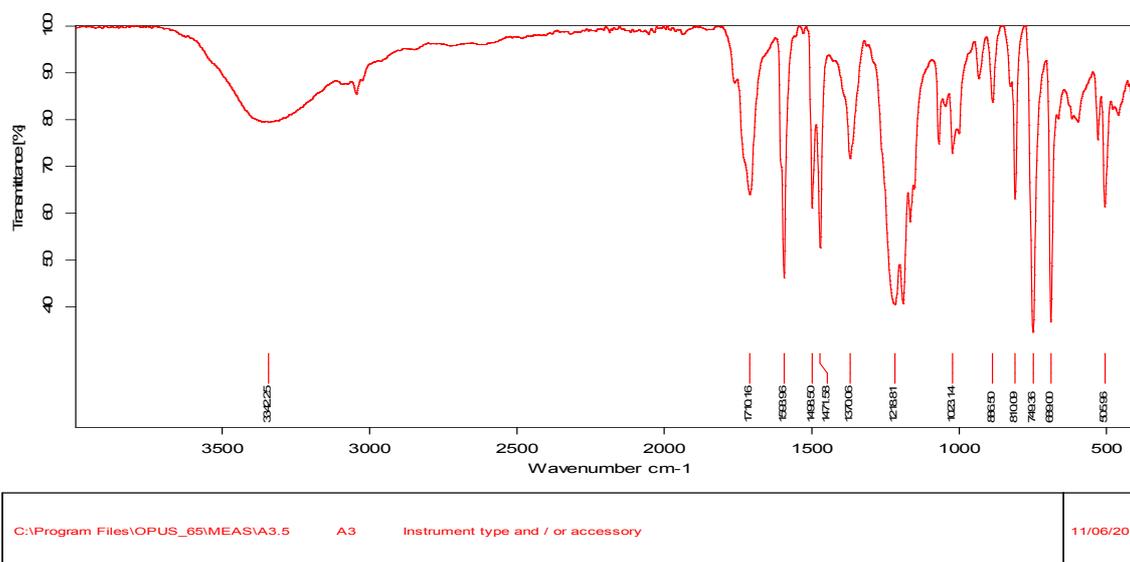


Figure. I.10 : spectre IR de l'acétate de phényl.

Le spectre IR dans la figure des bandes d'absorptions caractéristiques du l'acétate de phényl, et leurs attributions sont représentées dans le tableau. I.9.

Tableau. I.9: différentes bandes d'absorption IR de acétate de phényl et leurs attributions

Bandes d'absorption (cm^{-1})	Attributions
3342.25	Vibration d'élongation de liaison ($-OH$)

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

1710.16	de l'eau. Vibration d'élongation de la liaison (-C=O) d'ester.
1593.96 (fine)	Vibration d'élongation de la liaison (-C=C-) aromatique.
1498.50-1471.58	Vibration d'élongation de la liaison (-CH) de l'alcane.
1218.81 (fine)	Vibration d'élongation de la liaison (-C-O) de l'ester.
749.36	Vibration d'élongation de la liaison (-CH) alcane.

b. interprétation :

- Diminution la bande vers 3342.25cm^{-1} qui correspond à la fonction (-OH) elle est attribuable à la présence de l'ester.
- La position de la bande d'absorption vers 1710.16 cm^{-1} qui correspond à la présence (-C=O) de l'ester.
- bande fine vers 1593.96 cm^{-1} qui correspond à la fonction (-C=C-) d'aromatique.
- La présence de la liaison entre $1498.50-1471.58\text{ cm}^{-1}$ -CH de l'alcane.
- La présence de la bande d'absorption vers 1218.18 cm^{-1} qui correspond la vibration de la liaison (-C-O-) de l'ester.

I.1.1.Synthèse d'ester butanoate de phényl :

A. En présence de la poudre de zinc :

a. Mode opératoire

Dans un ballon bi col 250ml, que même mode opératoire il précédent nous utilisons 0.3 mol d'acide butanoïque 0.1 mol phénol et ajoutée poudre de zinc comme catalyseur à montage chauffage à reflux pendant 3 h à $T=100^{\circ}\text{C}$.

b. Réaction d'ester (butanoate de phényl):

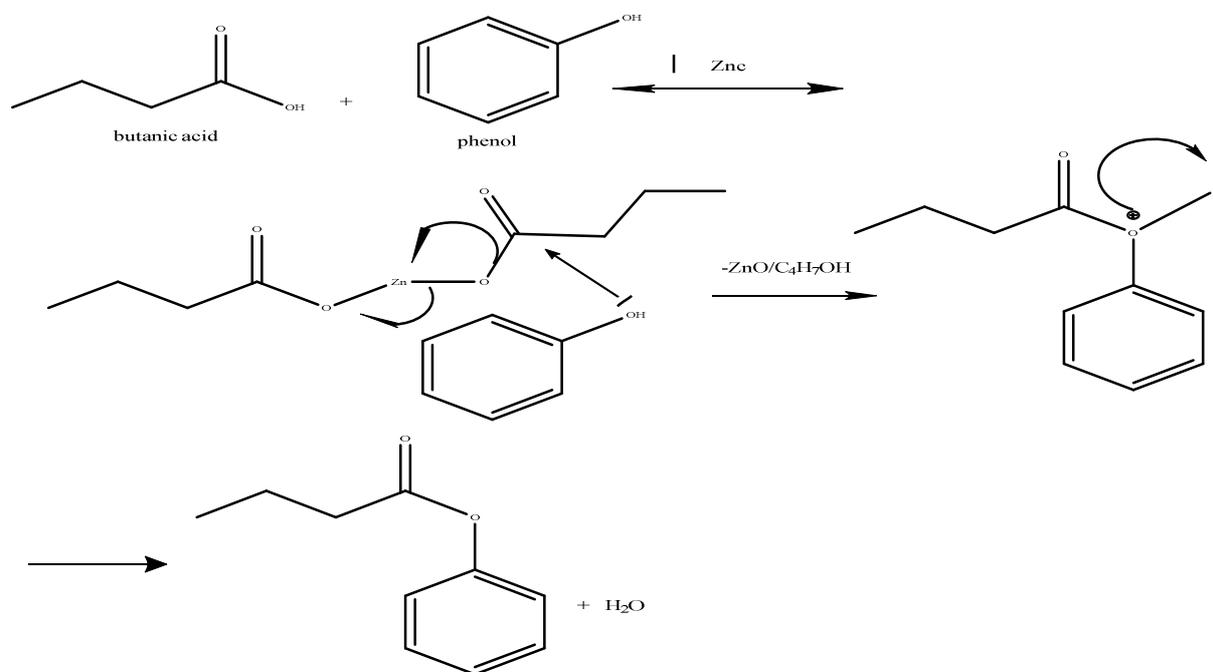
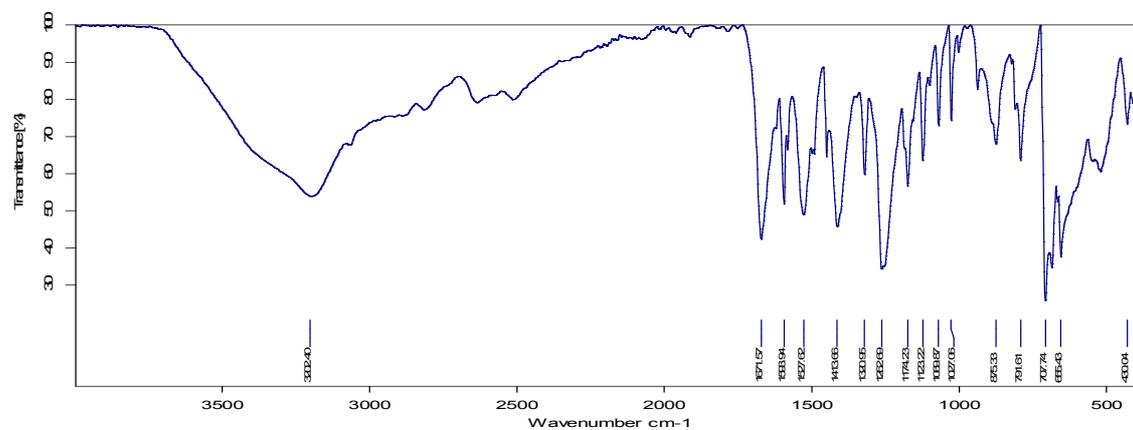


Figure . I.11 : Mécanisme réactionnel de la synthèse de butanoate de phényl.

I.1.2. Caractérisation IR de benzoate de phényl :

a. Par spectroscopie IR:



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\B2.2 B2 Instrument type and / or accessory 11/06/2018

Seite 1 von 1

Figure. I.12 : Spectre IR de benzoate de phényl.

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

Le spectre IR dans la figure des bandes d'absorptions caractéristiques du benzoate de phényl, et leurs attributions sont représentées dans le tableau I.10.

Tableau I.10 : différentes bandes d'absorption IR de butanoate de phényl et leurs attributions

Bandes d'absorption (cm^{-1})	Attributions
3202.40	Disparition de vibration d'élongation de liaison (-OH) de l'eau.
1671.57	Vibration d'élongation de la liaison (-C=O) ester.
1593.94	Vibration d'élongation de la liaison (-C=C-) double d'aromatique.
1262.69	Vibration d'élongation de la liaison (-C-O).

b. interprétation :

- La bande vers 3202.40 cm^{-1} qui correspond à la fonction (-OH) elle est attribuable à la présence de l'eau.
- La position de la bande fine d'absorption vers 1671.57 cm^{-1} qui correspond à la présence (C=O) de l'ester.
- La bande vers 1593.94 cm^{-1} qui correspond à la fonction (-C=C-) double d'aromatique.
- La présence de la liaison vers 1262.69 cm^{-1} (-C-O-) d'ester.

B.En présence H_2SO_4 :

a. Mode opératoire :

Dans un ballon de mono col 250 ml, la même mode opératoire, nous avons synthèse comme acide butanoïque 0.3 mol, 0.1 mol de phénol et comme catalyseur en présence acide sulfurique comme catalyseur et on prendre montage à reflux à température $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

b. Réaction d'ester (butanoate de phényl) :

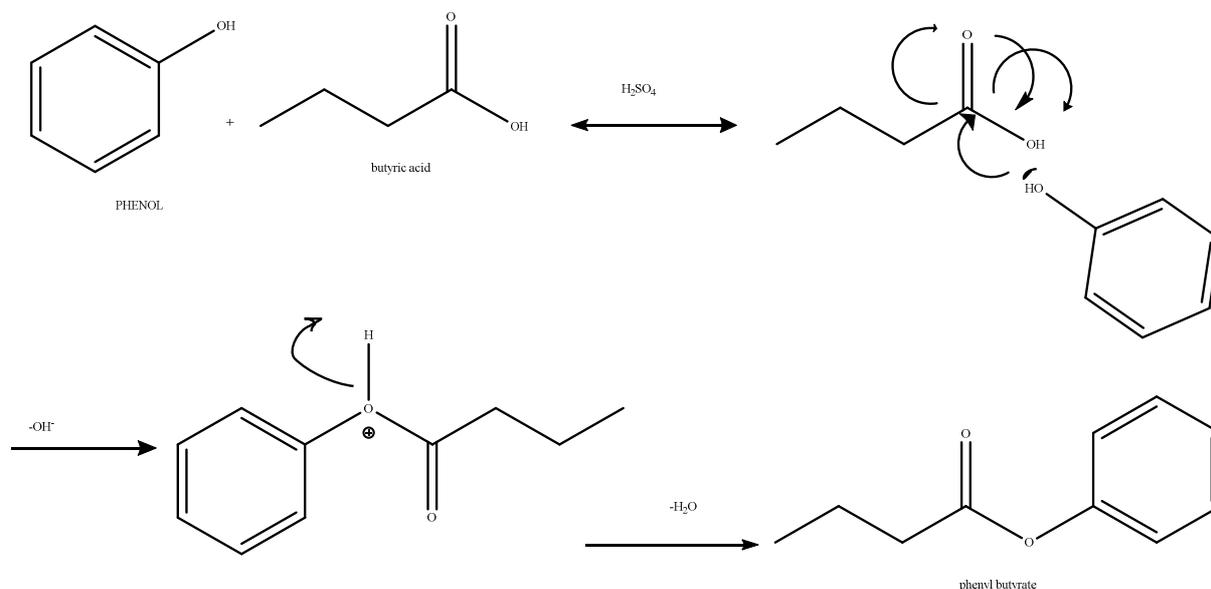


Figure. I.13 : mécanisme réactionnel de la synthèse de butanoate de phényl.

C. En présence de l'argile d'activé $-\text{H}^+$:

a. Mode opératoire :

Dans un ballon de 100 ml, nous prendrons 0.3 mol acide butanoïque, 0.1 mol phénol et ajoutée 5% d'argile active - H^+ et à montage à reflux, température 100 °C pendant 4 h.

b. Réaction d'ester (butanoate de phényl):

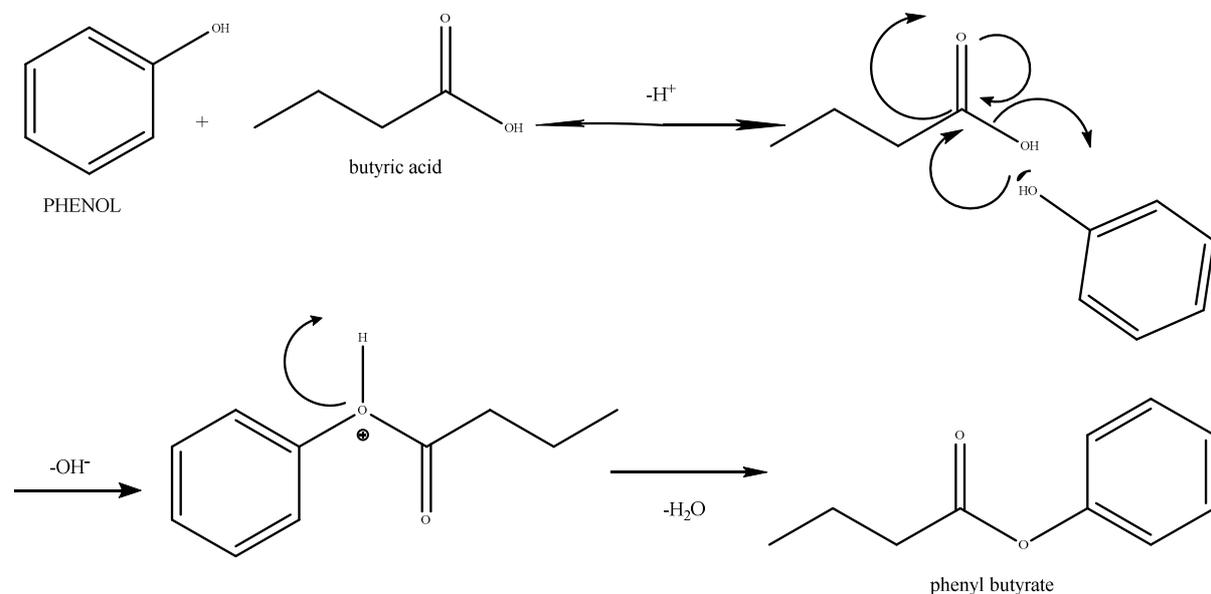


Figure . I.14 : mécanisme réactionnel de la synthèse de butanoate de phényl.

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

I.1. Benzoate de phényl :

I.1.1. Etude cinétique

A. En présence de la poudre de zinc :

Tableau I.11 : Résultats d'étude cinétique d'ester.

tube	V_{eq}	temps (min)	X_f ($a-X_{max}$)	X	$C \cdot V_{eq}$	V_{eq} réel
1	0.6	15	0.007	0.013	0.013	1.3
2	0.1	50	0.011	0.017	0.017	1.7
3	0.1	65	0.023	0.022	0.022	2.7
4	0.2	80	0.023	0.029	0.029	2.7
5	0.2	90	0.023	0.029	0.029	2.7
6	0.1	110	0.022	0.028	0.028	2.8
7	0.1	120	0.022	0.028	0.028	2.8
8	0.1	130	0.022	0.028	0.028	2.8
9	0.2	140	0.021	0.027	0.027	2.7
10	0.2	150	0.021	0.027	0.027	2.7
11	0.1	165	0.022	0.028	0.028	2.8
12	0.2	180	0.021	0.027	0.27	2.7
13	0.1	190	0.022	0.028	0.028	2.8
14	0.2	195	0.021	0.027	0.027	2.7
15	0.2	200	0.021	0.027	0.027	2.7
16	0.1	205	0.022	0.028	0.028	2.8
17	0.40	210	0.019	0.025	0.025	2.5
18	0.4	215	0.011	0.017	0.017	2.5
19	0.5	220	0.018	0.024	0.024	2.4
20	0.4	225	0.019	0.025	0.025	2.5

a. Cinétique de la réaction d'estérification :

Dressons le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminons l'avancement final x .

Comparons ces valeurs et déterminons le temps.

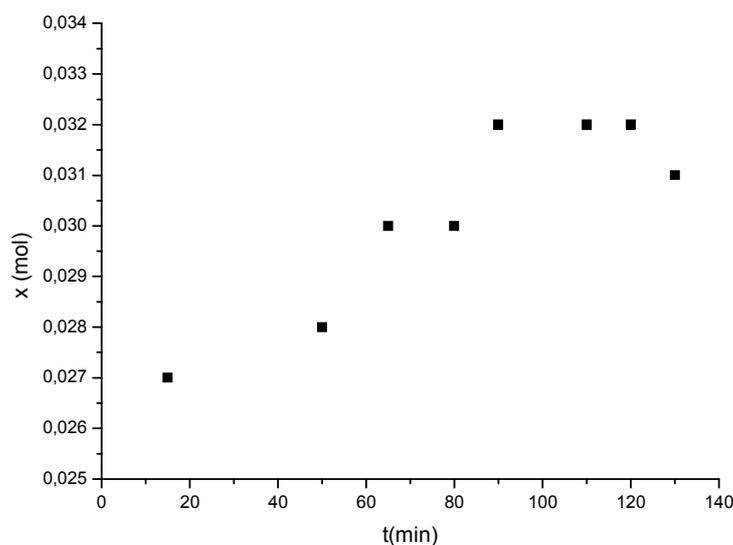


Figure. I.15: Courbe de la quantité formé de benzoate de phényl en présence de la poudre de zinc au cours du temps

Rendement de cette réaction :

$$R=32.2\%$$

Constante de la vitesse :

$$K= 1.78$$

I.1.2. Synthèse d'ester (benzoate de phényl) :

a. Mode opératoire :

Dans un ballon mono col de 250 ml ; nous mettons 0.1mol de phénol 0.3 mol d'acide benzoïque dans 50ml d'eau chaud et poudre de zinc comme catalyseur.

La température est réglée à 100 °C et on laisse le montage à reflux avec agitation pendant 6h.

b. Réaction d'ester (benzoate de phényl) :

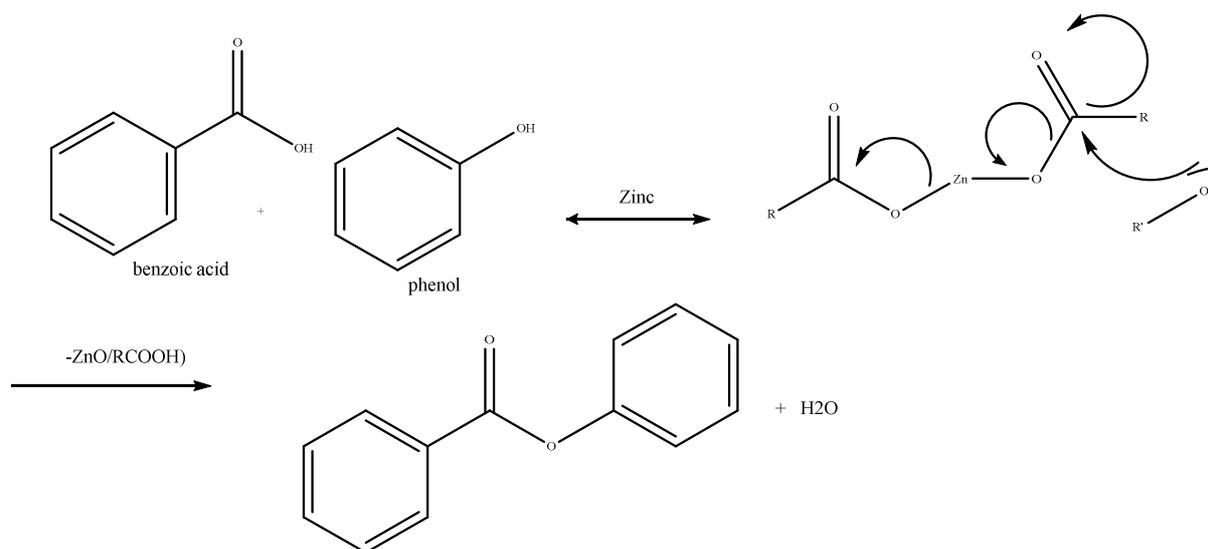


Figure. I.16: Mécanisme réactionnel de la synthèse du benzoate de phényl.

Rendement de cette réaction :

$$R=27.98\%$$

I.1.3. Caractérisation de benzoate de phényl :

I.2.1. Etude cinétique :

B. En présence H_2SO_4 :

Tableau I.12 : Résultats d'étude cinétique d'ester.

Tube	Temps	V_{eq}	X_f	X	$C \cdot V_{eq}$	V_{eq} réel
1	15	0.5	0.018	0.024	0.024	2.4
2	50	2	0.003	0.009	0.009	0.9
3	65	2.8	0.004	0.01	0.01	1
4	80	2.9	0.019	0.025	0.02	2
5	90	0.4	0.019	0.025	0.025	2.5
6	110	0.4	0.020	0.026	0.026	2.6
7	120	0.3	0.020	0.026	0.026	2.6
8	130	0.2	0.021	0.027	0.027	2.7
9	140	0.3	0.020	0.026	0.026	2.6

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

10	150	0.4	0.019	0.025	0.025	2.5
11	165	0.5	0.018	0.024	0.024	2.4
12	180	0.3	0.020	0.026	0.026	2.6
13	190	0.3	0.018	0.024	0.024	2.4

a. Cinétique de la réaction d'estérification :

Dressons le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminons l'avancement final x .

Comparons ces valeurs et déterminons le temps.

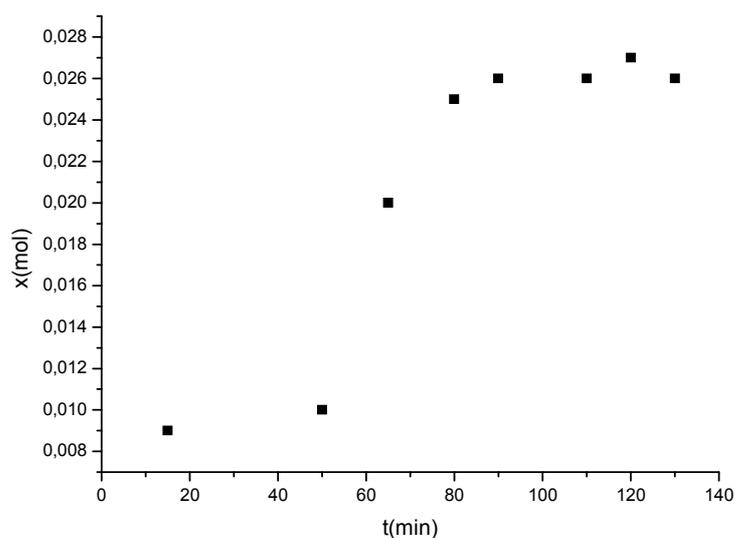


Figure . I.17 : Courbe de la quantité formée du benzoate de phényl en présence de l'acide sulfurique au cours du temps.

Rendement de l'étude cinétique :

$$R=37.96\%$$

Constante de la vitesse :

$$K=1.095$$

Tableau I.13 : Comparaison par le catalyseur

	Zinc	H ₂ SO ₄
R%	32.2%	3.96%
K	1.78	1.095

On remarque augmentation de rendement dans étude cinétique qui utilisée catalyseur H₂SO₄ et on observe augmentation de K dans étude cinétique qui utilisée catalyseur zinc.

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

I.2.2.Synthèse d'ester (benzoate de phényl) :

a. Mode opératoire :

Dans un ballon de 250 ml, nous introduisons 0.1 mol de phénol et 0.3 mol d'acide benzoïque dans 50ml d'eau et on ajoute de H_2SO_4 .

La température est réglée à 100 °C et on laisse le montage à reflux avec agitation pendant 4h, après essorage et purifieait l'ester l'ester forme à donné un rendement faible de 8.72 %.

b.Réaction d'ester (benzoate de phényl) :

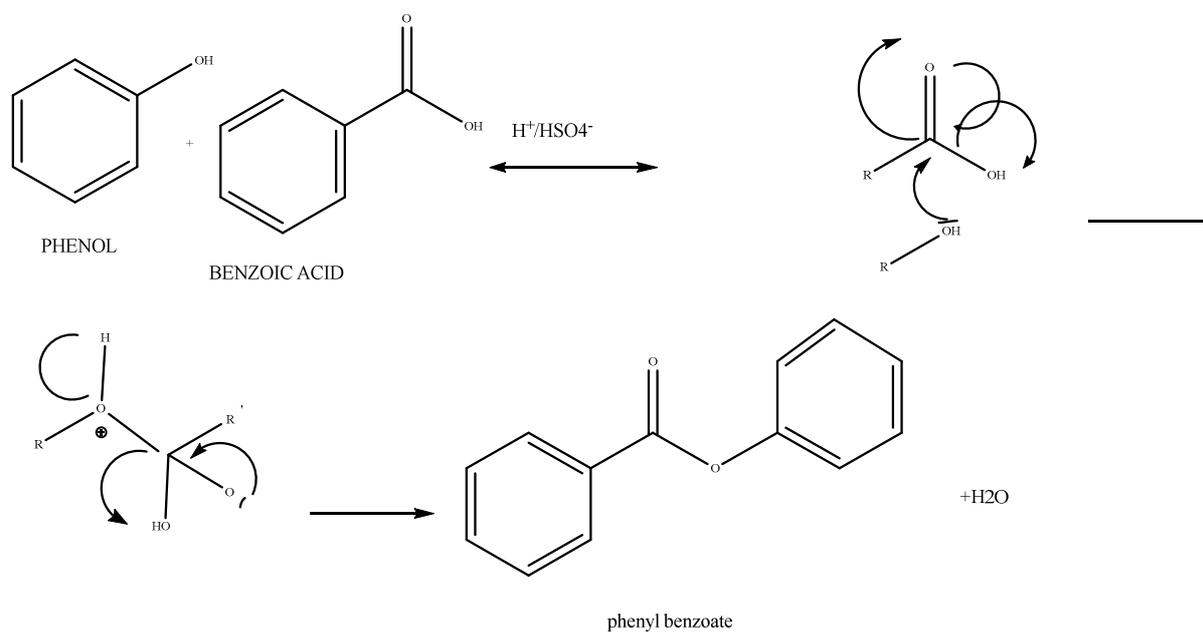


Figure. I.18 : mécanisme réactionnel de la synthèse du benzoate de phényl.

Rendement de cette réaction :

$$R=8.72\%$$

I.2.3. Caractéristique de benzoate de phényl :

a. Par spectroscopie IR:

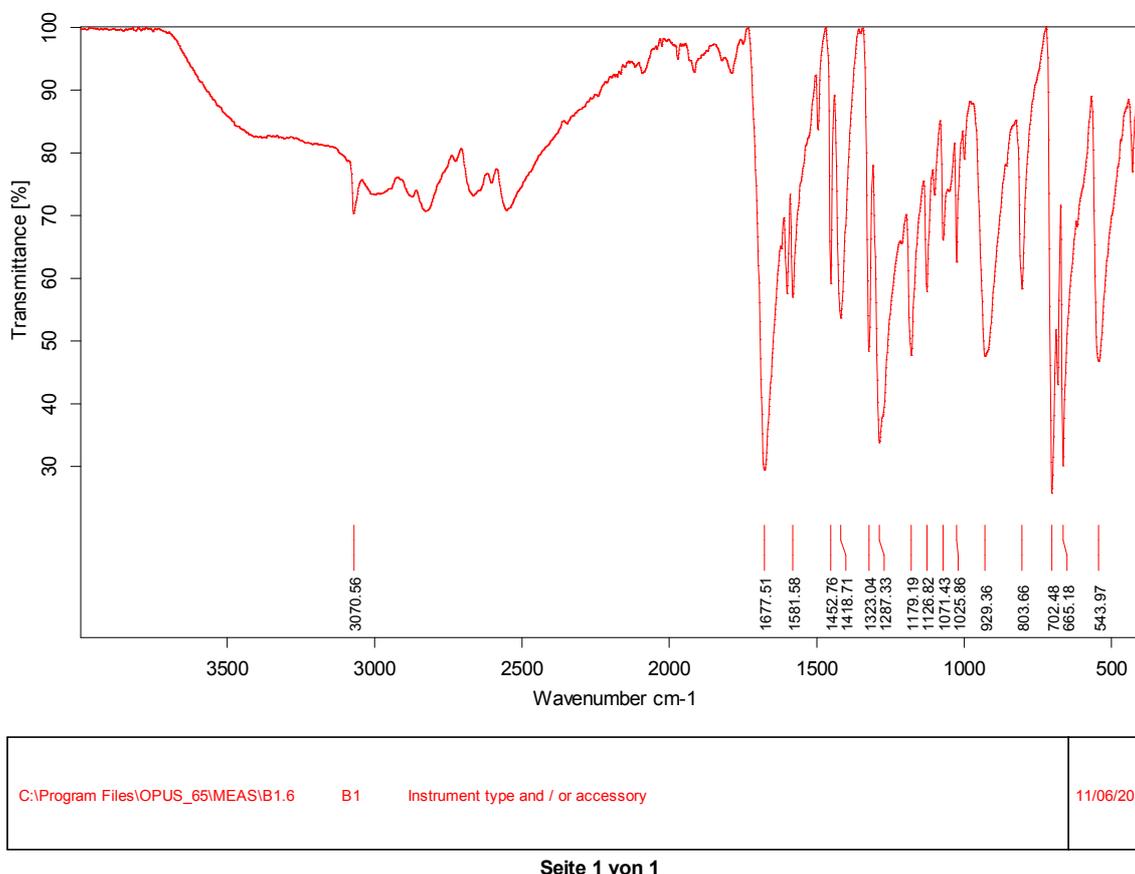


Figure .19 : Spectre IR de benzoate de phényl.

Spectre IR dans la figure montre des bandes d'absorption caractéristiques de benzoate de phényl, et leurs attributions sont représentées dans le tableau I.14.

Tableau I.14 : différentes bandes d'absorption IR de benzoate de phényl et leurs attributions.

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3070.56	Diminution de vibration d'élongation de la liaison O-H de l'eau.
1677.51	Vibration de la liaison (-C=O) de l'ester (fine).
1581.58	Vibration d'élongation de la liaison (-C=C).
1452.76-1418.71	Vibration du groupement (-CH).
1323.04-1287.33	Vibration d'élongation de la liaison (C-O) de l'ester

b. interprétation :

- La bande faible vers 3070.56 cm^{-1} qui correspond à ν_{OH} de l'eau.
- La présence de la d'absorption vers 1677.51 cm^{-1} qui correspond la vibration de la liaison ($-\text{C}=\text{O}$) d'ester.
- La présence de la bande d'asbosorption vers 1581.58 cm^{-1} qui correspond à la présence ($-\text{C}=\text{C}$) aromatique.
- La position de la bande d'asbosorption vers $1323.04\text{-}1287.33\text{cm}^{-1}$ qui correspond la vibration de la liaison C-O de l'ester.

I.2.3.Synthèse d'ester :

C.En présence de l'argile activé- H^+ :

a. Mode opératoire :

Dans un ballon de 100 ml ; nous mettons 0.3mol acide benzoïque dans 50 ml d'eau chaud, 9.4 g phénol et 10 % de l'argile - H^+ .

On introduire montage chauffage à reflux à $T^\circ 100^\circ \text{C}$ pendant 6 h.

b.Réaction d'ester (benzoate de phényl) :

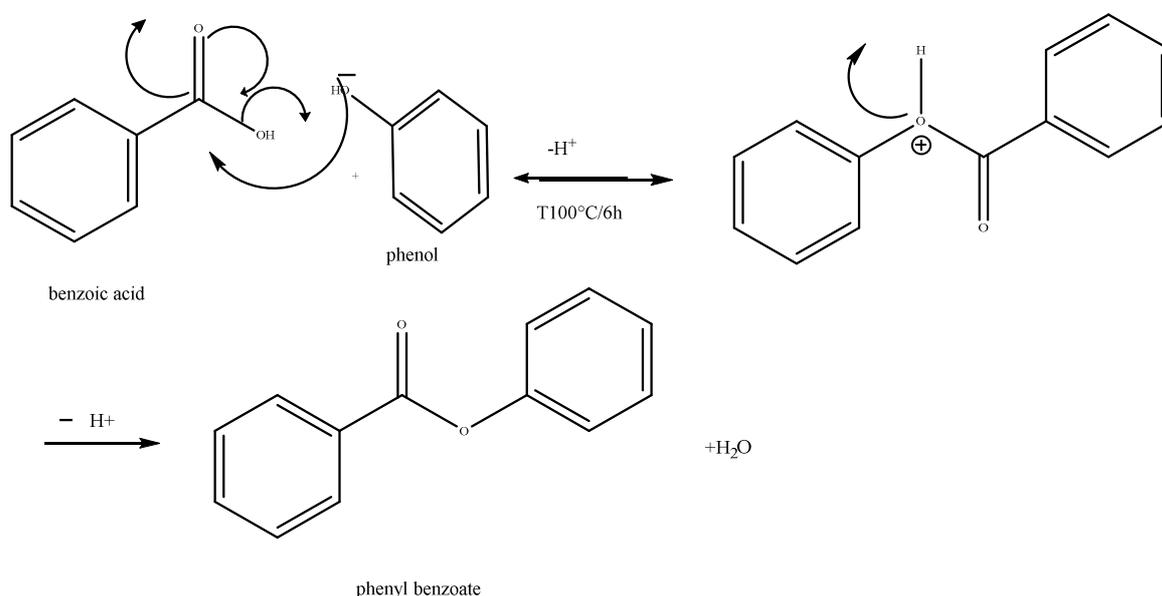


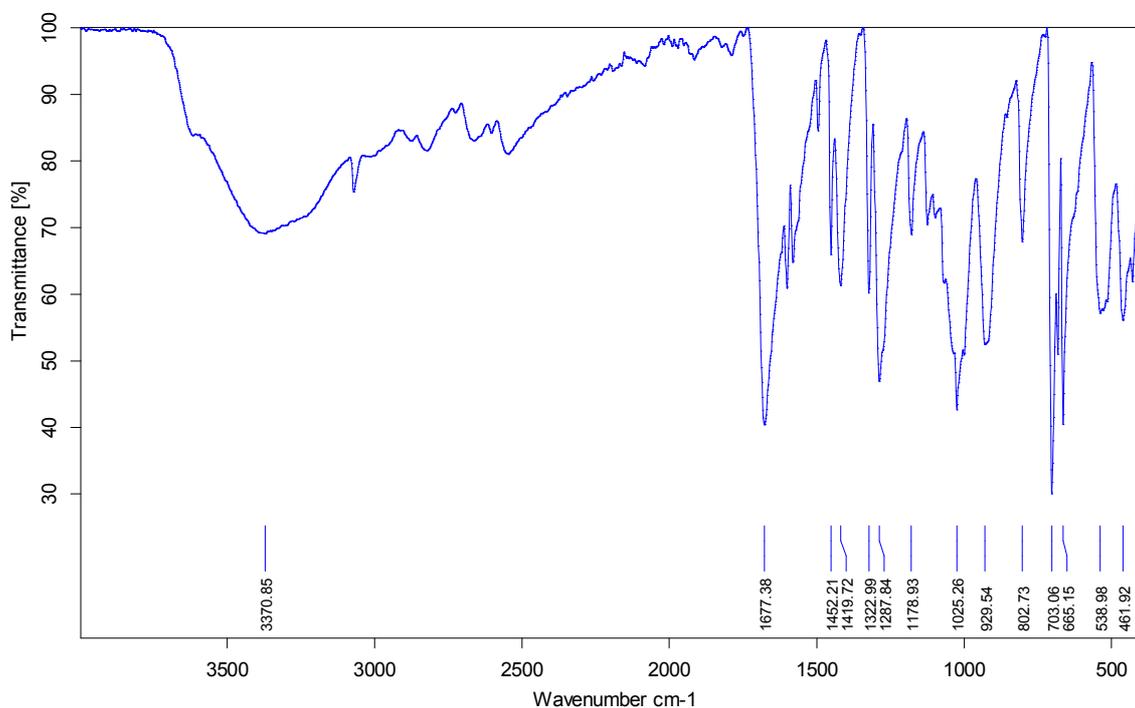
Figure. I.20 : mécanisme réactionnel de la synthèse du benzoate de phényl.

Rendement de cette réaction :

$$R=1.5/13.3*100=11.28\%$$

I.2.3. Caractérisation de benzoate de phényl :

a. Par spectroscopie IR:



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\B3.2	B3	Instrument type and / or accessory	11/06/2018
------------------------------------	----	------------------------------------	------------

Seite 1 von 1

Figure. I.21: Spectre IR de benzoate de phényl.

Le spectre IR dans la figure des bandes d'absorptions caractéristiques du benzoate de phényl, et leurs attributions sont représentées dans le tableau I.15.

Tableau I.15: différentes bandes d'absorption IR de benzoate de phényl et leurs attributions

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3370.85	Diminution de vibration d'élongation de liaison (-OH) de l'eau
1677.38 (fine)	Vibration d'élongation de la liaison (-C=O) d'ester.
1178.93	Vibration d'élongation de la liaison (-C-O) d'ester.

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

b. Interprétation :

- La bande large vers 3370.85 cm^{-1} qui correspond à ν_{OH} elle est attribuable à la présence de l'eau.
- La position de la bande fine d'absorption vers 1677.38 cm^{-1} qui correspond à la présence (C=O) d'ester.
- La présence de la liaison vers 1178.93 cm^{-1} (-CO) de l'ester.

I.1. Cinnamoate de phényle :

A. En présence de la poudre de zinc :

I.1.1. Etude cinétique :

Tableau I.16. : Résultats d'étude cinétique d'ester.

N°tube	Temps (min)	V_{eq}	X_f ($a-X_{\text{max}}$)	X	$C \cdot V_{\text{eq}}$	V_{eq} réel
1	15	0.4	0.019	0.025	0.025	2.5
2	50	0.3	0.010	0.016	0.016	1.6
3	65	0.3	0.010	0.016	0.016	1.6
4	80	0.6	0.007	0.013	0.013	1.3
5	90	0.3	0.010	0.016	0.016	1.6
6	110	0.4	0.009	0.015	0.015	1.5
7	120	0.4	0.009	0.015	0.015	1.5
8	130	0.3	0.010	0.016	0.016	1.6
9	140	0.4	0.009	0.015	0.015	1.5
10	150	0.2	0.011	0.017	0.017	1.7
11	165	0.3	0.010	0.016	0.016	1.6
12	180	0.3	0.010	0.016	0.016	1.6
13	190	0.5	0.008	0.014	0.014	1.4
14	195	0.7	0.006	0.012	0.012	1.2
15	200	0.3	0.010	0.016	0.016	1.6
16	205	0.3	0.010	0.016	0.016	1.6

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

a. Cinétique de la réaction d'estérification :

Dressons le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminons l'avancement final x .
Comparons ces valeurs et déterminons le temps.

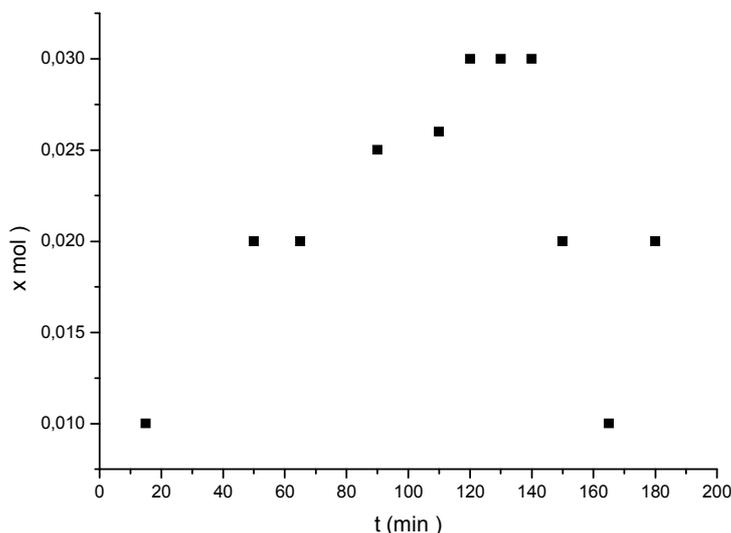


Figure. I.22. : Courbe de la quantité formée de cinnamoate de phényl en présence de la poudre de zinc au cours du temps

Rendement de cette l'étude :

$$R=38.72\%$$

Constante de Vitesse :

$$K = 2.33$$

I.1.2.Synthèse d'ester :

a. Mode opératoire :

Dans un ballon mono col de 100 ml, que même mode opératoire il précédent nous (Cinnamoate de phényl) utilisons 4.45 g de l'acide cinnamique dans 30ml d'éthanol, 0.94g de phénol et on ajoute de la poudre de zinc et nous prendront montage à reflux pendant 4 h30 min à $T^{\circ} 100^{\circ}C$

b. Réaction de cette d'ester :

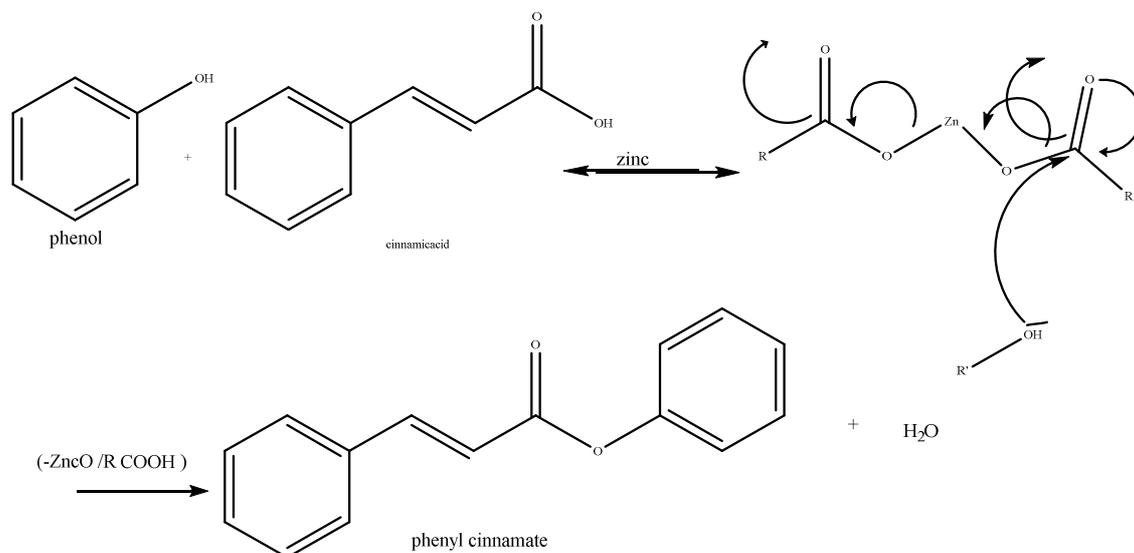
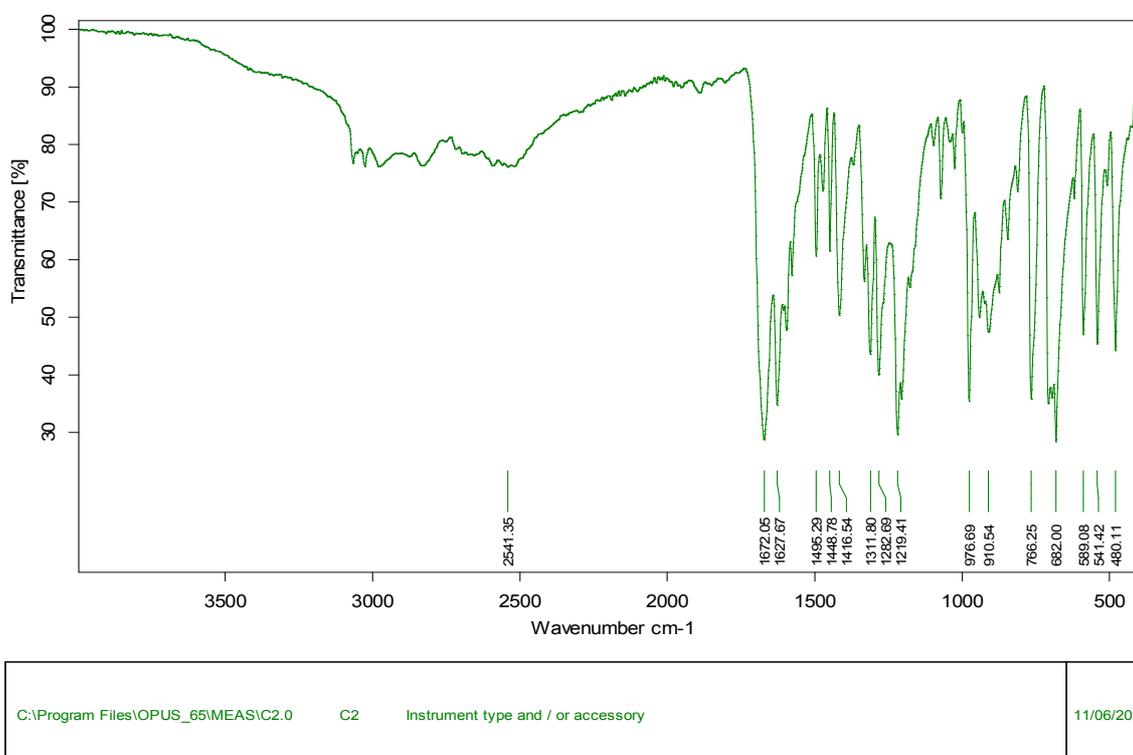


Figure . I.23 : Mécanisme réactionnel de la synthèse cinnamoate de phényl.

I.3.3. Caractérisation de cinnamoate de phényl :

a. Par spectroscopie IR :



Seite 1 von 1

Figure. I.24 : Spectre IR de cinnamoate de phényl.

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

Le spectre IR dans la figure des bandes d'absorptions caractéristiques du cinnamoate de phényl, et leurs attributions sont représentées dans le tableau I.17.

Tableau I.17 : différentes bandes d'absorption IR de cinnamoate de phényl et leurs attributions.

Bandes d'absorption (cm^{-1})	Attributions
2541.35	Disparition de vibration d'élongation du groupement (-OH) de l'eau.
1672.05-1627.67	Vibration de la liaison (-C=O) de l'ester.
1280.69-1219.1	Vibration de la liaison (-C=O) d'ester
976.69	Vibration d'élongation (-C-C-) simple.

b. Interprétation :

- La bande vers 2541.35 cm^{-1} qui correspond à la fonction ν_{OH} elle est attribuable à la présence de l'eau.
- La position de la bande entre $1672.05-1627.67 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la présence (-C=O) de l'ester.
- La présence de la bande d'absorption entre $1280.69-1219.10 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond la vibration de la liaison (-C=O) d'ester.
- La présence de la bande d'absorption vers 1287.42 cm^{-1} qui correspond la fonction (-C=O) de l'ester .
- La position de la bande vers 976.69 cm^{-1} qui correspond la liaison (-C-C) simple

I.3.3. Etude cinétique :

B. En présence H_2SO_4 :

Tableau I.18 Résultats de étude cinétique de lester.

N°tube	Temps (min)	V_{eq}	X_f ($a-x_{\text{max}}$)	X	$C \cdot V_{\text{eq}}$	V_{eq}
	15	0.5	0.018	0.024	0.024	2.4
2	50	1	0.013	0.019	0.019	1.9

3	65	0.3	0.020	0.026	0.026	2.6
4	80	0.4	0.019	0.025	0.025	2.5
5	90	0.4	0.019	0.025	0.025	2.5
6	110	0.2	0.021	0.027	0.027	2.7
7	120	0.3	0.020	0.026	0.026	2.6
8	130	0.2	0.021	0.027	0.027	2.7
9	140	0.3	0.020	0.026	0.026	2.6
10	150	0.4	0.019	0.025	0.025	2.5
11	165	0.3	0.020	0.026	0.026	2.6
12	180	0.5	0.018	0.024	0.024	2.4
13	190	0.3	0.020	0.026	0.026	2.6
14	195	0.3	0.274	0.026	0.026	2.6
15	200	0.3	0.274	0.026	0.026	2.6

b. Cinétique de la réaction d'estérification :

Dressons le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminons l'avancement final x .
Comparons ces valeurs et déterminons.

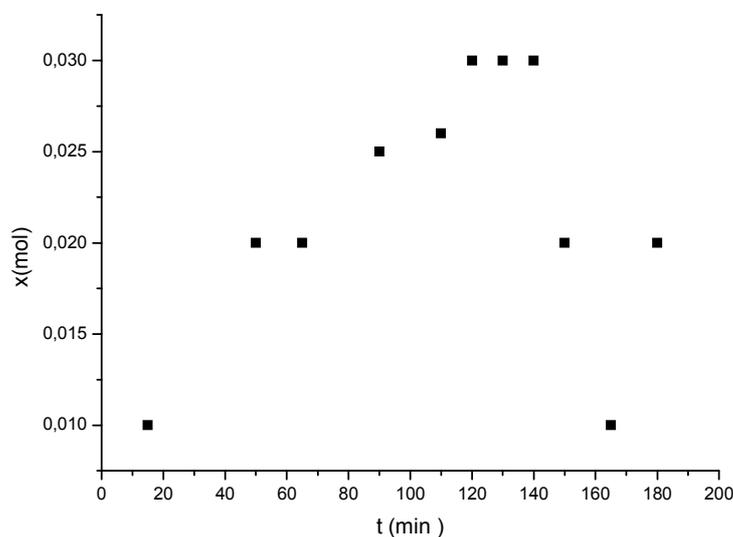


Figure. I.25: Courbe de la quantité formée de cinnamate de phényl en présence de l'acide sulfurique au cours du temps.

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

Rendement de cette d'étude :

$$R=18.66\%$$

Constante de vitesse :

$$K=2.33$$

Tableau I.19 : Comparaisent par le catalyseur

	Zinc	H2SO4
R%	38.72%	18.66%
K	2.33	2.33

On remarque augmentation de rendement dans étude de cinétique qui utilisée catalyseur zinc et on observe même valeur de K dans deux réactions.

I.3.2.Synthèse d'ester (cinnamoate de phényl):

a. Mode opératoire :

Dans un ballon bicol 250 ml, que même mode opératoire, il précédent nous utilisons 0.3 mol de acide cinnamique dans 30 ml d'éthanol, 0.1 mol de phénol et quelque goutte de H₂SO₄, on poudre montage à reflux pendant 3h 30 min.

b.Réaction d'ester (cinnamoate de phényl) :

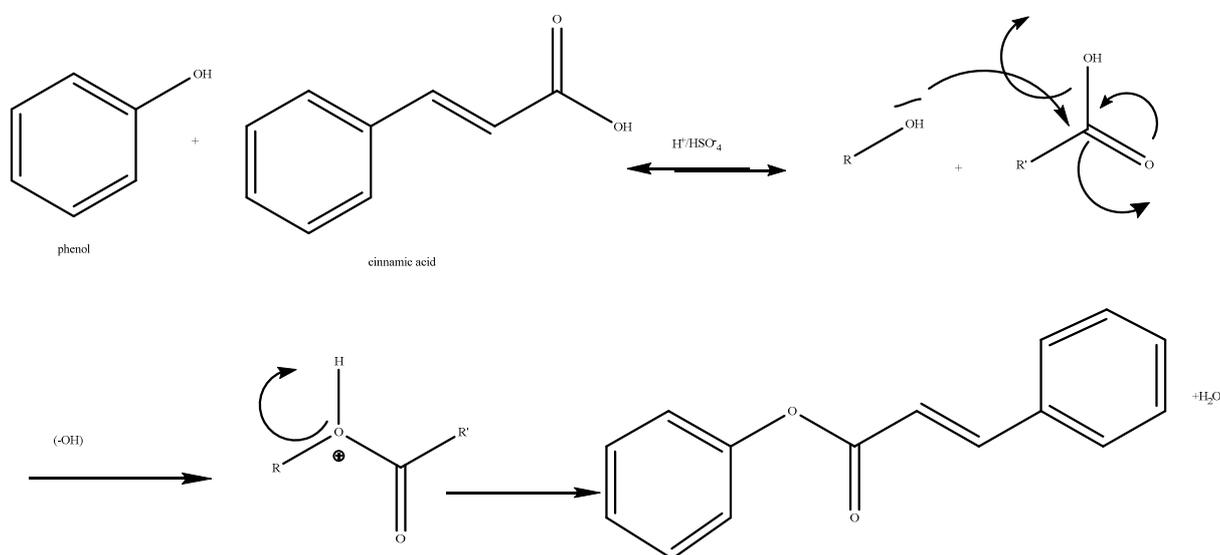


Figure. I.26 : Mécanisme réactionnel de la synthèse cinnamoate de phényl.

Rendement de cette réaction :

$$R=16.34\%$$

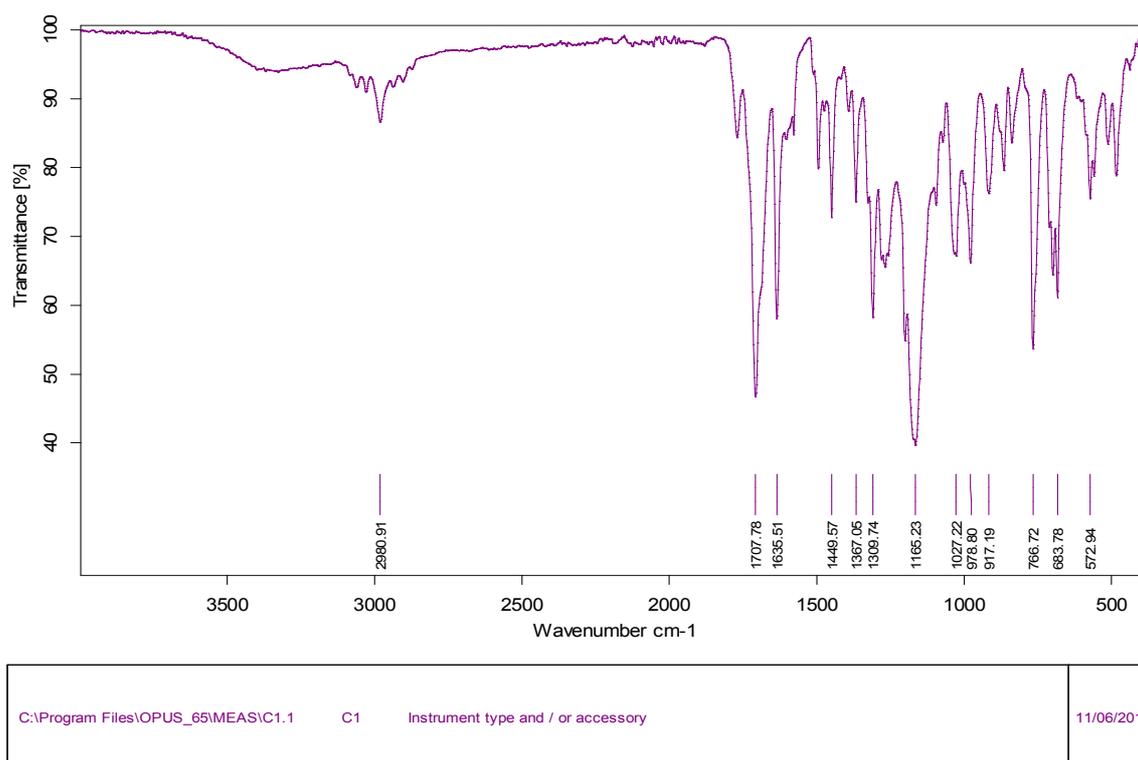
C. Test de solubilité de l'ester :

Tableau I.20. : Tests de solubilité d'acide cinnamique et cinnamate de phényl.

solvants	Acétate d'éthyle	ETOH	Acétone	Eau distillé	CHCl ₃	DMS	Etre de phénol
Acide cinnamique	Soluble	Soluble	Soluble	insoluble	Soluble	Soluble	Insoluble
Ester	Insoluble	Soluble	Insoluble	insoluble	Soluble	Soluble	Insoluble

I.3.3. Caractérisation de cinnamate de phényl :

a. Par spectroscopie IR :



Seite 1 von 1

Figure. I.27 : Spectre IR de cinnamate de résine.

Le spectre IR dans la figure des bandes d'absorptions caractéristiques du cinnamate de phényl, et leurs attributions sont représentées dans le tableau. I.21.

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

Tableau. I.21 : différentes bandes d'absorption IR de cinnamoate de phényl et leurs attributions.

Bandes d'absorption	Attributions
2980.91	Diminution de vibration d'élongation du groupement (-OH) de l'ester.
1707.98 (fine)	Vibration de la liaison (-C=O) d'ester.
1636.51	Vibration de la liaison (-C=C-) double
1449.57	Vibration d'élongation (-C-C-) simple.
1165.23	Vibration d'élongation (C-O) d'ester.
683.73	Vibration d'élongation (-CH)

b. interprétation :

- La bande large vers 2980.91 cm^{-1} qui correspond à ν_{OH} elle est attribuable à la présence de l'eau.
- La position de la bande vers 1707.98 cm^{-1} qui correspond à la présence (-C=O) d'ester.
- La présence de la bande d'absorption vers 1636.51 cm^{-1} qui correspond la vibration de la liaison (-C=C-) double.
- La présence de la bande d'absorption vers 1449.57 cm^{-1} qui correspond la fonction (-C-C-) simple.
- La position de la bande vers 1165.23 cm^{-1} qui correspond la fonction (C-O) de l'eau.

C.En présence l'argile activé - H^+ :

a. Mode opératoire :

Dans un ballon bicol 250 ml, que même mode opératoire, il précédent nous utilisons 0.3 mol acide cinnamique dans 30 ml d'éthanol, 0.1mol phénol et 7% de l'argile.

La température est réglée à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ et on laisse le montage à reflux avec agitation Pendant 6h.

b. Réaction d'ester (cinnamoate de phénol) :

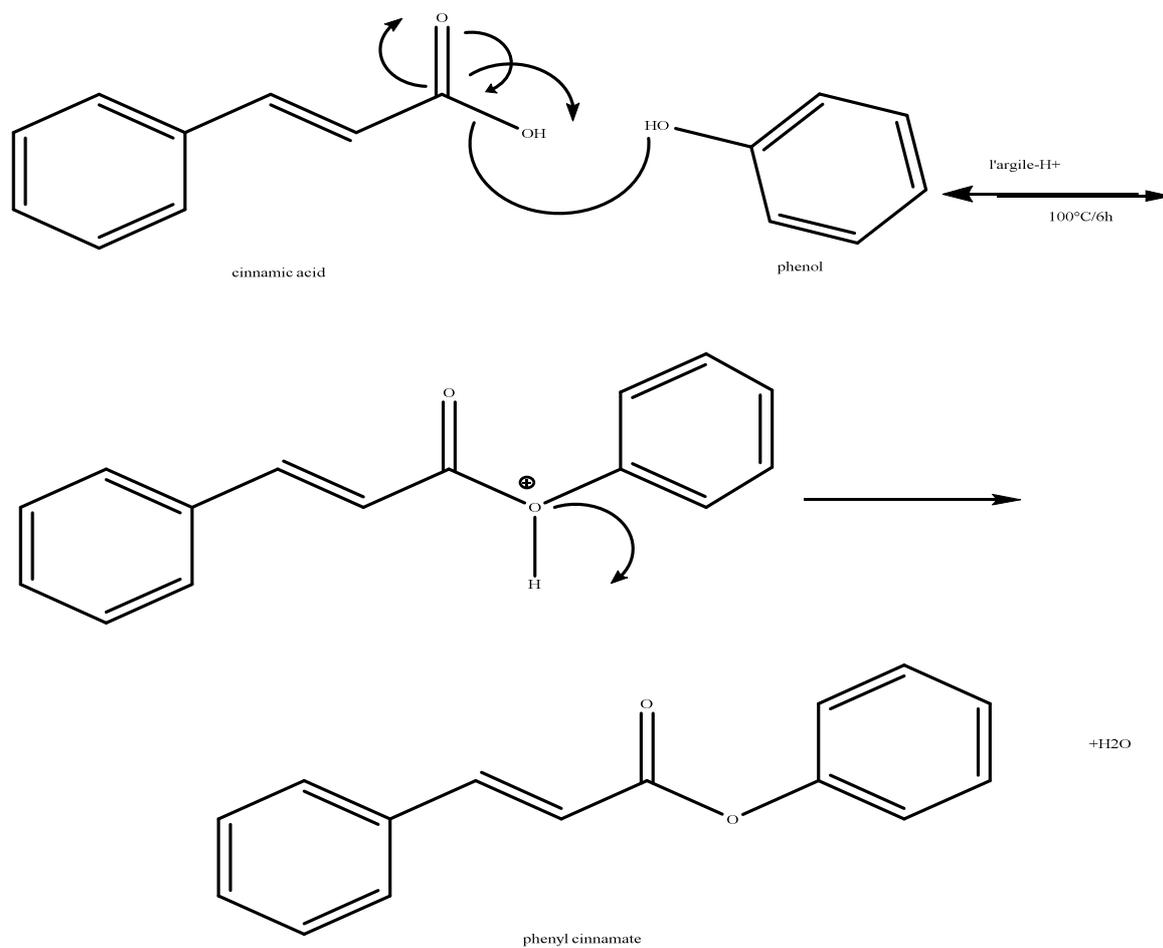


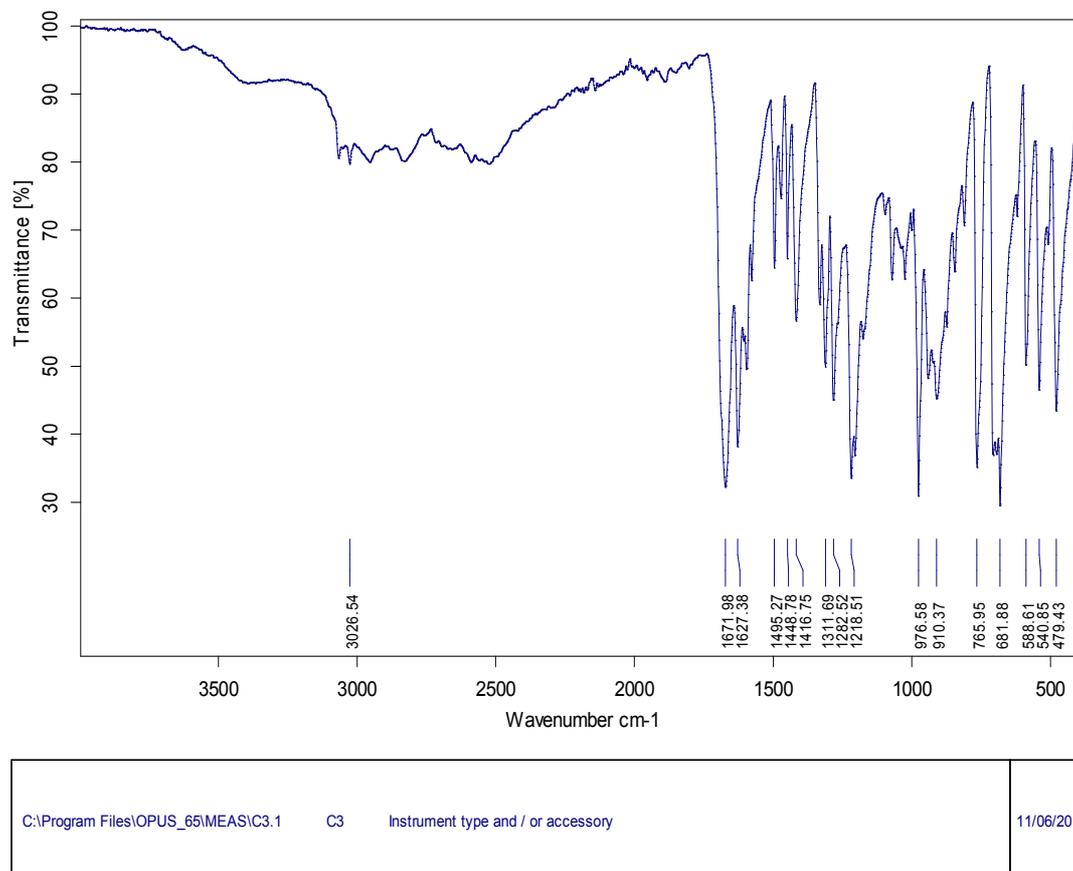
Figure I.28 : Mécanisme réactionnel de la synthèse de cinnamoate de phényl.

Rendement de cette réaction :

R=12.28%

I.1.3. Caractérisation IR de cinnamoate de phényl :

a. Par spectroscopie IR :



Seite 1 von 1

Figure I.28 : Mécanisme réactionnel de la synthèse de cinnamoate de phényl.

Le spectre IR dans la figure des bandes d'absorptions caractéristiques du cinnamoate de phényl, et leurs attributions sont représentées dans le tableau I.22.

Tableau I.22 : différentes bandes d'absorption IR de cinnamoate de phényl et leurs attributions.

Bandes d'absorption	Attributions
3026.54	Disparition de vibration d'élongation du groupement (-OH) de l'eau.
1671.98-127.38 (fine)	Vibration de la liaison (-C=O) d'ester.
1495.27-1418.78	Vibration de la liaison (-C-C-) simple.

Chapitre I: Synthèse et caractérisation des ester à partir des monomères

1282.52-1218.51 681.88	Vibration d'élongation (-C-O) d'ester Vibration d'élongation de la liaison simple.
---------------------------	---

b. interprétation :

- La bande vers 3026.54 cm^{-1} qui correspond à ν_{OH} elle est attribuable à la présence de l'eau.
- La position de la bande entre $1671.98-1627.38 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la présence (-C=O) de l'ester.
- La présence de la bande d'absorption entre $14995.27-1414.88 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond la vibration de la liaison (-C-C-) simple.
- La présence de la bande d'absorption entre $1282.52-1218.1 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond la fonction (-C*O) d'ester.
- La position de la bande vers 681.88 cm^{-1} qui correspond à la présence de la liaison simple.

Chapitre II :

Synthèse et la caractérisation à partir de poly phénolique

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

II. Synthèse la résine phénolique :

La résine est produite à partir de la réaction de condensation du phénol et α D-glucose en utilisant H_2SO_4 comme catalyseur.

a. Mode opératoire :

Dans un ballon triol 250 ml ; nous introduirons 0.20 mol de α D-glucose, 0.39 mol phénol et après ajouter de quelque goutte de H_2SO_4 on laisse l'expérimental jusque apparition de deux phase le mélange réactionnel ester froidi à température ambiante (6h30min).

b. Test de solubilité : le produit de synthèse à montre différentes de solubilités :

Tableau II.1. : Test de solubilité sur la résine.

Solvants	DMSC	Acétone	ETOH	Eau distille
Solubilités	Soluble	Soluble	Soluble	Insoluble

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

b. Réaction de la résine phénolique :

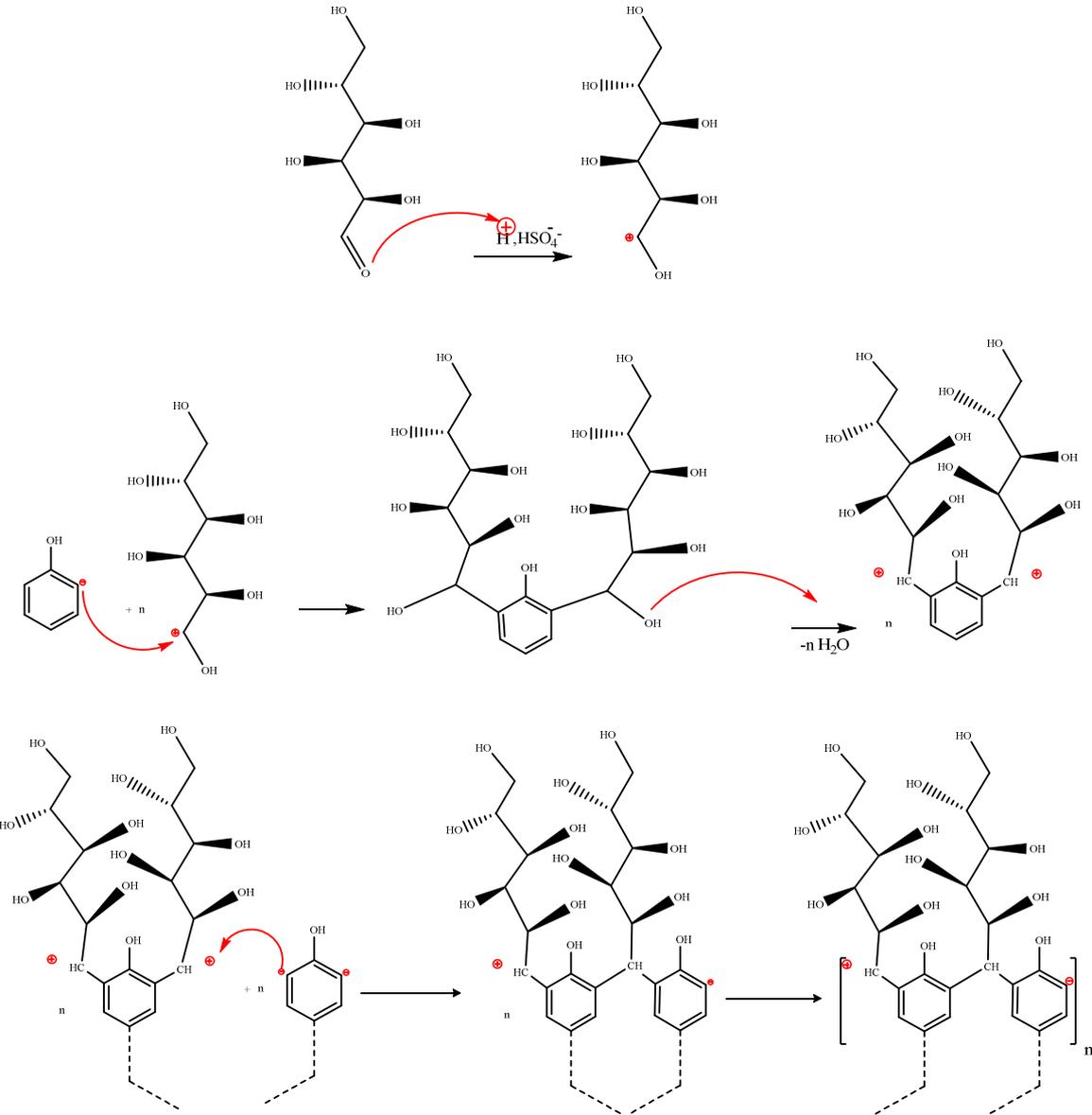


Figure. II.1 : Mécanisme réactionnel de la synthèse de résine phénolique.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

II.1.1. Etude cinétique :

I.1. Synthèse d'ester formé à partir d'acide acétique et le poly (α -D glucose – phénol) :

A. En présence H_2SO_4 .

Tableau II.2. : Résultats de l'étude cinétique de l'ester.

Tubes	Temps	V_{eq}	X_f	x	$C \cdot V_{eq}$	V_{eq} réel
1	15	3	0.099	0.035	0.025	2.5
2	5	3.6	0.103	0.031	0.031	3.1
3	65	3.8	0.101	0.033	0.033	3.3
4	80	4	0.099	0.035	0.035	3.5
5	90	4	0.099	0.035	0.035	3.5
6	110	4	0.099	0.035	0.035	3.5
7	120	3.9	0.100	0.034	0.034	3.4
8	130	3.8	0.101	0.033	0.033	3.3
9	140	3.9	0.100	0.034	0.034	3.4
10	150	3	0.109	0.025	0.025	2.5

b. Cinétique de la réaction d'estérification :

Dressons le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminons l'avancement final x .

Comparons ces valeurs et déterminons le temps.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

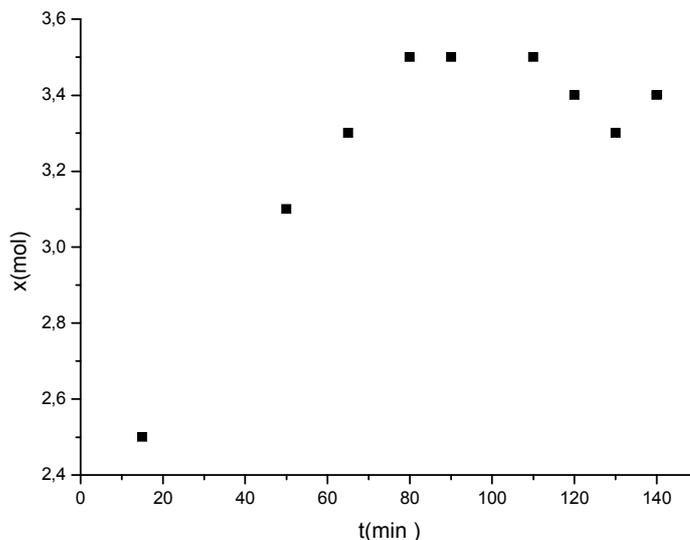


Figure. II.2: Courbe de la quantité formée de l'ester en présence d'acide sulfurique au cours du temps.

Rendement :

$$R=0.09 \%$$

Constante de vitesse :

$$K=2.12$$

II.1.2.Synthèse d'ester formé à partir d'acide acétique et le poly (α -D glucose) :

a. Mode opératoire :

Dans un ballon de 100 ml ; nous mettons 20 ml d'acide acétique, 0.0014 g de poly synthétise et H_2SO_4 comme catalyseur à laisse d'un montage à reflux pendant 3h à température 100°C, le mélange obtenu est purifie, séché, brogé et en fin stocké par à l'air libre l'appliant.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

b. Réaction d'ester formé à partir d'acide acétique et le poly (α -D glucose – phénol) :

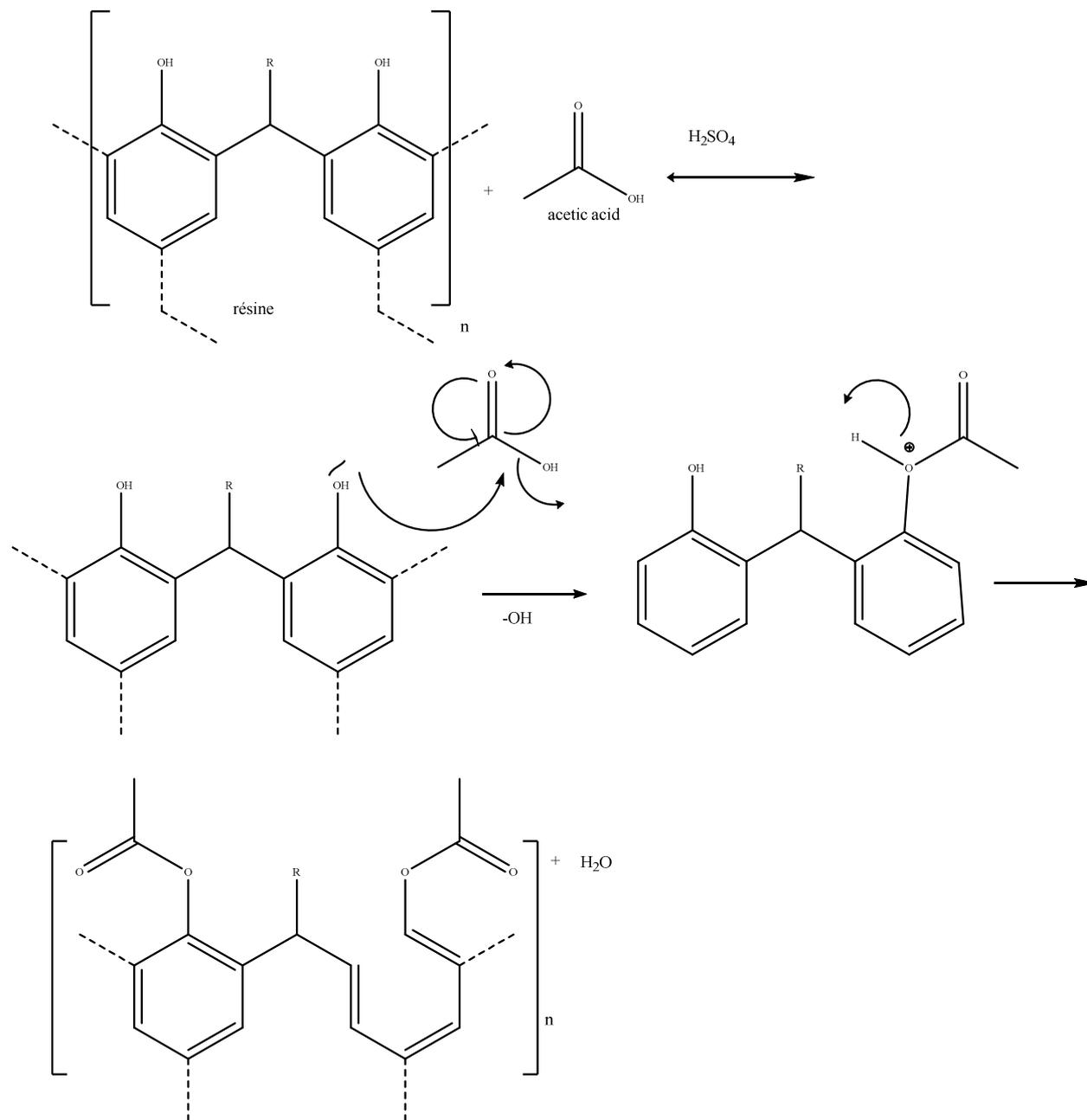
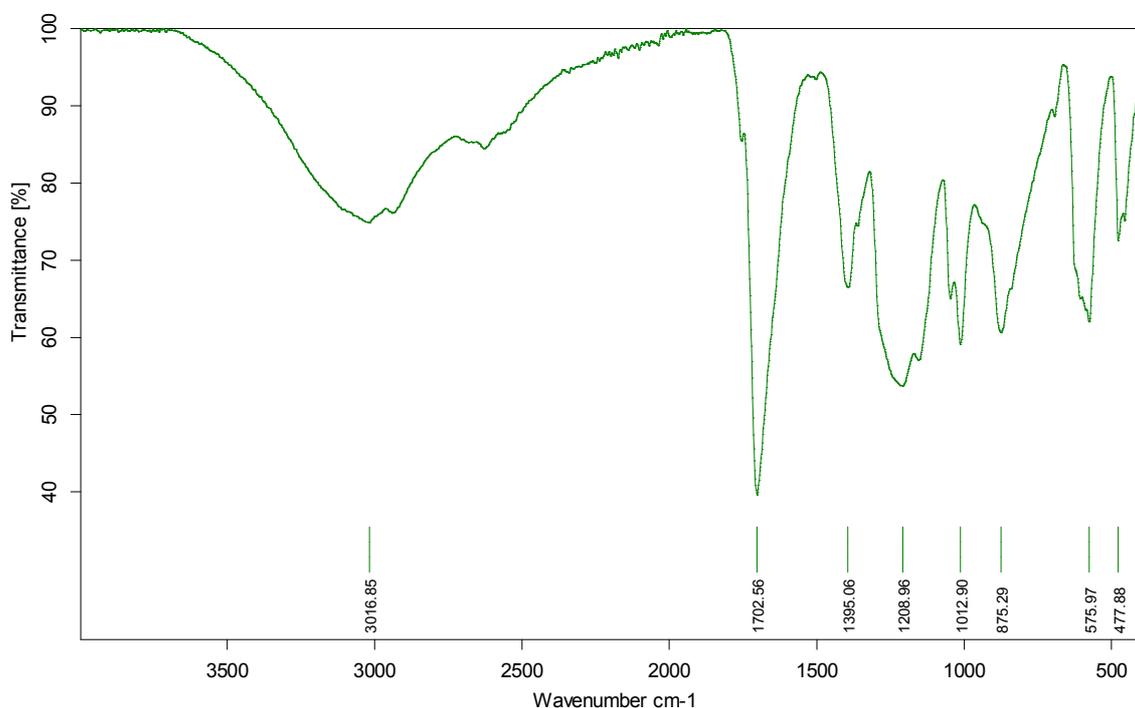


Figure. II.3. Mécanisme réactionnel de la synthèse de l'ester.

II.1.2. Caractérisation de l'acétate de phényl :

a. Par Spectroscopie IR:



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\A4.6	A4	Instrument type and / or accessory	11/06/2018
------------------------------------	----	------------------------------------	------------

Seite 1 von 1

Figure. II.4 : Spectre IR d'ester formé à partir d'acide acétique et le poly (α -D glucose – phénol)

Le spectre IR dans la figure des bandes d'absorptions caractéristiques du l'acétate de résine, et leurs attributions sont représentées dans le tableau II.3

Tableau. II.3 : différentes bandes d'absorption IR et leurs attributions

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3016.85.	Diminution de vibration d'élongation de liaison (-OH) de l'eau.
1702.56	Vibration d'élongation de la liaison (-C=O) d'ester.
1395.06	Vibration d'élongation de la liaison (-O-C) de l'ester.
1208.96	Vibration d'élongation de la liaison (-C-O) d'ester

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

1012.90	Vibration d'élongation de la liaison (-C-C-) simple.
---------	--

a. Interprétation :

- La bande vers 3016.85cm^{-1} qui correspond à ν_{OH} elle est attribuable à la présence de disparition de l'eau.
- La position de la bande d'absorption vers 1702.56 cm^{-1} qui correspond à la présence (-C=O) d'ester.
- bande fine vers 1395.06 cm^{-1} qui correspond à la fonction (-O-C-) de l'ester.
- La présence de la liaison vers 1208.96 cm^{-1} (-CO) de l'ester.
- La présence de la bande d'absorption vers 1012.90 cm^{-1} qui correspond la vibration de la liaison (-C-C-) simple.

II.1.2. Etude cinétique :

B. En présence de la poudre de zinc :

Tableau II.4 : Résultats de l'étude cinétique de l'ester.

Tube	Temps (min)	V_{eq}	X_f ($a-x_{\text{max}}$)	X	$C \cdot V_{\text{eq}}$	V_{eq} réel
1	15	4.2	0.097	0.037	0.037	3.7
2	50	3.3	0.106	0.028	0.028	2.8
3	65	2.8	0.111	0.023	0.023	2.3
4	80	2.5	0.114	0.02	0.02	2
5	90	2.3	0.114	0.02	0.02	2

b. Cinétique de la réaction d'estérification :

Dressons le tableau descriptif de l'évolution du système, Déterminons l'avancement final x .
Comparons ces valeurs et déterminons le temps.

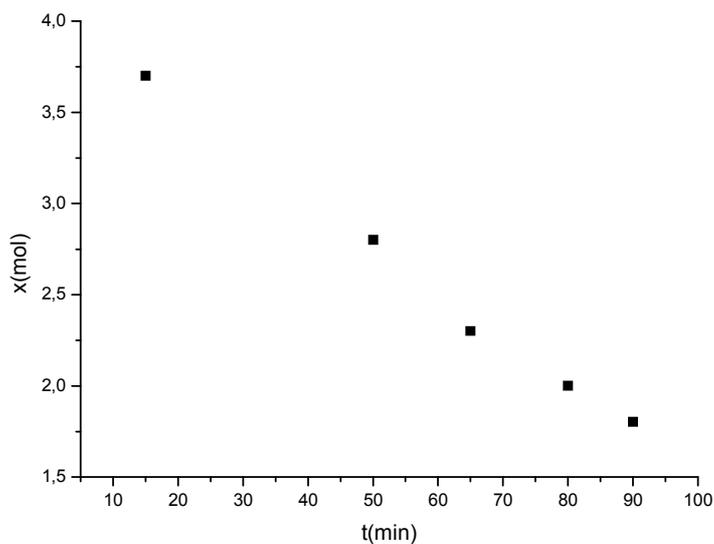


Fig. II.5: Courbe de la quantité formée de l'ester en présence de la poudre de zinc au cours du temps.

II.1.3.Synthèse d'ester formé à partir d'acide acétique et le poly (α -D glucose – phénol) :

a. Mode opératoire :

Dans un ballon ; nous mettons 0.014 g de résine, 20 ml acide acétique et 0.1 g de la poudre de zinc comme catalyseur.

En pendant montage chauffage à reflux pendant 3h à T°100°C.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

b. Réaction d'esters formé à partir d'acide acétique et le poly (α -D glucose – phénol) :

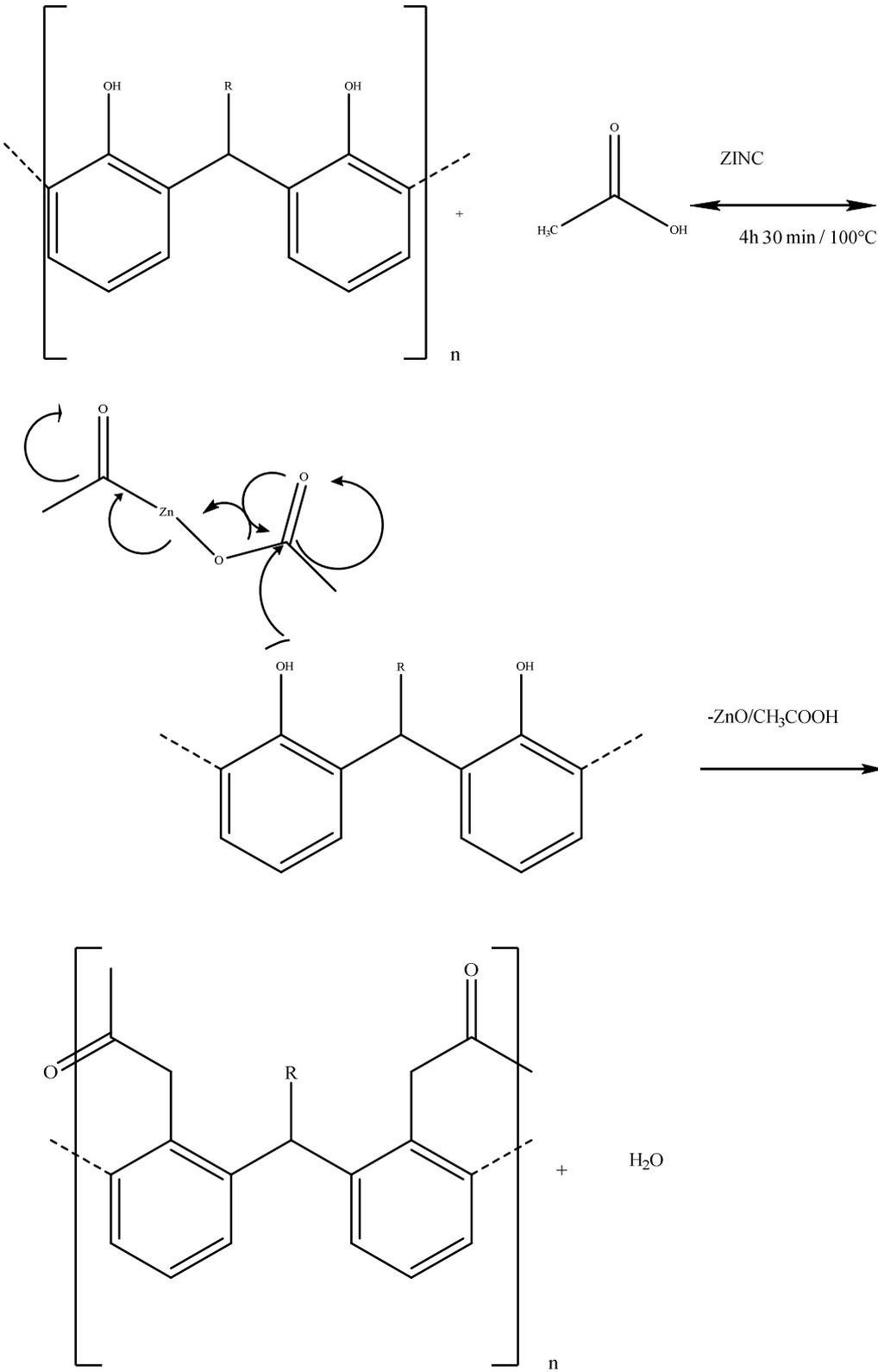
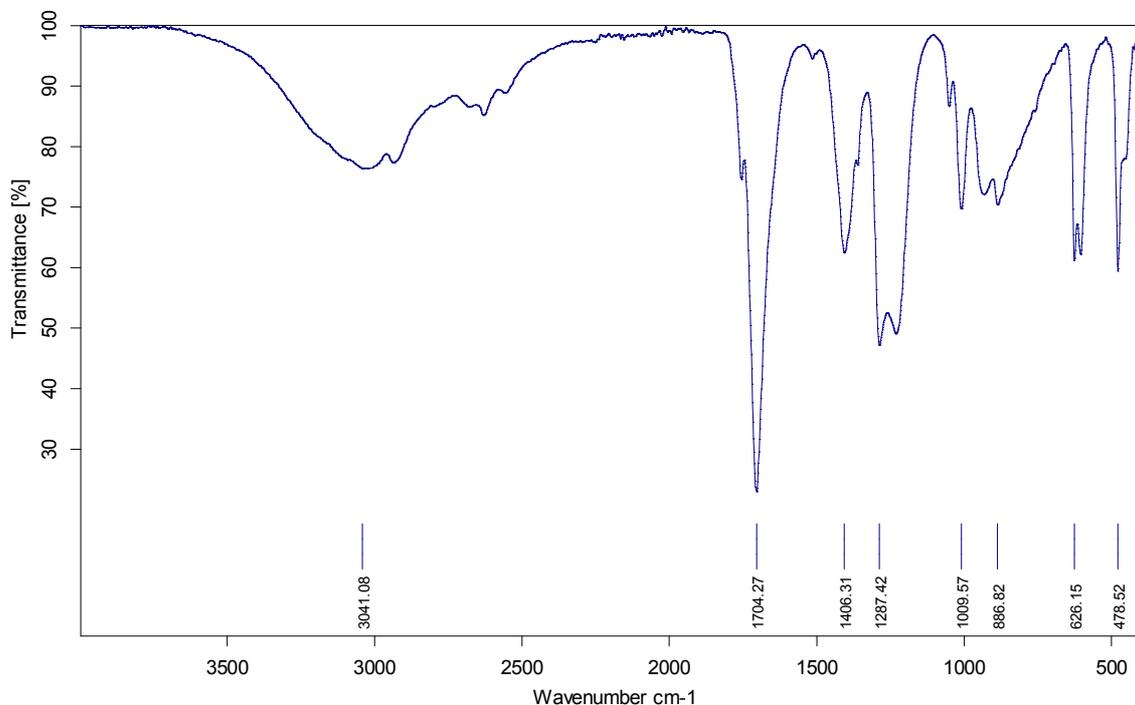


Figure. II.6 : Mécanisme réactionnel de la synthèse de l'ester.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

I.1.3. Caractérisation d'ester formé à partir d'acide acétique et le poly (α -D glucose) :

a. Par spectroscopie IR :



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\A5.6	A5	Instrument type and / or accessory	11/06/2018
------------------------------------	----	------------------------------------	------------

Seite 1 von 1

Figure . II.7: Spectre IR formé à partir d'acide acétique et le poly (α -D glucose – phénol)

Le spectre IR dans la figure des bandes d'absorptions caractéristiques du l'acétate de phényl et leurs attributions sont représentées dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : différentes bandes d'absorption IR et leurs attributions.

Bandes d'absorption	Attributions
3041.08	Diminution de vibration d'élongation du groupement (-OH) de l'eau.
1704(fine)	Vibration de la liaison (-C=O) d'ester.
1406.31	Vibration de la liaison (-C-C-) simple.
1287.42	Vibration d'élongation (-C=O) de l'ester.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

b. Interprétation :

- La bande vers 3041.08 cm^{-1} qui correspond à ν_{OH} elle est attribuable à la présence de l'ester.
- La position de la bande vers 1704 cm^{-1} qui correspond à la présence ($-\text{C}=\text{O}$) d'ester.
- La présence de la bande d'absorption vers 1406.31 cm^{-1} qui correspond la vibration de la liaison ($-\text{C}-\text{C}-$) simple.
- La présence de la bande d'absorption vers 1287.42 cm^{-1} qui correspond la fonction ($-\text{C}=\text{O}$) de l'ester.

I.3. Synthèse d'ester formé à partir d'acide acétique et le poly (α - D glucose phénol):

II.3.1. Etude cinétique :

C. En présence de l'argile activé $-\text{H}^+$:

Tube	Temps (min)	V_{eq}	X_f ($a-m_{\text{ax}}$)	X	$C \cdot V_{\text{eq}}$	$V_{\text{réel}}$
1	15	1	0.004	0.005	0.005	0.5
2	50	2.7	0.021	0.022	0.022	2.2
3	65	2.5	0.020	0.020	0.020	2
4	80	3	0.024	0.025	0.025	2.5
5	90	3.1	0.035	0.036	0.036	3.6
6	110	3.1	0.035	0.036	0.036	3.6
7	120	2	0.015	0.015	0.015	1.5
8	130	2	0.015	0.015	0.015	1.5
9	140	2.2	0.016	0.017	0.017	1.7
10	150	3	0.024	0.025	0.025	2.5
11	165	3	0.024	0.025	0.025	2.5
12	180	1	0.004	0.005	0.005	0.5

b. Cinétique de la réaction d'estérification :

Dressons le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminons l'avancement final x . Comparons ces valeurs et déterminons.

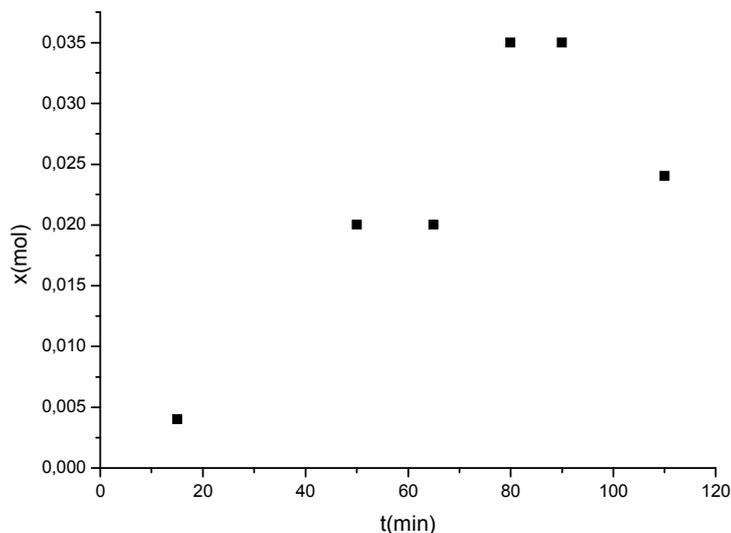


Figure. I.8: Courbe de la quantité formée de l'ester en présence de l'acide sulfurique au cours du temps.

II.1.3.Synthèse d'ester formé à partir d'acide acétique et le poly (α - D glucose – phénol):

C.En présence de l'argile activé – H^+ :

a. Mode opératoire :

Dans un ballon trio col 250ml, que même opératoire il précédent nous utilisons 0.3 mol acide acétique, 0.001 mol résine et ajoutée 7% de l'argile – H^+ à montage chauffage à reflux pendant 3 h à $T=100^{\circ}C$

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

b. Réaction d'ester formé à partir d'acide acétique et le poly (α -D glucose, phénol) :

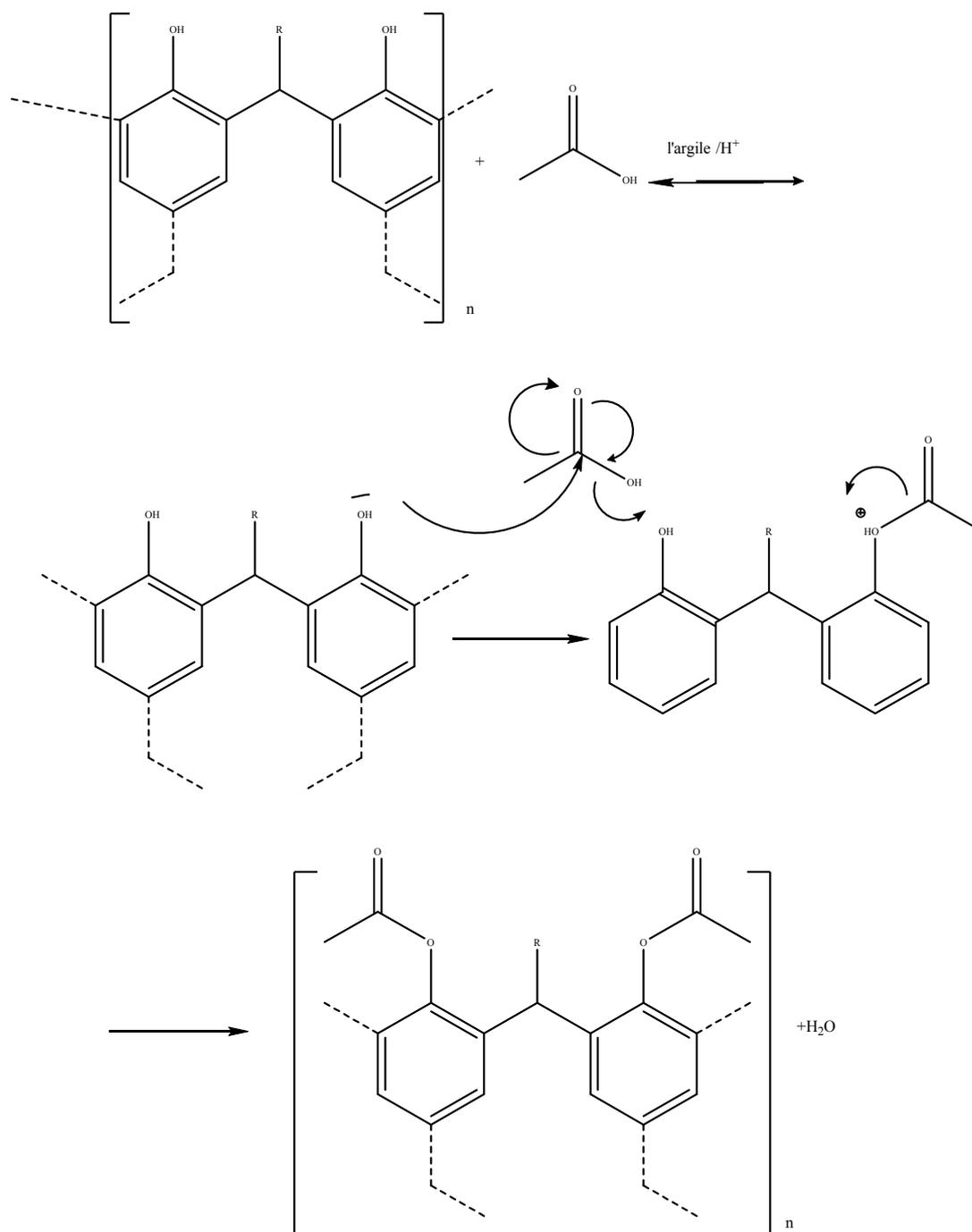


Figure. II.9 : Mécanisme réactionnel de la synthèse de l'ester.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

Rendement :

$$R = 0.9 \%$$

II.1.Synthèse d'ester formé à partir d'acide butanoïque et le poly (α -D glucose – phénol) :

II.1.1.A. En présence de la poudre de zinc :

a. Mode opératoire :

Dans un ballon de bi col 100 ml, nous mettrons 0.3 mol acide butanoïque ,0.78 g de résine et ajoutée poudre de zinc comme catalytique.

En prendre montage à reflux à température 100 °C pendant 4 h.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

b. Réaction d'ester formé à partir d'acide butanoïque et le poly (α - D glucose – phénol):

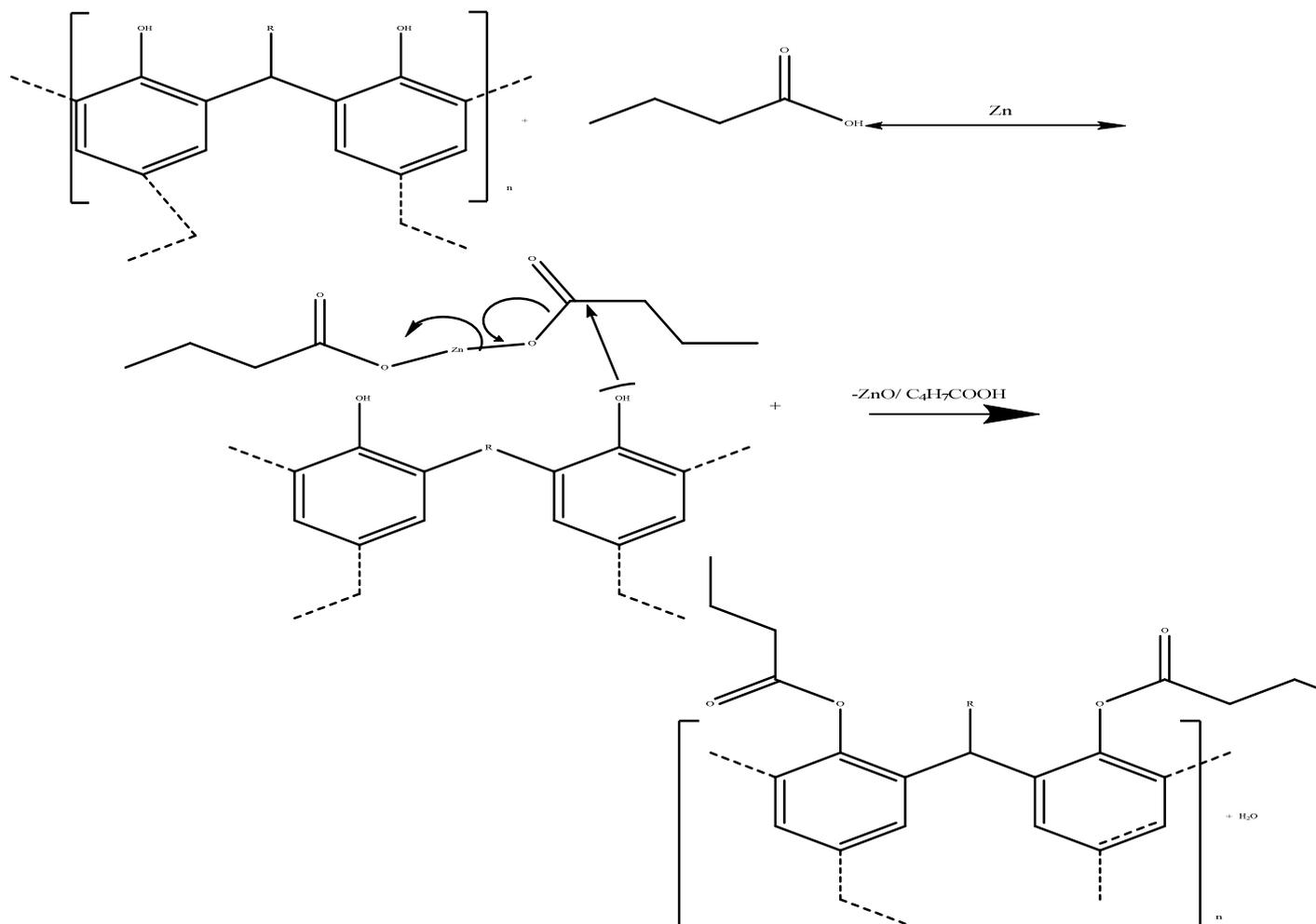


Fig. II .10 : Mécanisme réactionnel de la synthèse de l'ester.

Rendement de cette réaction :

$$R=0.08\%$$

II.1.2 Synthèse d'ester formé à partir d'acide butanoïque et le poly (α - D glucose – phénol):

B.En présence de H₂SO₄ :

a. Mode opératoire :

Dans un ballon, nous rendrons 0.3 mol de acide butanoïque ,0.001 mol de résine et ajoutée acide sulfurique comme catalyseur.

Nous prendrons montage à reflux à température 100°C .

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

b. Réaction de l'ester formé à partir d'acide butanoïque et le poly (α - D glucose – phénol):

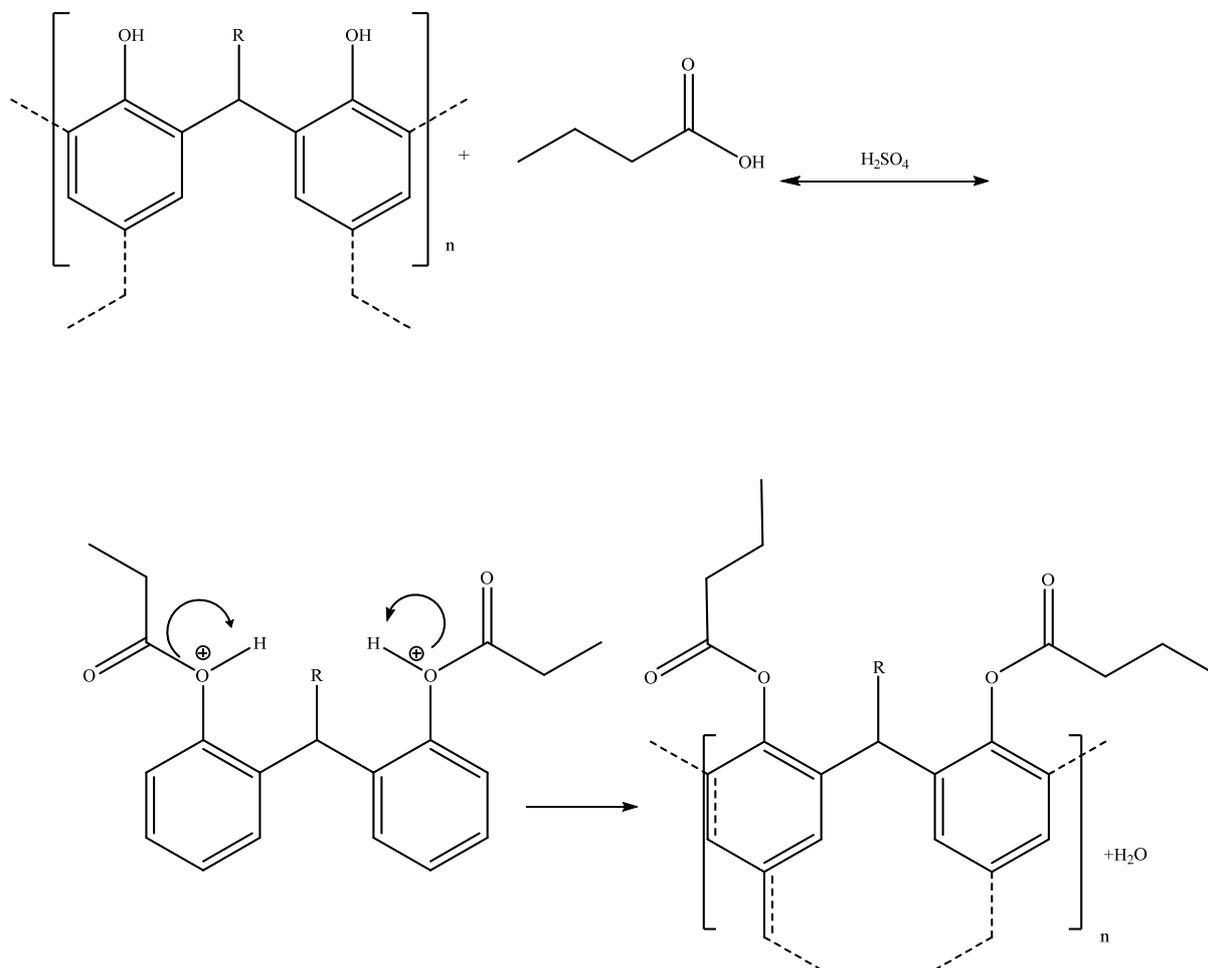


Figure. II.11 : mécanisme réactionnel de la synthèse de l'ester.

Rendement de cette réaction :

$$R = 0.51 \%$$

II.2.3. Synthèse d'ester formé à partir d'acide butanoïque et le poly (α - D glucose – phénol):

C. En présence de l'argile activé $-H^+$:

a. Mode opératoire :

Dans un ballon, que même mode opératoire il précédent nous utilisons on prendra 0.3 mol de acide butyrique 0.001 mol de résine et ajoutée 10% d'argile active- H^+ comme catalyseur.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

On prendra montage à reflux à température 100°C, pendant 3h.

b. Réaction d'ester formé à partir d'acide butanoïque et le poly (α - D glucose – phénol):

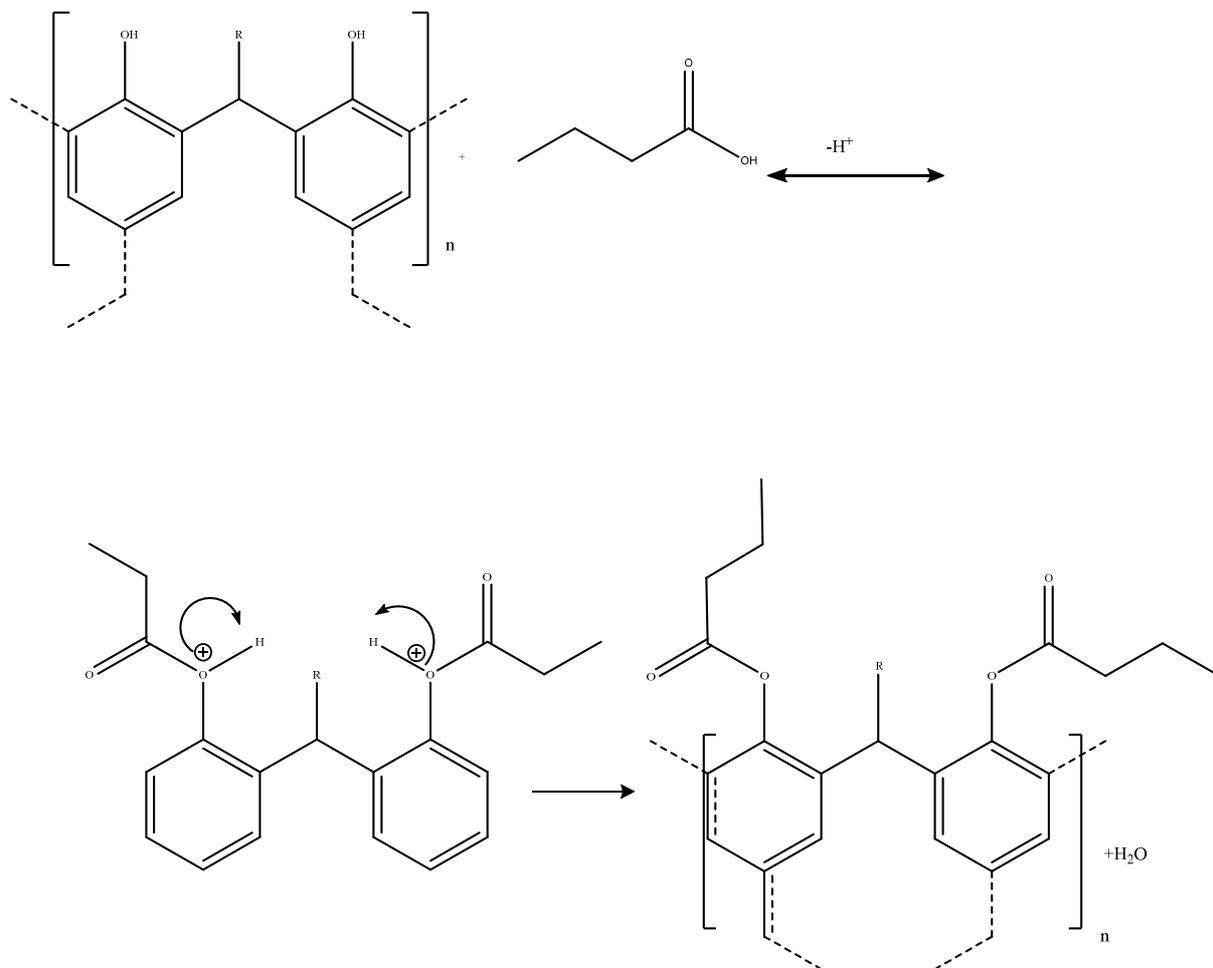


Figure. II.12: Mécanisme réactionnel de la synthèse de l'ester.

Rendement de cette réaction :

R= 2.85%

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

II.1.1. Synthèse d'ester formé à partir d'acide butanoïque et le poly (α - D glucose – phénol):

A. En présence H_2SO_4 :

a. Etude cinétique :

Tableau II.6: Résultats de l'étude cinétique de l'ester.

N°tube	Temps (min)	V_{eq}	X_f ($a-x_{max}$)	X	$C \cdot V_{eq}$	V_{eq} réel
1	15	1	0.106	0.028	0.028	2.8
2	50	0.7	0.112	0.022	0.022	2.2
3	65	0.8	0.113	0.021	0.021	2.1
4	80	0.7	0.112	0.022	0.022	2.2
5	90	0.6	0.111	0.023	0.023	2.3
6	110	0.5	0.110	0.024	0.024	2.4
7	120	0.5	0.110	0.024	0.024	2.4
8	130	0.5	0.110	0.024	0.024	2.4
9	140	0.1	0.106	0.028	0.028	2.8

b. Cinétique de la réaction d'estérification :

Dressons le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminons l'avancement final x.

Comparons ces valeurs et déterminons le temps.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

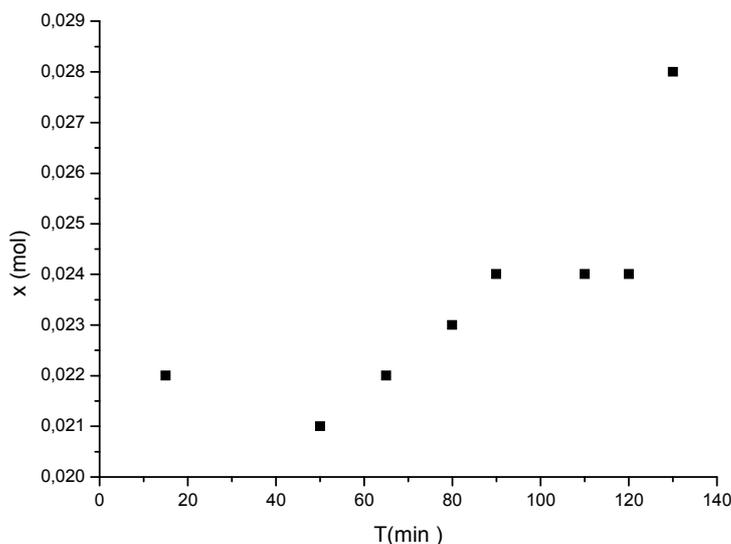


Figure. II.13 : Courbe de la quantité formée de l'ester en présence de l'acide sulfurique au cours du temps.

Rendement de cette réaction :

$$R=17.28\%$$

Constante de vitesse :

$$K=0.18$$

II.1.2.Synthèse d'ester formé à partir d'acide benzoïque et le poly (α - D glucose – phénol):

a. Mode opératoire :

Dans un ballon trio col 250ml, que même mode opératoire il précédent nous renduisons 0.3 mol acide benzoïque, 0.001 mol résine et ajoutée acide sulfurique à montage chauffage à reflux pendant 3 h à température 100°C.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

b. Réaction d'ester formé à partir d'acide benzoïque et le poly (α -D glucose – phénol) :

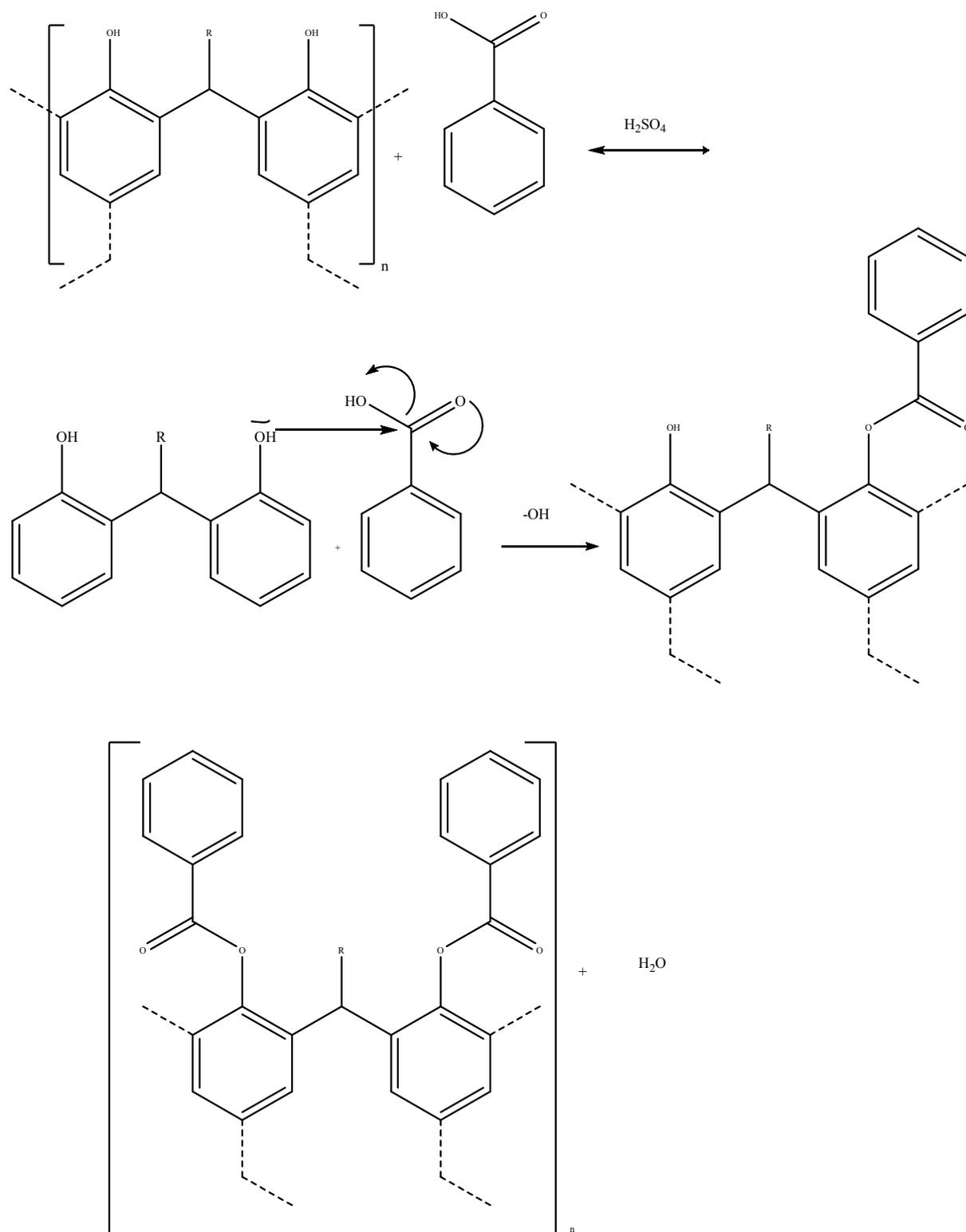
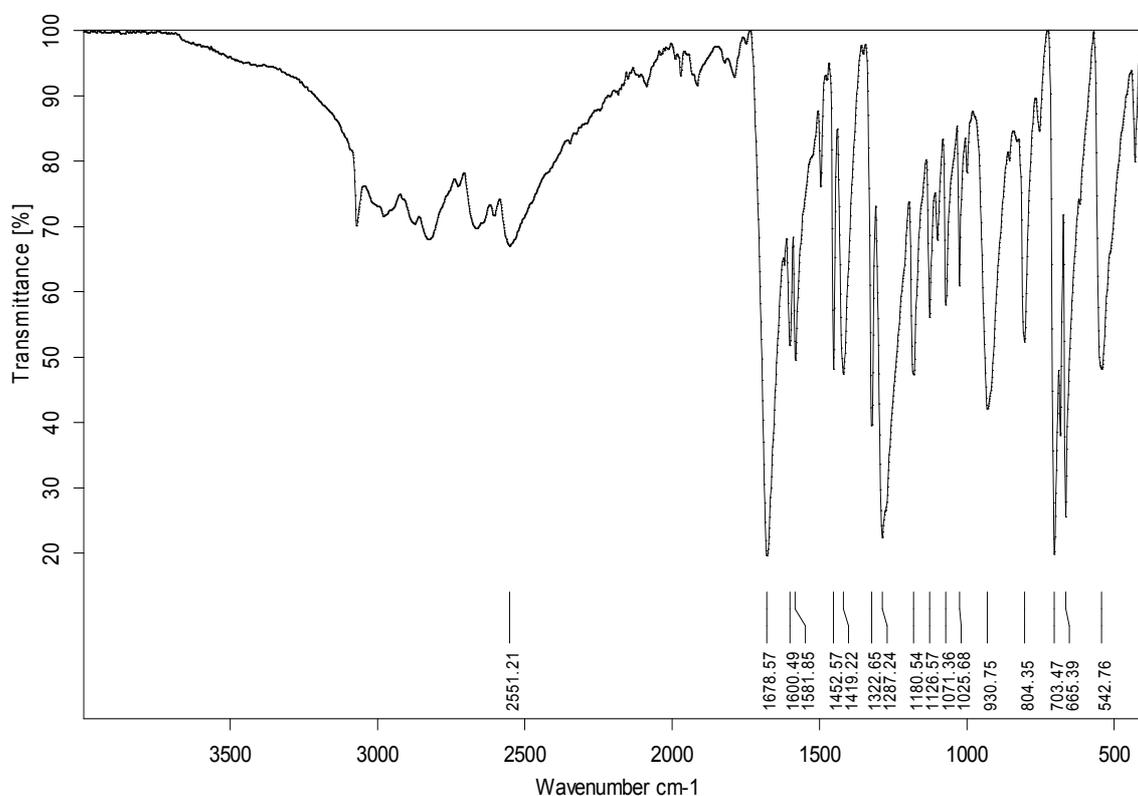


Figure. II.14 : Mécanisme réactionnel de synthèse de l'ester.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

I.1.3. Caractérisation d'ester formé à partir d'acide benzoïque et le poly (α - D glucose – phénol):

a. Par spectroscopie IR :



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\B4.2	B4	Instrument type and / or accessory	11/06/2018
------------------------------------	----	------------------------------------	------------

Seite 1 von 1

Figure .II.15: Spectre d'ester formé à partir d'acide benzoïque et le poly (α - D glucose – phénol)

Le spectre IR dans la figure montre des bandes d'absorption caractéristiques de leurs attributions sont représentation dans tableau II.7.

Tableau II.7 : Différentes bandes d'absorption IR et leur des attributions.

Bandes d'absorption (cm^{-1})	Attributions
2551.21	Disparition de vibration d'élongation de la liaison (OH) de l'ester .
1678.57	Vibration du groupement (-C=O) ester.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

1600.49-1581.85	Vibration de d'élongation de la liaison (-C=O).
1419.22-1452.57	Vibration de déformation de (-CH-) d'alcane.
1287.24-1312.65	Vibration de déformation de la liaison C-O de l'ester.

b. Interprétation :

- La présente de la bande d'absorption vers 2551.21 cm^{-1} qui correspond à ν_{OH} de l'eau.
- La position de la bande d'absorption vers 1678.57 cm^{-1} qui correspond à la présence la fonction (-C=O) d'ester.
- La présence de la bande d'absorption entre 1600.49 cm^{-1} qui correspond à la présence de la liaison (-C=O) de l'ester.

B. En présence de la poudre de zinc :

a. Etude cinétique :

Tableau. II.8 : Résultats de l'étude cinétique de lester.

Tubes	Temps (min)	V_{eq}	X_f	X	$C \cdot V_{\text{eq}}$	$V_{\text{eq}} \text{ réel}$
1	15	1.1	0.002	0.008	0.008	0.8
2	50	0.1	0.012	0.018	0.018	1.8
3	65	0.1	0.012	0.018	0.018	1.8
4	80	0.1	0.012	0.018	0.018	1.8
5	90	1	0.003	0.009	0.009	0.9
6	110	0.5	0.006	0.014	0.014	1.4
7	120	0.1	0.012	0.018	0.018	1.8
8	130	0.4	0.009	0.015	0.015	1.5
9	140	0.2	0.011	0.017	0.017	1.7
10	150	0.4	0.009	0.015	0.015	1.5

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

b. Cinétique de la réaction d'estérification :

Dressons le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminons l'avancement final x . Comparons ces valeurs et déterminons le temps.

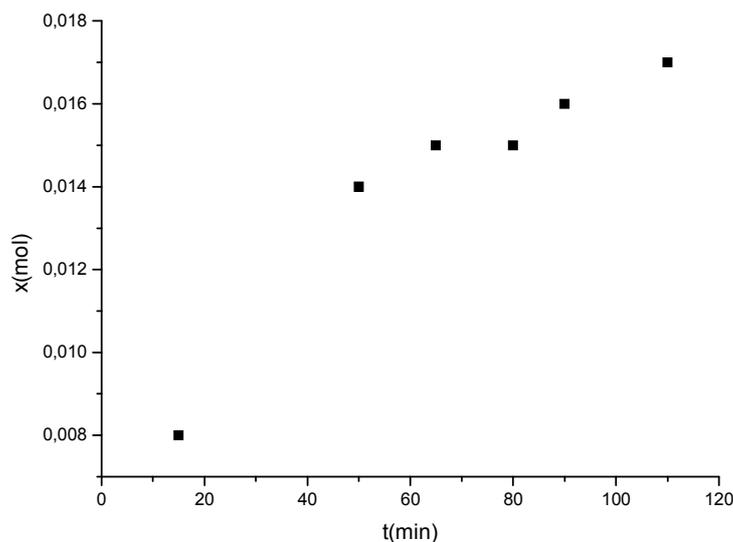


Figure . II.16 : Courbe de la quantité formée de l'ester en présence de la poudre de zinc au cours du temps.

Rendement :

$$R=15\%$$

Constante de vitesse :

$$K=0.11.$$

II.1.2.Synthèse d'ester formé à partir d'acide benzoïque et le poly (α - D glucose – phénol):

a. Mode opératoire :

Dans un ballon 100 ml, que même mode opératoire il précédent nous renduisons 0.3 mol d'acide benzoïque, 0.001 g résine et ajoutée poudre de zinc que à montage chauffage à reflux pendant 3 h à température 100°C.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

b. Réaction d'ester formé à partir d'acide benzoïque et le poly (α -D glucose – phénol) :

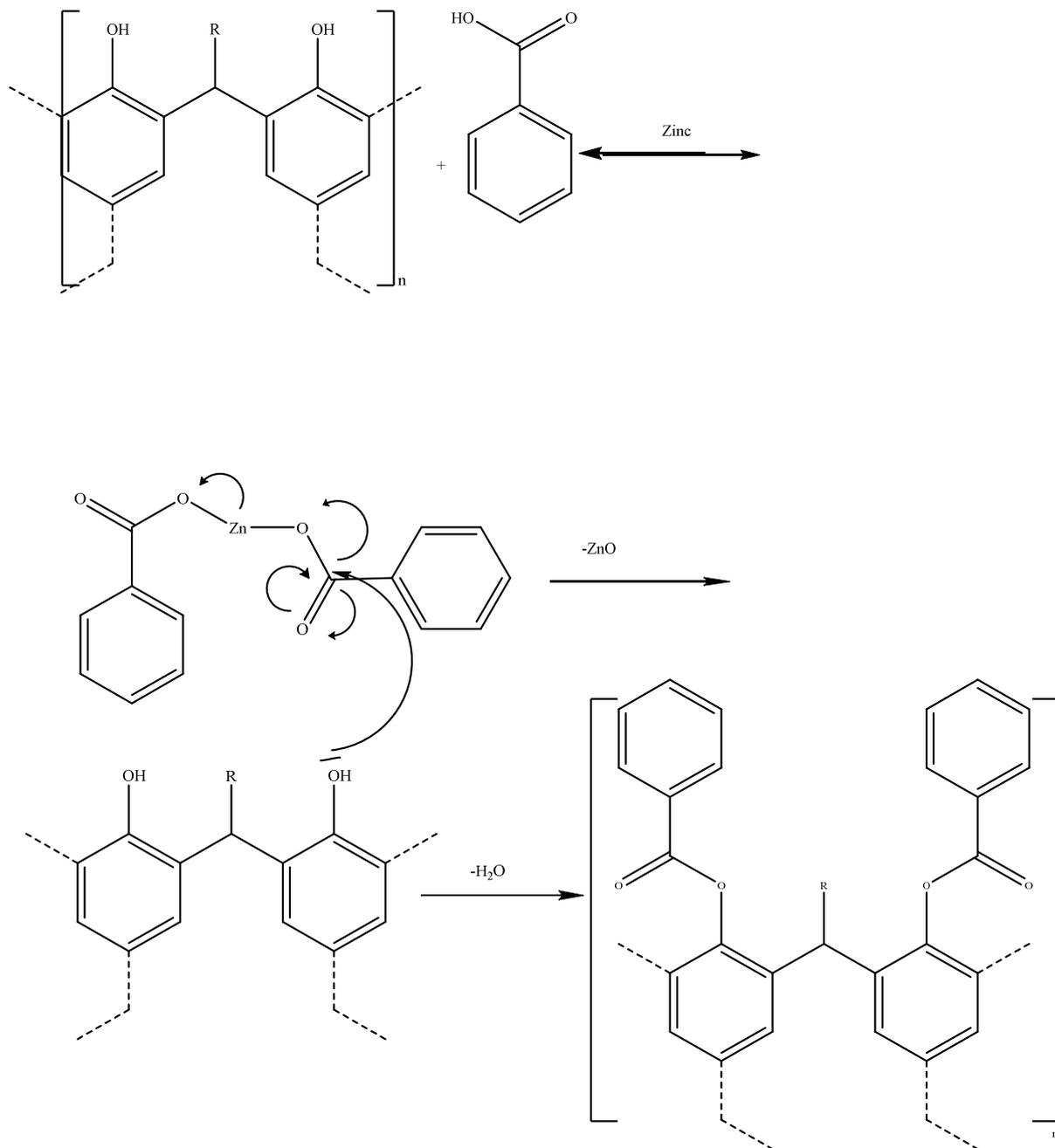


Figure. II.14 : Mécanisme réactionnel de synthèse de l'ester.

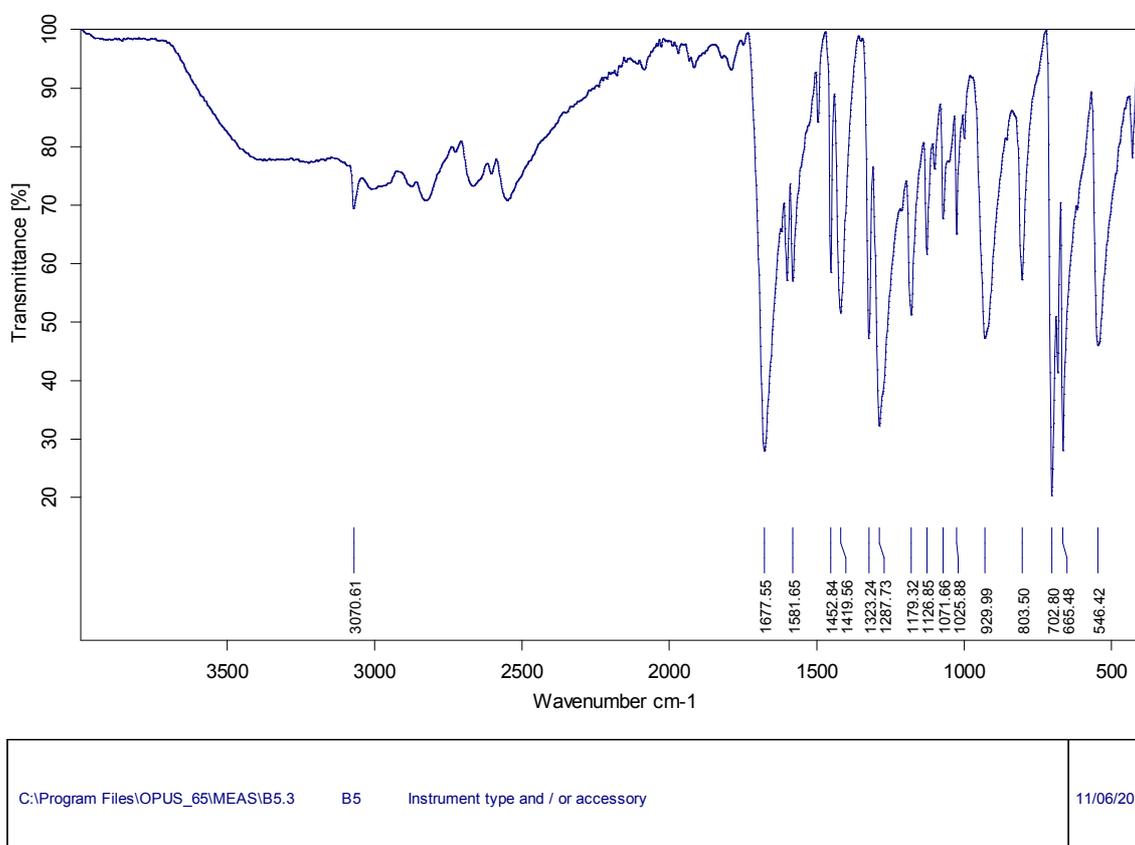
Rendement de cette réaction :

R=6.19%

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

I.1.3. Caractérisation IR de l'ester formé à partir d'acide benzoïque et le poly (α - D glucose – phénol):

a. Par spectroscopie IR :



Seite 1 von 1

Figure. II.18 : Spectre IR de d'ester formé à partir d'acide benzoïque et le poly (α - D glucose – phénol) .

Le spectre IR dans la figure des bandes d'absorptions caractéristiques du benzoate de résine, et leurs attributions sont représentées dans le tableau II.9.

Tableau II.9 : différentes bandes d'absorption IR et leurs attributions

Bandes d'absorption (cm^{-1})	Attributions
3070.61	Disparition de vibration d'élongation de liaison ($-\text{OH}$) de l'eau.
1677.55 (fine)	Vibration d'élongation de la liaison ($-\text{C}=\text{O}$) de l'ester.
1581.65	Vibration d'élongation de la liaison ($-\text{C}=\text{C}-$) double aromatique.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

1323.24-1287.73	Vibration d'élongation de la liaison (-C-O-) d'ester.
-----------------	---

b. Interprétation :

- La bande vers 3070.61 cm^{-1} qui correspond à O^{H} elle est attribuable à la présence d'alcane.
- La position de la bande fine d'absorption vers 1677.55 cm^{-1} qui correspond à la présence (C=O) de l'ester.
- La bande entre $1323.24-1287.73 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la fonction (-C-O) d'ester.

B. En présence l'argile activé – H^+ :

II.1.3.Synthèse d'ester formé à partir d'acide benzoïque et le poly (α - D glucose – phénol):

a. Mode opératoire :

Dans un ballon 100 ml, on prendra 1.8 g d'acide benzoïque, 0.002 mol produit synthétisé et ajoutée 10 % l'argile activée H^+ comme catalyseur que à montage chauffage à reflux pendant 3 h à température 100°C .

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

b. Réaction d'ester formé à partir d'acide benzoïque et le poly (α -D glucose – phénol) :

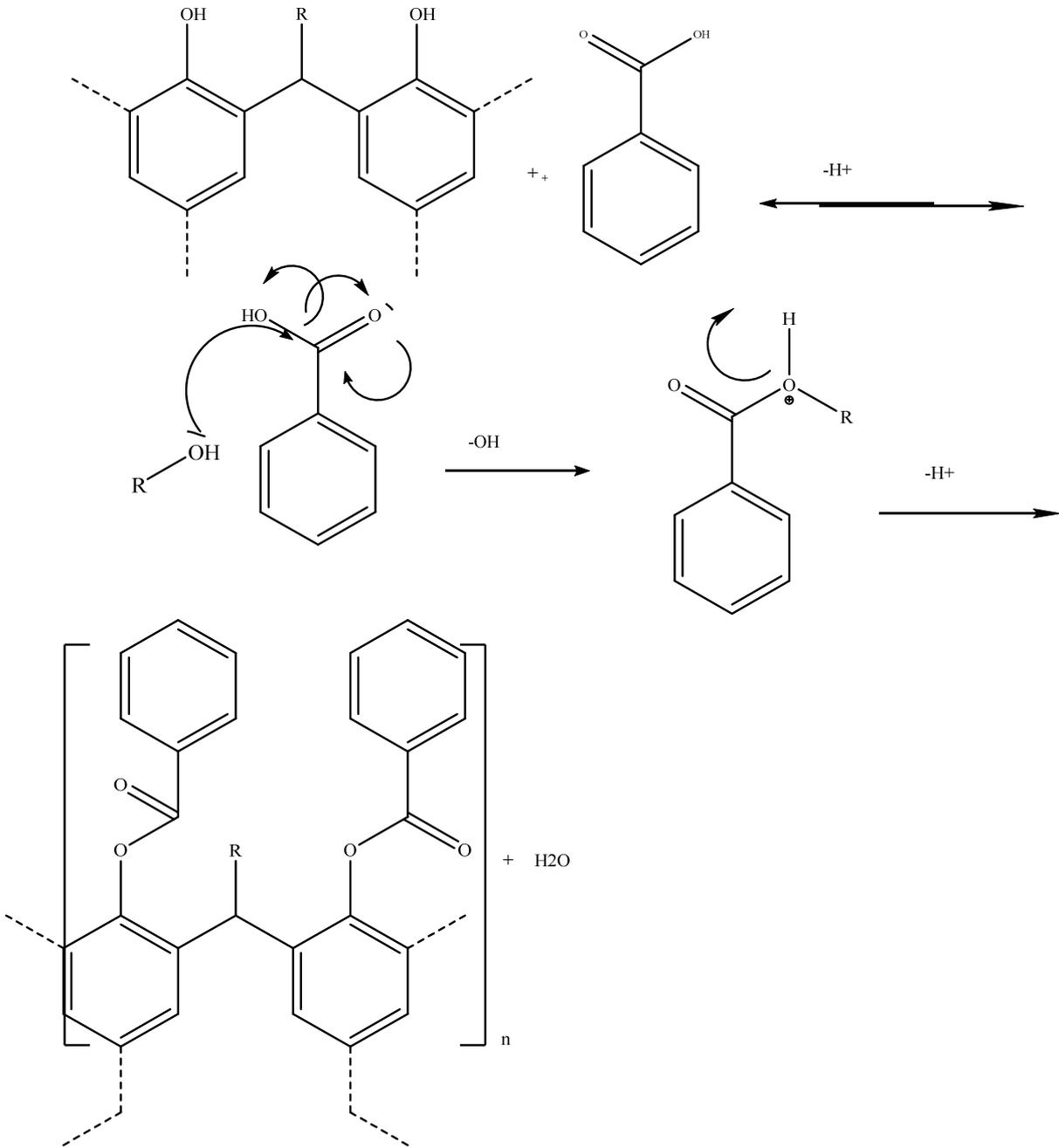
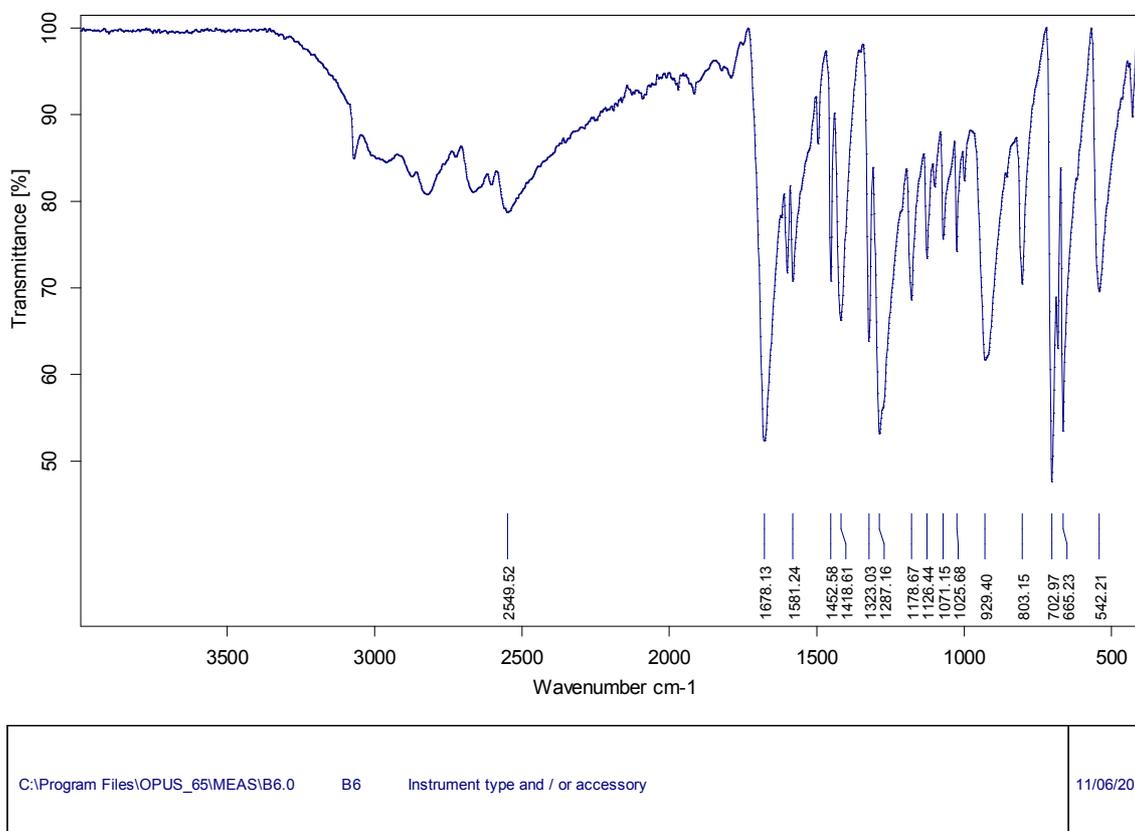


Figure .II.19: Mécanisme réactionnel de synthèse de l'ester.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

II.1.3. Caractérisation d'ester formé à partir d'acide benzoïque et le poly (α - D glucose – phénol):

a. Par spectroscopie IR:



Seite 1 von 1

Figure. II.20 : Spectre IR de d'ester formé à partir d'acide butanoïque et le poly (α - D glucose – phénol):

Le spectre IR dans la figure des bandes d'absorptions caractéristiques et de leurs attributions sont représentées dans le tableau II.10.

Tableau. II.10 : différentes bandes d'absorption IR et leurs attributions

Bandes d'absorption (cm^{-1})	Attributions
2549.52	Disparition de vibration d'élongation de liaison ($-\text{OH}$) de l'ester.
1678.13	Vibration d'élongation de la liaison ($-\text{C}=\text{C}$) d'aromatique.
1323.03-1287.16	Vibration d'élongation de la liaison ($-\text{C}-\text{O}$)

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

1370.06	d'ester. Vibration d'élongation de la liaison (-OH) de l'ester.
665.23-702.97	Vibration d'élongation de la liaison (-CH) simple

b. Interprétation :

- La bande large vers 2549.52 cm^{-1} qui correspond à ν_{OH} elle est attribuable à la présence de l'eau.
- La position de la bande d'absorption vers 1678.73 cm^{-1} qui correspond à la présence (C=C-) de l'eau
- La bande vers 152.58 cm^{-1} qui correspond à la fonction (-C=C-) d'aromatique.
- La présence de la liaison entre $1323.03-1287.16 \text{ cm}^{-1}$ (-OH) de l'ester.
- La présence de la bande d'absorption vers $665.23-702.97 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond la vibration de la liaison (-CH) simple.

I.1.1. Synthèse d'ester formé à partir d'acide cinnamique et le poly (α - D glucose – phénol):

A. En présence H_2SO_4 :

a. Etude cinétique :

Tableau : II.11 : Résultats de l'étude cinétique de l'ester.

Tube	Temps (min)	V_{eq}	X_f	X	C^*V_{eq}	V_{eq} réel
1	15	0.4	0.009	0.015	0.015	1.5
2	50	0.3	0.010	0.016	0.016	1.6
3	65	0.2	0.011	0.017	0.017	1.7
4	80	0.2	0.011	0.017	0.017	1.7
5	90	0.15	0.0115	0.0175	0.0175	1.75
6	110	0.2	0.011	0.017	0.017	1.7

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

b .Cinétique de la réaction d'estérification :

Dressons le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminons l'avancement final x . Comparons ces valeurs et déterminons le temps.

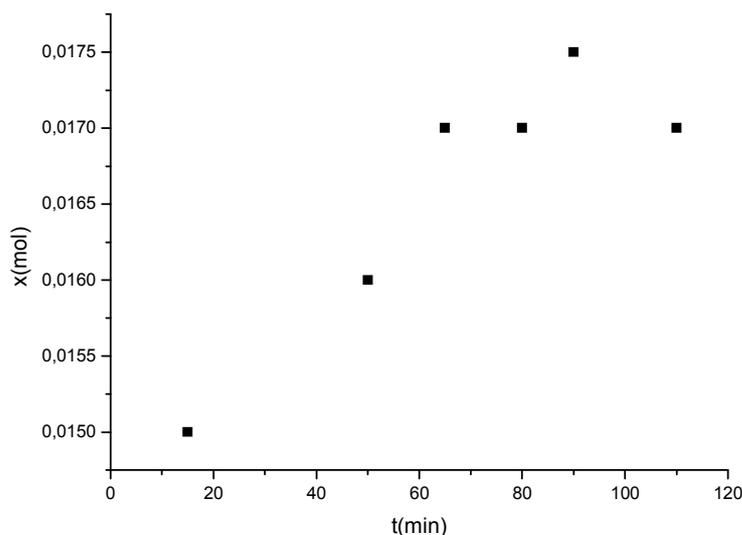


Figure. II.21 : Courbe de la quantité formée de l'ester en présence de l'acide sulfurique cours du temps.

Rendement de l'étude cinétique :

$$R = \frac{0.695}{36.8} * 100 = 1.88\%$$

Constante de vitesse :

$$K = 0.35$$

II.1.2.Synthèse d'ester formé à partir d'acide cinnamique et le poly (α - D glucose – phénol):

a. Mode opératoire :

Dans un ballon 100 ml, que la même mode opératoire il précédente nous prendrons 0.3 mol d'acide cinnamique 0.001 mol produit synthétise et ajoutée H_2SO_4 que à montage chauffage à reflux pendant 3 h à température $100^\circ C$.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

b .Réaction d'ester formé à partir d'acide benzoïque et le poly (α -D glucose – phénol) :

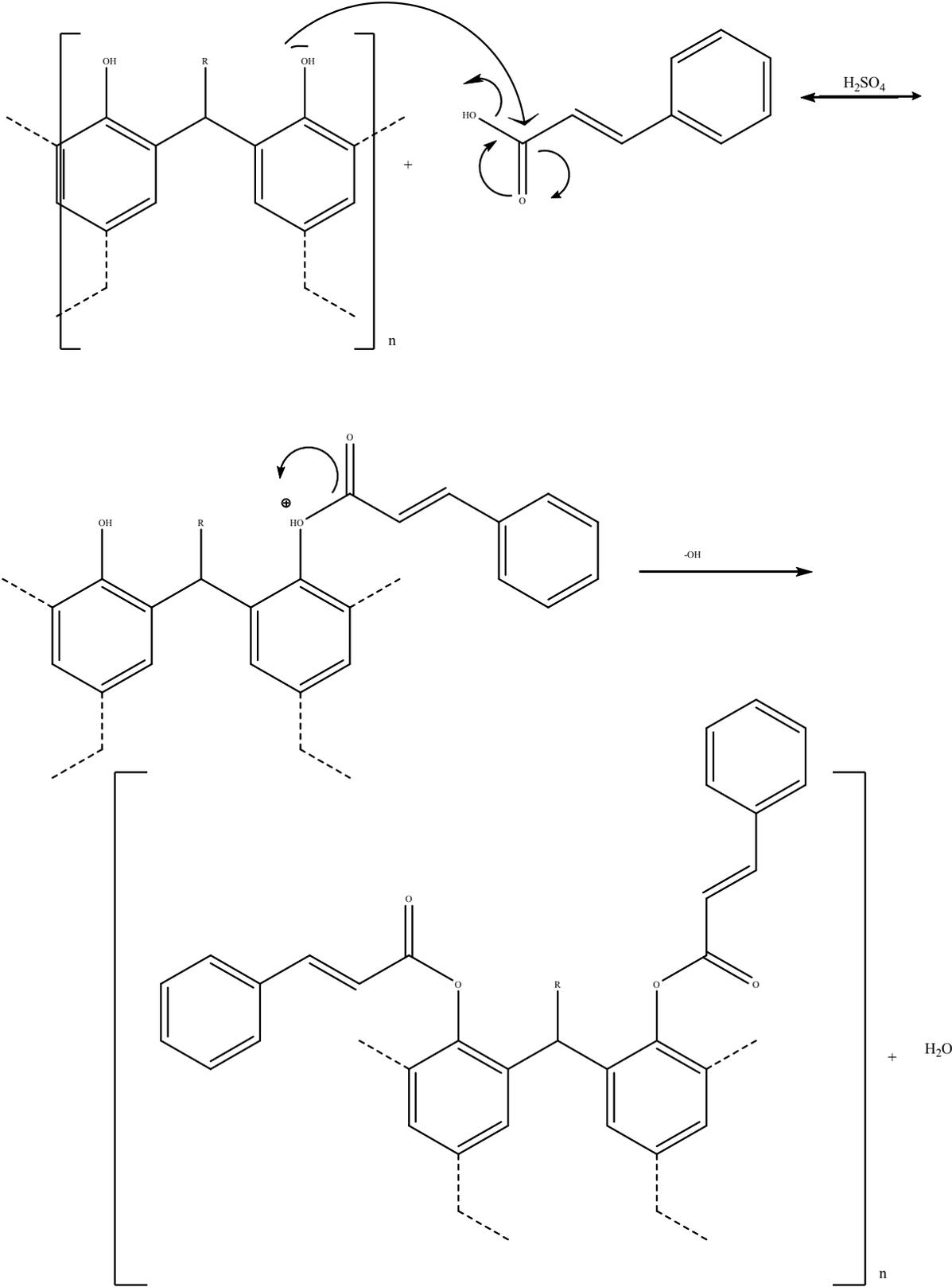


Figure. II.22 : Mécanisme réactionnel de synthèse de l'ester.

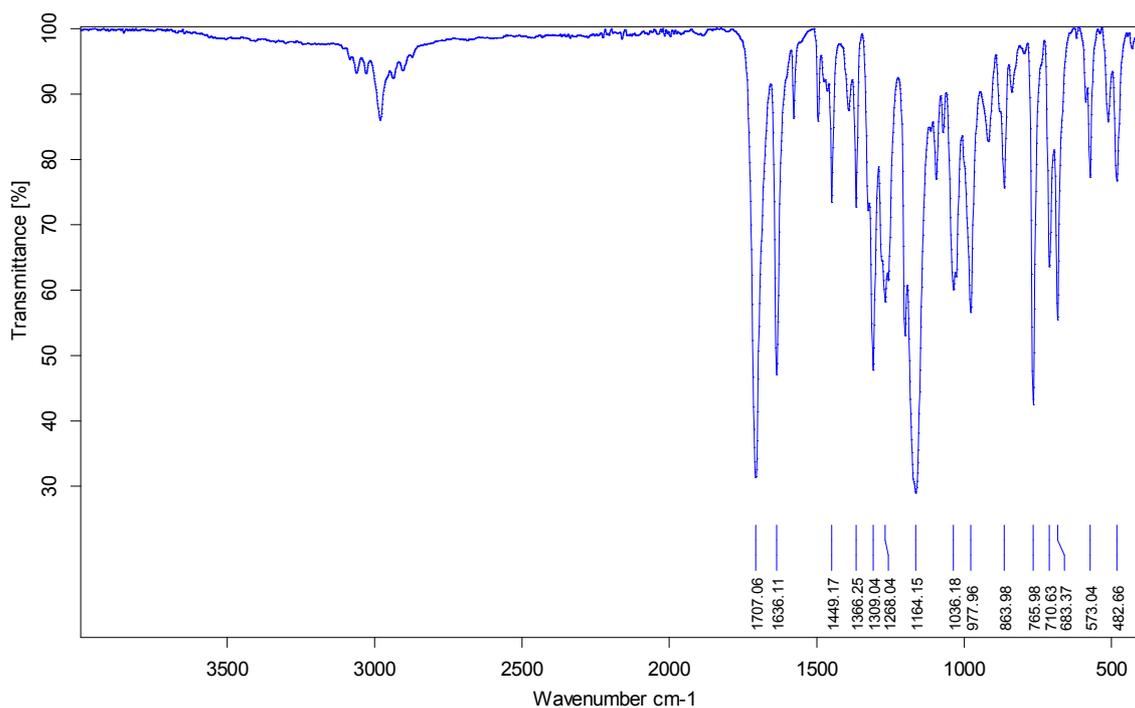
Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

Rendement de cette réaction :

$$R = 4.55 / 36.8 * 100 = 12.36\%$$

II.1.3. Caractérisation de d'ester formé à partir d'acide cinnamique et le poly (α - D glucose – phénol):

a. Par spectre IR:



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\C4.6	C4	Instrument type and / or accessory	11/06/2018
------------------------------------	----	------------------------------------	------------

Seite 1 von 1

Figure. II.23 : spectre IR du d'ester formé à partir d'acide cinnamique et le poly (α - D glucose – phénol).

Le spectre IR dans la figure des bandes d'absorptions caractéristiques de leurs attributions sont représentées dans le tableau. II.12.

Tableau. II.12 : différentes bandes d'absorption IR et leurs attributions.

Bandes d'absorption (cm^{-1})	Attribution
1770.06	Vibration d'élongation de la liaison C=O l'acide (fine)
1636.11	Vibration de la liaison (-C=O)

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

1309.04-1268.04	Vibration de la liaison (-C-O) (fine)
710.63-683.37	Vibration de la liaison -CH (fine)

b. Interprétation :

- La présence de la bande fine d'absorption vers 1770.06 cm^{-1} qui à la fonction (-C=O) de l'ester.
- La présence de la bande d'absorption vers 1636.11 cm^{-1} qui correspond la vibration de la liaison (-C=O).
- La position de la bande d'absorption entre $1309.04-1268.04 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la présence (-C=O) de l'ester
- La présence de la liaison d'absorption entre $710.63-683.37 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond la vibration de la liaison -CH (fine).

B. En présence de la poudre de zinc :

a .Etude de cinétique :

Tableau .II.12: Résultats de l'étude cinétique de l'ester

Tube	Temps (min)	V_{eq}	X_f	X	$C \cdot V_{eq}$	V_{eq} réel
1	15	0.5	0.023	0.024	0.024	2.4
2	50	0.4	0.024	0.025	0.025	2.5
3	65	0.2	0.026	0.027	0.027	2.7
4	80	0.1	0.027	0.028	0.028	2.8
5	90	0.1	0.027	0.028	0.028	2.8

b .Cinétique de la réaction d'estérification :

Dressons le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminons l'avancement final x.

Comparons ces valeurs et déterminons le temps.

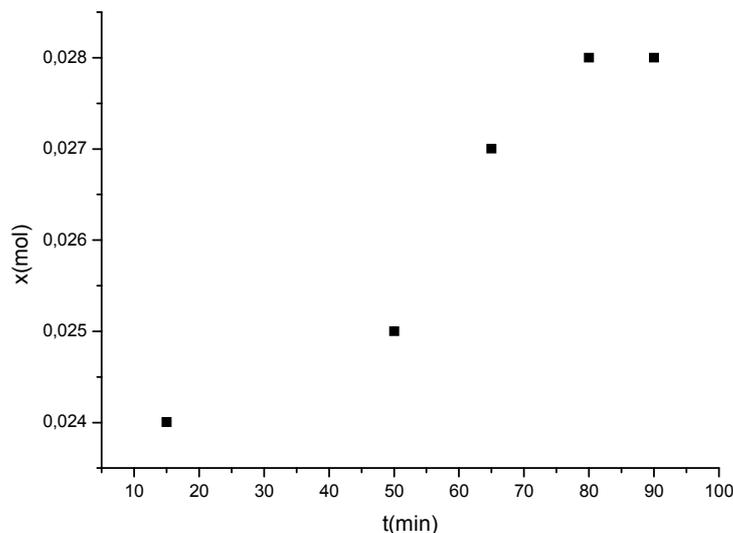


Figure. II. 24 : Courbe de la quantité formée de l'ester en présence de la poudre de zinc au cours du temps.

Rendement de l'étude cinétique :

$$R=6.6\%$$

Constante de vitesse :

$$K= 0.021$$

II.1.2.Synthèse d'ester formé à partir d'acide cinnamique et le poly (α - D glucose – phénol):

a. Mode opératoire :

Dans un ballon 100 ml, que même mode opératoire il précédente nous rendisons 0.3 mol d'acide cinnamique, 0.001 mol produit synthétise et ajoutée poudre de zinc que à montage chauffage à reflux pendant 3 h à température 100°C.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

b- Réaction d'ester formé à partir d'acide cinnamique et le poly (α -D glucose – phénol) :

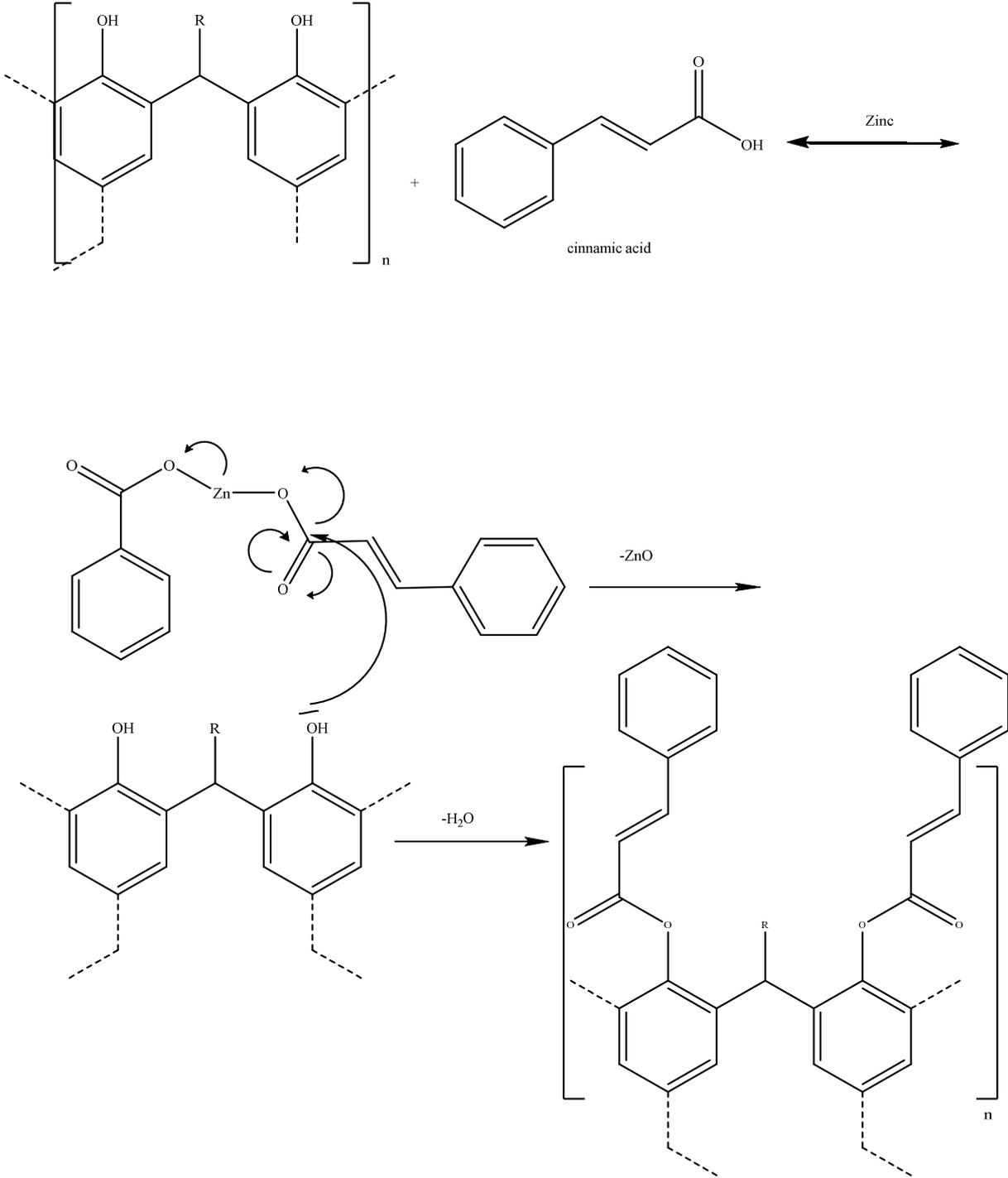


Figure. II.25 : Mécanisme réactionnel de synthèse de l'ester.

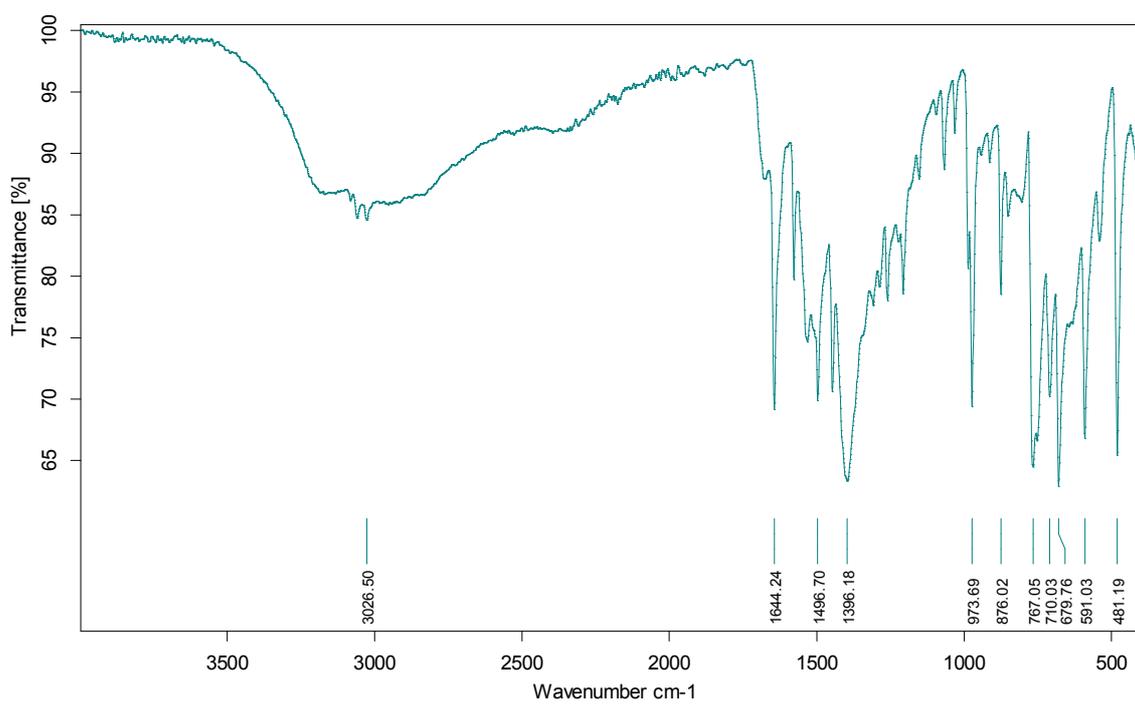
Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

Rendement de cette réaction :

$$R = 0.337 / 36.8 * 100 = 0.92\%$$

II.1.3. Caractérisation IR d'ester formé à partir d'acide cinnamique et le poly (α - D glucose – phénol):

a. Par spectre IR :



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\C5.2	C5	Instrument type and / or accessory	11/06/2018
------------------------------------	----	------------------------------------	------------

Seite 1 von 1

Figure. II.26 : Spectre IR de l'ester formé à partir d'acide butanoïque et le poly (α - D glucose – phénol):

Le spectre IR dans la figure des bandes d'absorptions caractéristiques et leurs attributions sont représentées dans le tableau II.13.

Tableau II.13: différentes bandes d'absorption IR et leurs attributions

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Attributions
3026.50	Diminution de vibration d'élongation de liaison (-OH) de l'eau.
1644.24 (fine)	Vibration d'élongation de la liaison

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

1496.70	(-O-C=O) d'ester. Vibration d'élongation de la liaison (-C-C-) simple.
1396.18	Vibration d'élongation de la liaison (-OH) de l'ester.

b. Interprétation :

- La bande vers 3026.50 cm^{-1} qui correspond à ν_{OH} elle est attribuable à la présence de l'ester.
- La position de la bande d'absorption vers 1644.24 cm^{-1} qui correspond à la présence (-C=O) d'ester.
- bande fine vers 1496.70 cm^{-1} qui correspond à la fonction (-C-C-) de l'ester.
- La présence de la liaison vers 1396.18 cm^{-1} (-OH) l'ester .

II.1.2. Synthèse d'ester formé à partir d'acide cinnamique et les poly (α - D glucose – phénol):

A. En présence de l'argile l'activé – H^+

a .Mode opératoire :

Dans un ballon de 250 ml, nous mettons 0.001 mol dans 0.45 g d'acide cinnamique ajoutant l'argile active H^+ comme catalyseur

La température est réglée à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ et on laisse le montage à reflux avec agitation pendant 4h.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

b. Réaction d'esters formé à partir d'acide cinnamique et le poly (α -D glucose – phénol) :

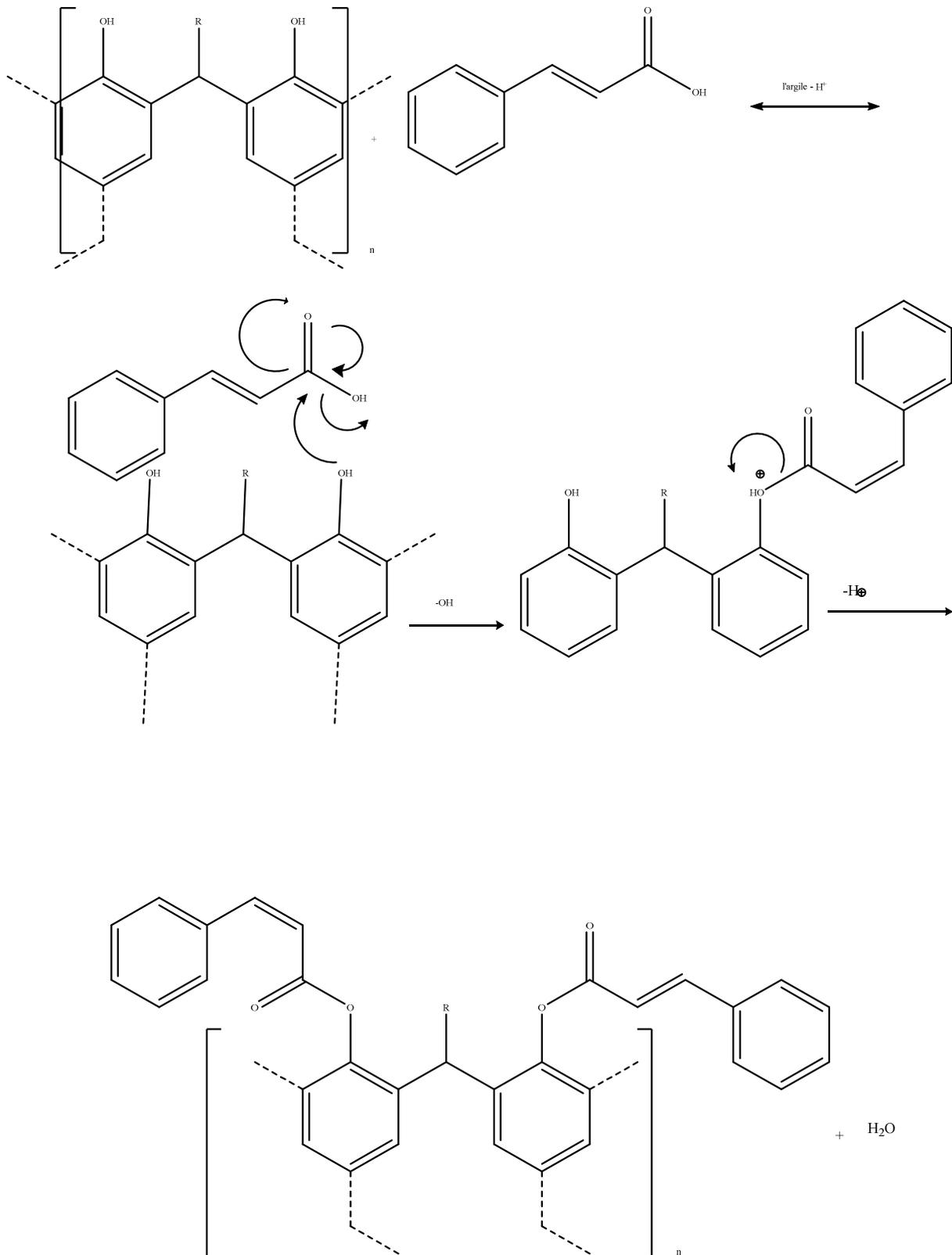


Figure. II.27 : Mécanisme réactionnel de synthèse de l'ester.

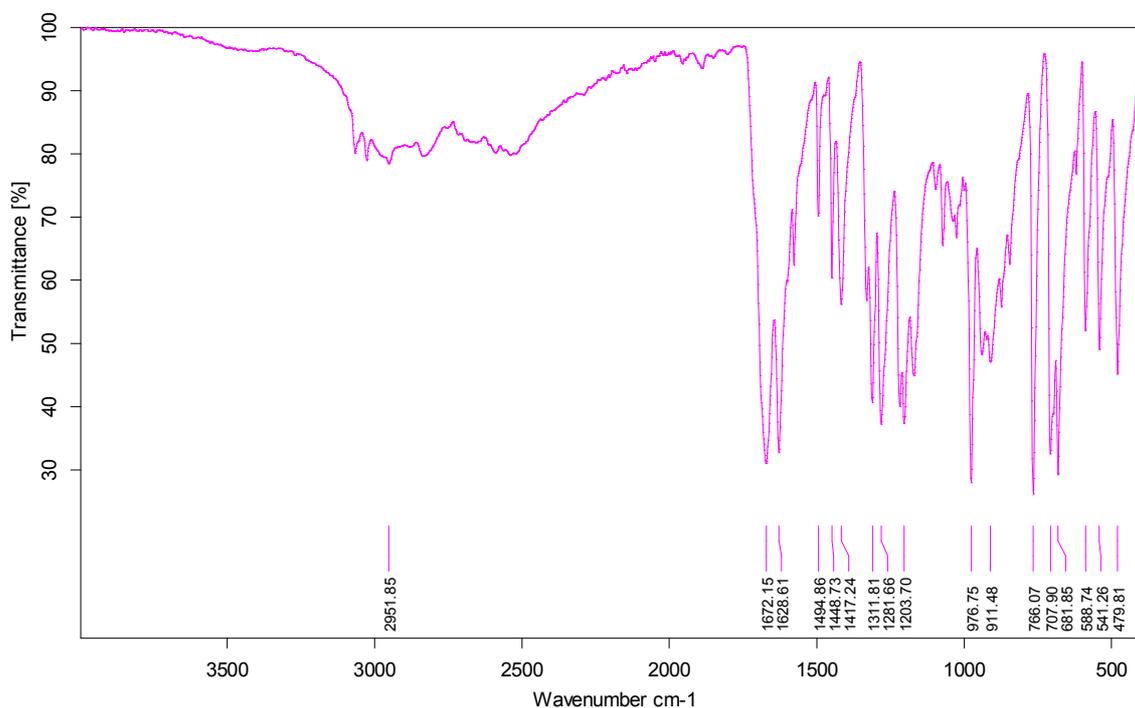
Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

Rendement de cette réaction :

$$R = 1.92 / 36.8 * 100 = 5.22 \%$$

II.1.3. Caractérisation d'ester formé à partir d'acide cinnamique et le poly (α - D glucose – phénol) :

a. Par spectre IR:



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\C6.0	C6	Instrument type and / or accessory	11/06/2018
------------------------------------	----	------------------------------------	------------

Seite 1 von 1

Figure. II.22 : Spectre IR de d'ester formé à partir d'acide cinnamique et le poly (α - D glucose – phénol).

Le spectre IR dans la figure des bandes d'absorptions caractéristiques et leurs attributions sont représentées dans le tableau II.14.

Chapitre II : synthèse et caractérisation d'ester à partir de polymère

Tableau II.14: différentes bandes d'absorption IR et leurs attributions.

Bandes d'absorption (cm^{-1})	Attributions
2861.85	Disparition de vibration d'élongation du groupement (-OH) d'eau.
1672.15-1628.61	Vibration d'élongation de la liaison (-C=O)
1494.86-1448.73	Vibration d'élongation de la liaison (-C-C-) d'alcane.
1311.8-1281.66	Vibration du groupement (C=O) de l'ester

b. Interprétation :

- Disparition de la bande 2861.85 cm^{-1} qui correspond à la présence d'eau.
- La bande entre $1672.15-1628.61 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à ν_{OH} (-C=O) de l'ester.
- La position de la bande d'absorption entre $1494.86-1448.73 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la présence (-C-C-) d'alcane.
- La présence de la bande d'absorption entre $1311.8-1281.66 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la présence (C=O) de l'ester.
- La présence de la bande d'absorption vers 1203.70 cm^{-1} qui correspond la vibration de la liaison (-C-C-) de l'ester.

ANNEXE

Annexes

I. Spectroscopie IR de des acides :

1. Acide benzoïque.

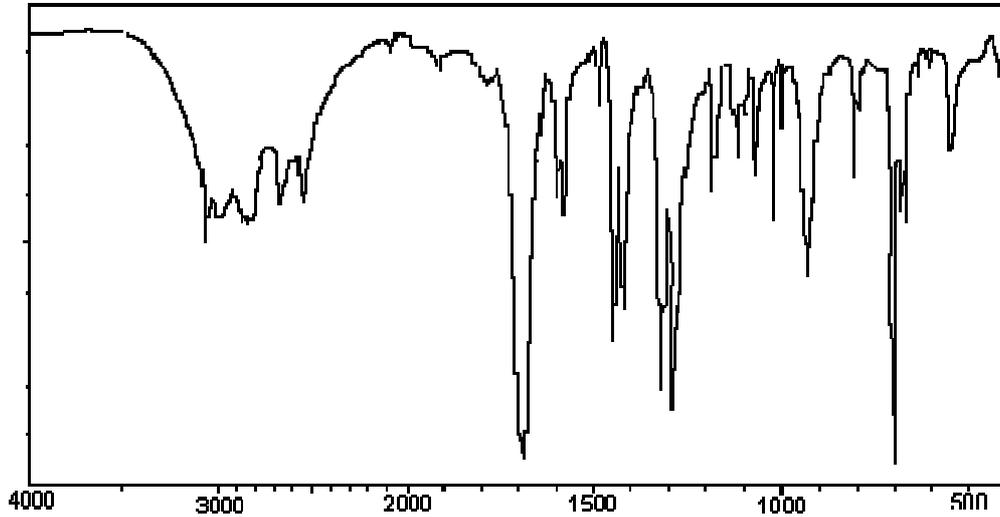


Fig. 1 : Spectre IR acide benzoïque.

2. Acide acétique.

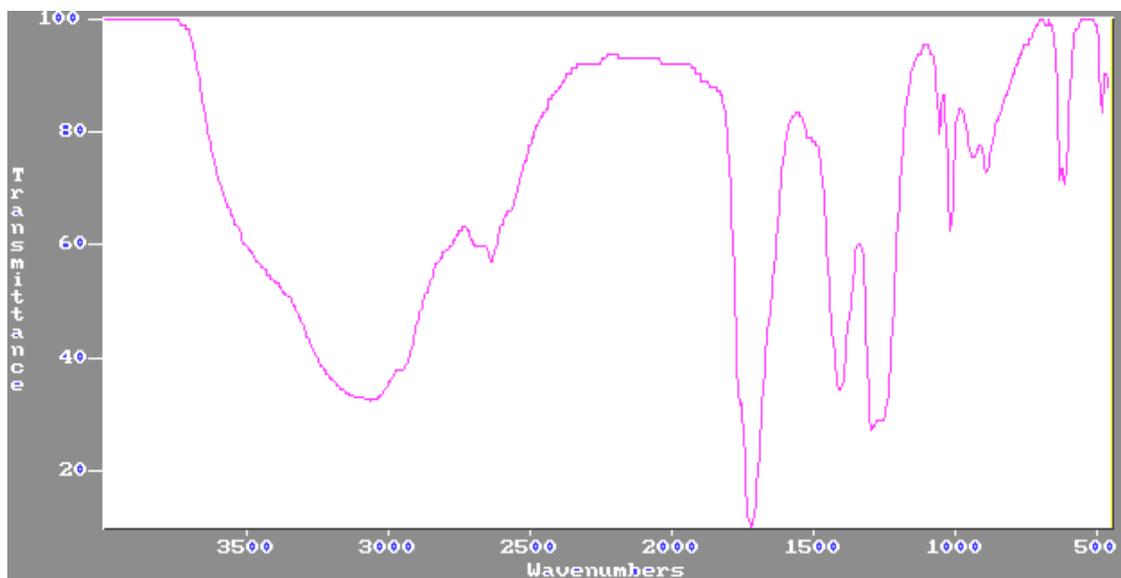
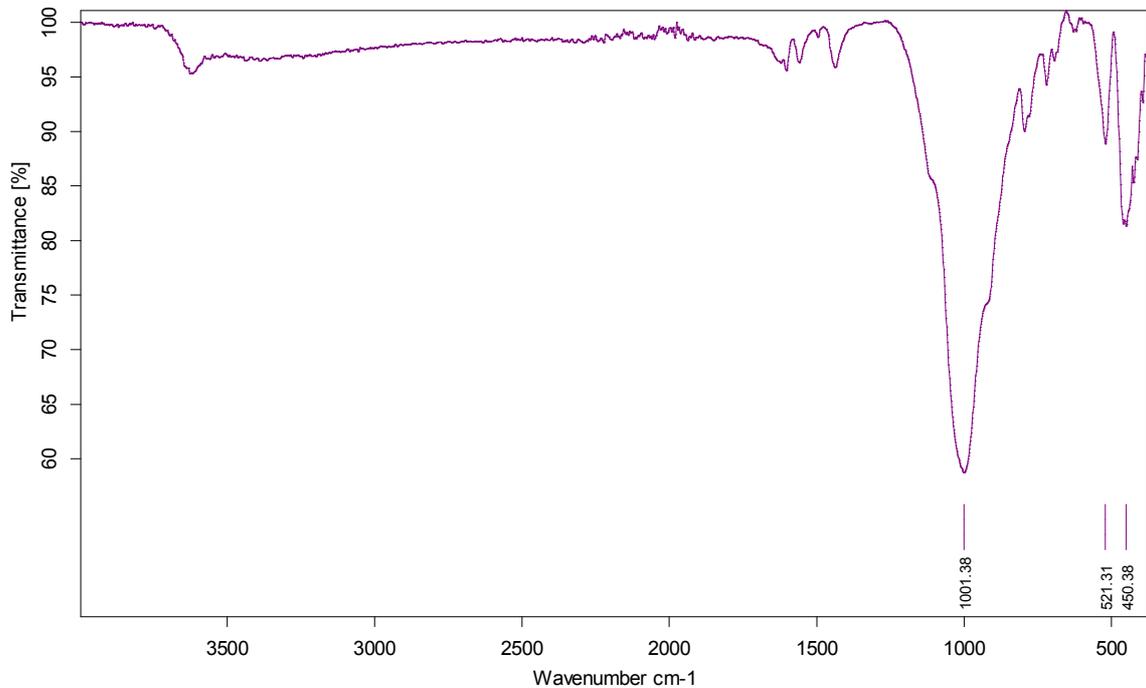


Fig. 2 : spectre IR acide acétique.

Annexes

II. spectroscopie IR de l'Argile de la réaction.



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\A8.1	A8	Instrument type and / or accessory	11/06/2018
------------------------------------	----	------------------------------------	------------

Seite 1 von 1

Fig.3 : spectre IR de l'argile de réaction.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion

Dans un premier temps nous avons fait la synthèse des esters à partir de mono alcool (phénol) sur les acides linéaires (acide acétique et acide butanoïque) et aromatiques (acide benzoïque et acide cinnamique) nous avons effectué de réaction d'estérification.

Dans un deuxième temps nous avons fait la synthèse des esters par les poly alcool (résine phénolique) sur les même acides nous avons effectué des réactions d'estérification.

Dans un troisième temps nous avons analysé tous les produits de synthèse par : IR et RMN du proton et du carbone.

L'étude cinétique a donné un second ordre avec presque toutes les réactions d'estérification confirmé par le tracé des graphes d'évolution de la quantité de la matière au cours des différents temps.

Les analyses physicochimiques confirment la formation des esters comme le prouvent les spectres IR dont les quels nous avons observé l'apparition et la diminution de bande entre « 3200-3650 cm^{-1} » qui correspond à la présence de fonction « OH » de l'eau, cela est confirmé par la présence d'une autre bande entre « 1700-1750 cm^{-1} » attribuée à la vibration de déformation d'ester et aussi confirmée par les bandes entre « 1210-1260 cm^{-1} » de l'ester.

Malgré que l'argile $-\text{H}^+$ a donné un rendement inférieur à ceux synthétisés en présence H_2SO_4 , ce dernier peut être remplacé par l'argile activée vu sa toxicité et son effet nuisible pour l'environnement.

Nous remarquons l'augmentation de rendement dans l'étude cinétique en variant la quantité de la matière des réactifs utilisée.

En général nous pouvons dire que malgré la difficulté de réaliser une réaction d'estérification avec les aromatiques en présence d'acide sulfurique; ces derniers ont été synthétisés avec succès et sans aucune ambiguïté en remplaçant l'acide sulfurique par l'argile activée.

Résumé :

Nous nous sommes intéressées à l'étude de la réaction d'estérification commençant par le monomère phénol en réaction avec différents acides aliphatiques et aromatiques (acide acétique , acide butanoïque) et (acide benzoïque , acide cinnamique) successivement en présence de différents catalyseurs (poudre de zinc , acide sulfurique et l'argile activé ensuite sur le polymère synthétisé à partir du (phénol, α -D glucose) ; la réaction d'estérification est réalisée en présence des mêmes acides et mêmes catalyseurs cités ci-dessus ; les produits de la synthèse sont caractérisés par méthode physique et chimique et par méthodes spectroscopiques : IR.

Mots clés:

Réaction esterification, polycondensation, spectroscopie, cinétique de la réaction.

Abstract:

We are interested in the study of the esterification reaction starting with the phenol monomer in reaction with different aliphatic and aromatic acids (acetic acid, butanoic acid) and (benzoic acid, cinnamic acid) successively in the presence of different catalysts (powder zinc, sulfuric acid and the activated clay) then on the polymer synthesized from (phenol, α -D glucose); the esterification reaction is carried out in the presence of the same acids and the same catalysts mentioned above; the products of synthesis are characterized by physical and chemical methods and by spectroscopic methods: IR.

Mots cles:

Esterification reaction, polycondensation, spectroscopic, the cinetique reaction

القول الخلاصة

نحن مهتمون بدراسة تفاعل الاسترة بدءاً من أحادي الفينول في تفاعل مع أحماض مختلفة خطية و عطرية (حمض نمل) و(حمض البيبتنويك) و(حمض بنزويك) و (حمض سينميك) على التوالي بوجود محفزات مختلفة (مسحوق زنك , حمض سيلغيك , طين ألناشط) ثم على البوليمر مصنع من خلال (فينول , دي الفا فليقوز ,). تفاعل الاسترة محقق في وجود نفس الأحماض و نفس محفزات مذكورة اعلاه تتميز منتجات التصنيع بطرق الفيزيائية و الكيميائية (المتابعة الحركية) و الطريقة الطيفية .