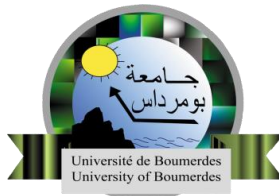


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
و البحث العلمي
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université de M'Hamed Bougara Boumerdes



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Mémoire de master

Présentée par :

M^{lle} SAHRAOUI Soumeya Hanane

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER** en :
Filière : Science de la matière - Option : Chimie organique

30 Juin 2019

Elaboration d'une nouvelle stratégie de synthèse en chimie organique

Devant le jury composé de :

Pr. HAMMADI Mohamed	UMBB	Président
MAC. KHEFFACHE djeffer	UMBB	Examineur
MAA. AMOKRANE Sonya	UMBB	Examineur
Pr. HACHEMI Messaoud	UMBB	Encadreur

Année universitaire 2018/2019

Remerciements

C'est très difficile de remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de ma formation et ceux qui ont participé de près ou de loin à l'achèvement de ce mémoire.

Je voudrai dans un premier temps remercier particulièrement, mon directeur de recherche le **Professeur HACHEMI Messaoud** pour sa patience, sa disponibilité, et surtout ses judicieux conseils, et orientations. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance

J'adresse mes plus sincères remerciements **ma famille**, qui m'a accompagné, aidé, soutenu tout au long de la réalisation de ce mémoire, et qui n'a jamais cessé de m'encourager. Un vibrant hommage à ma chère mère qui m'a toujours encouragée et qui m'a appris que dans la vie, l'important est de ne jamais de décourager

(Je vous aime)

Mes sincères gratitude à tous mes enseignants pour la transmission de leur savoir, A mes amies doctorantes **M^{ell} BEHLOUL Lamia** et **M^{me} AIT TAHAR Hanane** qui ont toujours été là pour moi, leur soutien inconditionnel et leurs encouragements m'ont été d'une grande aide.

Sans oublier mes amis des bancs de la faculté (**FEKHAR Hicham, NEDJARI Roukia, BOUALI Milila, REDJDAL Hichem, DAHMANI Larbi Zakaria**), je tiens à leurs exprimer ma sincère reconnaissance pour ces fou-rires et moments inoubliables passés en leur compagnie.

Liste des tableaux

Chapitre III

Tableau 1 : Les différents types de catalyseurs	34
Tableau 2 : Classification de quelques acides et bases selon le principe HSAB	36
Tableau 3: Comparaison des procédés d'oxydation en catalyse homogène et hétérogène	37
Tableau 4 : Caractéristiques de quelques argiles	47

Liste des figures

Chapitre II

Figure 1 : 12 principes de la chimie verte	22
Figure 2 : Différentes voies de synthèses du médicament Sitagliptin	23
Figure 3 : Utilisation d'un catalyseur dans la synthèse du médicament Sitagliptin	24

Chapitre III

Figure 4 : Surface du catalyseur homogène.....	35
Figure 5 : Coordination de l'atome de fer catalytique de la Lipoxygenase-1-olive	37
Figure 6 : Représentation de la liaison métal-oléfine	38
Figure 7 : Surface du catalyseur hétérogène	38
Figure 8 : Interaction entre réactif R et catalyseur donnant un produit P ou des produits P + Q....	38
Figure 9 : Sélectivité dans les réactions	39
Figure 10 : Surface de SiO ₂ , et Al ₂ O ₃	41
Figure 11 : Structure de l'alumine.....	42
Figure 12 : Fluorure de sodium	45
Figure 13 : Modèles structuraux des différents phyllosilicates (kalolinite, illite, montmorillonite) ..	46

Liste des schémas réactionnels

Chapitre I

Schéma 1 : Réaction d'addition : fixation selective de H^+ sur le 1-méthylpentène	13
Schéma 2 : Réaction d'addition : etape rapide de l'addition de H^+	13
Schéma 3 : Réaction d'addition : fixation de X^+ et l'attaque de X^- l'addition est trans	13
Schéma 4 : Addition de conjugué des énon ou l'ajout de 1,4 de Nu^-	14
Schéma 5 : Addition radicalaire de HCl	15
Schéma 6 : Mécanisme SN_2	16
Schéma 7 : Réaction d'élimination : arrachement A^+ et formation du doublet liaison $C=C$	18
Schéma 8 : Réaction d'élimination : départ de H et X	18
Schéma 9 : Réarrangement de 2-diméthylbutane.....	20
Schéma 10 : Transformation du pinacole en pinacolone	20
Schéma 11 : Transposition benzylique des composés α -dicarbonylés	20
Schéma 12 : Exemple d'une réaction de BAEYER-VILLIGER.....	21
Schéma 13 : Réarrangement des phénols	21

Chapitre II

Schéma 14 : Alkylations et arylations cas des phénols.....	26
Schéma 15 : Alkylations et arylations cas des Catéchols.....	26
Schéma 16 : Alkylations et arylations cas des Alcools	26
Schéma 17 : Elimination des atomes d'halogène	26
Schéma 18 : De fluoroamino vers fluoroimino et nitrile	27
Schéma 19 : Condensation de pipéronal avec phénylacétylène et après avec le benzaldéhyde	27
Schéma 20 : Condensation du 3(2)-Naphthofuranone avec des aldéhydes aromatiques en arylidenenaphthofuranones sous	27
Schéma 21 : Condensation multi étape d'une cétone avec le malononitrile.....	28
Schéma 22 : Réduction de cétones en présence des acétates d'énol	28
Schéma 23 : Polymérisation de halogène avec du fluorure de potassium.....	29
Schéma 24 : Polymérisation des oxiranes perfluorés en présence de L'ion de fluor	29
Schéma 25 : Réaction des halogènes avec de l'iode.....	29
Schéma 26 : Réaction des composés carbonyles avec mono chlorure de fluor.....	30
Schéma 27 : Réaction de Witting, Witting-Horner et Knoevenagel en présence MF	30

Schéma 28 : Réaction d'addition de Michael du malononitrile avec cétones α - β insaturées dans le DMF sur Alumine/KF	31
Schéma 29 : Réaction d'addition de Michael du Crotonate d'éthyle chauffée avec le cyanoacétate en présence du fluorure de potassium	31
Schéma 30 : Réaction de Knoevenagel de l'aldéhyde cinnamique avec cyanoacétate	31
Schéma 31 : Décarboxylation des acides dicarboxyliques avec du fluorure de potassium	32
Schéma 32 : Décarboxylation de l'anhydride tétrafluorophtalique	32

Chapitre III

Schéma 33 : Les formes de l'alumine	44
Schéma 34 : Réactivité des fluorures métalliques déposés sur alumine.....	44

Table des matières

Introduction générale	09
-----------------------------	----

Rappels bibliographiques

Chapitre I : La réactivité en synthèse organique

I.1. Notion sur la réactivité	11
I.2. Types de réactions chimiques	11
I.2.1.1. Addition électrophile	12
I.2.1.2. Addition nucléophile	13
I.2.1.3. Addition radicalaire	14
I.2.2. Réactions de substitution	14
I.2.2.1. Substitution électrophile	15
I.2.2.2. Substitution nucléophile	15
I.2.2.3. Substitution radicalaire	16
I.2.3. Réaction d'élimination	17
II.2.3.1. Facteurs influençant l'élimination	17
I.2.4. Réaction de réarrangement (les transpositions)	18
I.2.4.1. Réarrangement d'un carbocation	18
I.2.4.2. Transposition pinacolique	19
I.2.4.3. Transposition benzylique	19
I.2.4.4. Réarrangement ou Oxydation de Baeyer-Villinger	20
I.2.4.4. Réarrangement de Claisen	20

Chapitre II : Notion sous la chimie verte

II.1. La chimie verte	22
II.2. Prix spéciaux de chimie verte (Presidential Green Chemistry Challenge Awards)	25
II.3. Réactivité en chimie verte (utilisation des supports solides)	25
II.3.1. Alkylations des Phénols, Catéchols, et Alcools	25
II.3.2. Réaction d'élimination	26
II.3.3. Condensation	27
II.3.4. Réactions d'oxydation et réduction sélective	28
II.3.4.1. Réduction conjuguée des carbonyles α β -insaturés et composés nitro	28
II.3.4.2. Réduction des groupes carbonyle	28

II.3.5. Polymérisation	29
II.3.6. Réactions avec les halogènes	29
II.3.7. Réactions de Witting, Witting-Horner, Michael et Knoevenagel	30
II.3.8. Décarboxylation.....	32

Chapitre III : Les supports solides en tant que catalyseurs

III.1. Notion des catalyseurs	34
III.2. Classification des réactions catalysées	35
III.2.1. Catalyse homogène	35
III.2.1.1. Catalyse acido-basique	35
III.2.1.2. Catalyses redox	36
III.2.1.3. Catalyse de coordination	37
III.2.2. Catalyse hétérogène.....	38
III.2.3. Catalyse enzymatique.....	39
III.3. Importances des catalyseurs	39
III.4. Evaluation de la performance d'un catalyseur	40
III.5. Les supports solides, différentes structures	41
III.5.1. Solide amorphes	41
III.5.2. Solides lamellaires	41
III.5.3. Solides microporeux	42
III.6. Les supports solides utilisés dans notre étude	42
III.6.1. L'alumine (Al_2O_3)	42
III.6.1.1. Utilisation de l'alumine comme support solide	43
III.6.2. Le fluorure de potassium supporté sur l'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$)	44
III.6.3. Fluorure de sodium (NaF).....	45
III.6.4. Les argiles	45
III.6.4.1. La bentonite	47
III.6.5. D'autres domaines d'utilisation	48
III.6.6. Classification des argiles selon la couleur	48
III.7. Le choix du support	49
III.8. Le choix du chargement	50

Partie expérimentale

1. Matériels et méthodes	52
1.1. Les catalyseurs utilisés	52
1.2. Les produits utilisés	52
1.3. Analyse chromatographique sur couche mince	53
1.4. Analyse par micro-ondes	53
1.5. Analyse par infrarouge	54
1.6. Analyse par RMN ^1H	54
2. Processus de l'activation des argiles	55
3. Les synthèses organiques effectuées au laboratoire	56
4. Partie pratique	58
4.1. Réaction N°01 : Condensation → Phénol rouge + Formol	58
4.2. Réaction N°02 : Estérification → acide gallique + butan-2-ol	59
4.3. Réaction N°03 : polymérisation → Urée + Formol	59
4.4. Réaction N°04 : Condensation → mélamine + formol	60
4.5. Réaction N°05 : base de schiff → hydrazine sulfate + acétone	61
4.6. Réaction N°06 : condensation → 2-méthoxyphénol 98% + acide gallique	62
4.7. Réaction N°07 : nitration → toluène + acide nitrique	62
4.8. Réaction N°09 : condensation → 4-amino-pyridine + acide salicylique + 1ml méthanol	63
4.8.1. Processus de la chromatographie sur une plaque de silice en verre	64
5. Analyse par micro-ondes sur couche mince	65
5.1. Mélamine + formol	65
5.2. Hydrazine sulfate + acétone	65
5.3. 4-amino pyridine + acide salysilique + CH_3OH	66
Résultats et discussions	67
Conclusion générale	85

Introduction générale

Notre travail a été basé essentiellement sur l'utilisation de supports solides inorganiques dans le but de respecter avant tout l'environnement. Notre souci principal est d'éviter toute pollution due aux solvants, aux acides et aux bases fortes que nous rencontrons fréquemment lors de la chimie classique.

Dans notre travail, nous n'allons pas développer tous les piliers de la chimie verte (qui sont les 12 principes), mais nous allons présenter que le 2^{ème} et le 9^{ème} principe qui représentent l'économie d'atome (élimination de sous produits) et l'utilisation des catalyseurs (hétérogène), plus l'utilisation des Micro-ondes

Dans la littérature, nous avons enregistré Un nombre important et une grande diversité de réactions organiques qui ont été transposés, avec succès, à la phase solide (réactions sans solvant).

Ce manuscrit est composé de deux parties consacrées à : l'étude bibliographique (comporte trois chapitres) et la partie expérimentale.

Dans le **1^{er} chapitre** nous nous sommes intéressés aux grandes réactions en chimie organique les réactions d'addition, substitution, élimination et réarrangement etc. en les illustrant par quelques exemples.

Dans le **2^{ème} chapitre**, nous nous sommes intéressés au développement de la chimie qui représente un des grands défis de l'avenir (Chimie verte et son domaine d'utilisation), nous avons mis ainsi les bienfaits de l'utilisation de la chimie verte en synthèse organique basée essentiellement sur le développement durable.

Le 3^{ème} chapitre traite l'application des supports solides en tant que catalyseurs et leurs intérêts en synthèse, nous avons montré aussi que leur utilisation (réactions sans solvant) permettait d'effectuer des synthèses organiques respectueuses de l'environnement, en évitant tout le côté négatif de la chimie classique à savoir l'utilisation d'acides, bases, solvants etc..

La partie expérimentale a porté sur différentes synthèses et les méthodes analytiques ainsi que les résultats obtenus.

Le suivi qualitatif à été effectué par les techniques suivantes : chromatographie sur couche mince (but : avoir si j'ai obtenue le même produit finale en mode classique et moderne), micro-ondes (modifie) (but : avoir si j'ai obtenue le même produit finale en présence d'irradiation et température), l'infrarouge FTIR-ATR (SMART OMNI- transmission) et la RMN ¹H (but : avoir si j'ai obtenue le même produit finale par rapporte aux groupements fonctionnelles trouver).

Finalement une conclusion générale clos le document.



Rappels bibliographiques





Chapitre I

La réactivité en synthèse organique



I.1. Notion sur la réactivité

La plupart des réactions chimiques classiques ont lieu en milieu liquide dans un solvant approprié. Le milieu est souvent catalysé soit en milieu acide ou basique afin de faciliter la réactivité des molécules de nombreux exemples sont rapportés dans la littérature¹.

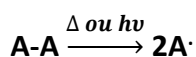
Dans certains cas, un catalyseur permettant d'accélérer la réaction (certaines réactions sont tellement lentes que l'on a l'impression qu'elles n'ont pas lieu) est ajouté.

Lors des transformations chimiques, il y a rupture des liaisons dans les composés de départ et création des entités chargées positivement dites électrophiles E^+ et négativement dites nucléophiles Nu^- ou bien des radicaux. La rupture des liaisons chimiques peut se faire de deux façons différentes :

a- Par coupure hétérolytique, c'est-à-dire que la rupture de la liaison est dissymétrique, avec formation d'espèces chargées, l'atome le plus électronégatif récupérant les deux électrons de la liaison :



b- Par coupure homolytique R radicalaire (favorisée par le chauffage ou l'irradiation), c'est-à-dire qu'il y a un partage symétrique des deux électrons de la liaison covalente, avec formation d'espèces radicalaires, chaque atome récupérant un électron de la liaison :



La nature de la réaction dépend de l'entité réactive qui réagit avec le substrat dont on étudie l'évolution.

I.2. Types de réactions chimiques

La transformation d'un composé impliquant la coupure de liaisons et la formation de nouvelles liaisons, est étudiée à l'aide de mécanismes réactionnels ayant pour objet de rendre compte des modifications électroniques, géométriques, énergétiques et cinétiques système en évolution. L'étude de mécanisme d'une réaction nécessitera des méthodes d'investigations telles que² :

- La détermination de la nature des composés intermédiaires dans la réaction : ions, radical ou molécule ;

¹ Dr.M A Mehdid, *Polycopie de cours chimie organique, chapitre 4 : les grandes réactions en chimie organique, 2017-2018, p53.*

² Dr.M A Mehdid, *Polycopie de cours chimie organique, chapitre 4 : les grandes réactions en chimie organique, 2017-2018, p54.*

- Etablissement d'une étude cinétique dans le but de savoir l'ordre de la réaction et de l'étape déterminante « l'étape la plus lente » ;
- Suivie de la stéréochimie des centres réactionnels en comparant la configuration des réactifs et des produits ;
- recherche des conditions opératoires favorables pour réaliser la réaction « solvant, T°, etc. »

D'une manière générale le type de mécanisme dépend de la nature de l'intermédiaire réactionnel qui se forme dans la première étape et qui est du à une rupture de la liaison covalente.

Les grandes classes rencontrées en chimie organique sont les suivantes :

I.2.1. Réactions d'addition

Ce type de réaction concerne les composés insaturés comportant des liaisons multiples, telles que les alcènes, les alcynes, les carbonyles, les nitriles ou les imines (bases de Schiff) etc³.

I.2.1.1. Addition électrophile

Est rencontrée généralement dans le cas des alcènes et des alcynes où une liaison s'ouvre sous l'action d'un réactif E-Nu dans lequel la liaison est rompue de façon hétéro-lytique (deux espèces de même nature).



Suivant la nature d'E⁺ deux cas se présentent :

- passage par un carbocation ;
- Passage par un ion ponté.

Dans tous les cas l'électrophile se fixe sur le carbone de plus forte densité électronique.

- **Passage de 1-méthylpentène par un carbocation (E⁺ est un H⁺) :**

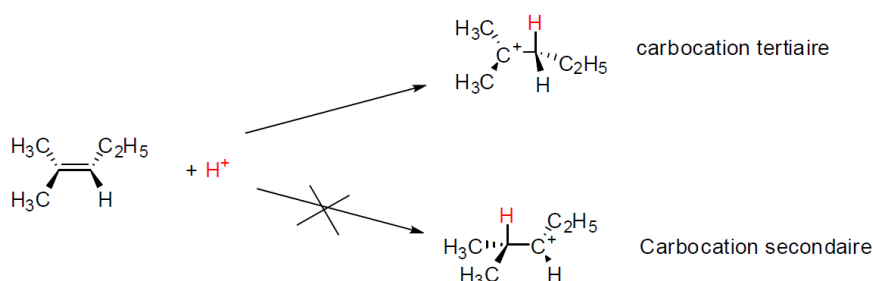


Schéma 1 : Fixation sélective de H^+ sur le 1-méthylpentène

³ Dr.M A Mehdid, Polycopie de cours chimie organique, chapitre 4 : les grandes réactions en chimie organique, 2017-2018, p54-63.

Dans une deuxième étape le carbocation formé sera attaqué par le Nu^- provenant de la rupture $\text{H}-\text{Nu}$, l'attaque du Nu^- sera du côté Inverse à celui de l'électrophile H^+

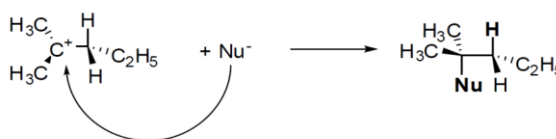


Schéma 2 : l'étape rapide de l'addition de H^+

- Passage par un ion ponté (E^+ est un ion halogène X^+) :

La liaison $\text{X}-\text{X}$ « non polaire » se polarise en présence d'un alcène « liaison π », le X^+ forme un ion ponté des deux côtés « ion halonium » avec la double liaison de 2,3-méthylpentène :

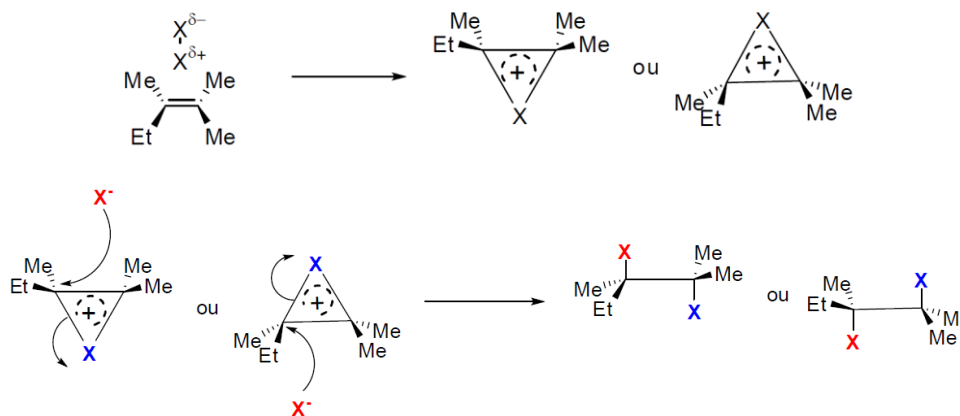


Schéma 3: fixation de X^+ et l'attaque de X^- l'addition est trans, stéréosélective

I.2.1.2. Addition nucléophile

Elles résultent de l'attaque Nu^- sur une molécule insaturée « énone », le Nu^- attaque le site pauvre en électrons du substrat suivi de l'addition de l'entité E^+ , par exemple :

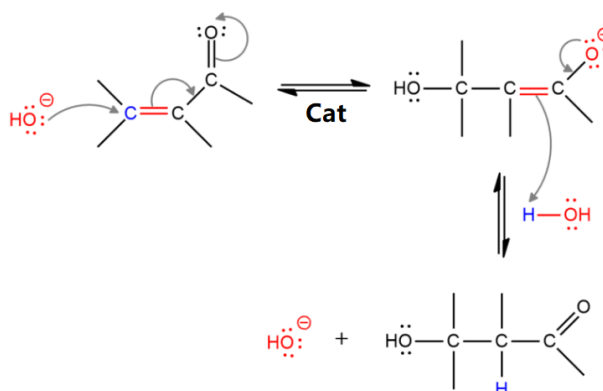
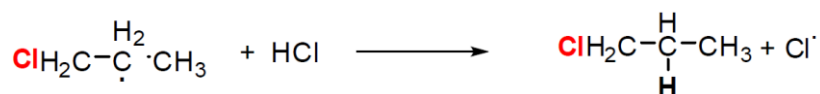


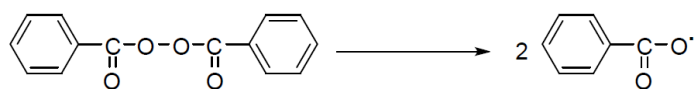
Schéma 4 : Addition de conjugué ou l'ajout de 1,4 de Nu^-

I.2.1.3. Addition radicalaire

Elle est catalysée par des peroxydes « initiateur de radicaux », et passe par trois étapes. On prend l'exemple de l'addition radicalaire de HCl sur le pentachlorure (**effet kharash**):



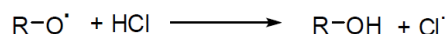
- **Initiation : formation des radicaux**



Ou



- **Propagation :**



Le radical $\text{Cl}^\cdot$ joue le rôle de l' E^+ et il va attaquer l'alcène de prop-1-ène, le radical formé réagit avec une molécule H-Cl pour donner le produit désiré :

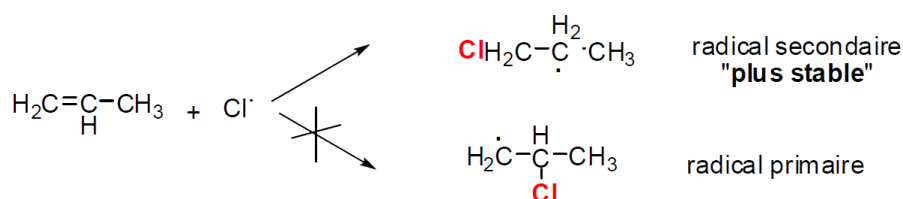


Schéma 5 : addition radicalaire de H-Cl

- **Terminaison :**

La réaction se termine par épuisement du substrat ou des radicaux dans le milieu réactionnel.

I.2.2. Réactions de substitution

Un atome ou groupe d'atome sera remplacé par un atome ou groupe d'atome. Selon les entités réactives, nous distinguons trois types de mécanismes de substitution⁴.

- **Substitution électrophile** : catalysées par des acides tels que : H_2SO_4 , H_3PO_4 , AlCl_3 , FeCl_3 ;
- **Substitution nucléophile** : catalysées par acide ou basique.

⁴ Dr.M A Mehdid, Polycopie de cours chimie organique, chapitre 4 : les grandes réactions en chimie organique, 2017-2018, p61.

I.2.2.1. Substitution électrophile « SE »

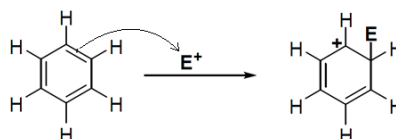
Ce type de réaction concerne les composés aromatiques tels que la molécule benzène elle est riche en électrons π , elle sera attiré par des électrophiles.

Et elles passent par quatre étapes qui sont représenté dans l'exemple suivant :

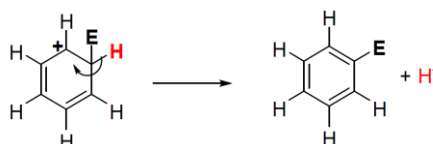
- **Formation de l'électrophile :**



- **Fixation d' E^+ sur le benzène :**



- **Départ de H^+ (pour que le benzène récupère son aromaticité):**



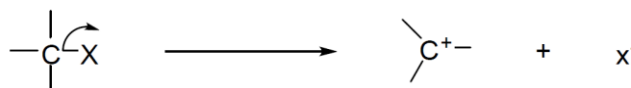
- **Régénération du catalyseur :**



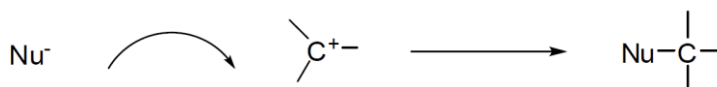
I.2.2.2. Substitution nucléophile « SN »

Est le résultat de l'attaque de Nu^- sur un site pauvre en électrons, le groupement Nu^- se fixe à la place d'un groupement partant « nucléofuge » en présence d'un acide ou une base.

- **Mécanisme SN de l'ordre 1 : 2 étapes**
- **Formation d'un carbocation « étape lente » :**



- **L'attaque nucléophile :**



- **Mécanisme SN de l'ordre 2 : 1seul étape**

L'attaque du Nu⁻ et le départ du nucléofuge fait au même temps elle est favorisée par un solvant polaire protique, un bon Nu⁻ et par un carbone tertiaire **R=H**.

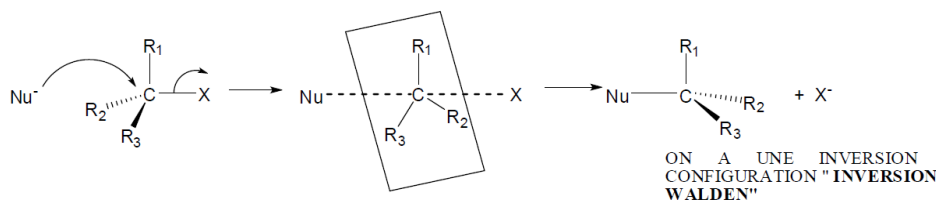


Schéma 6 : mécanisme SN₂

I.2.2.3. Substitution radicalaire

Est une réaction en chaîne, où un ou plusieurs atomes d'hydrogène d'un composé saturé peuvent être remplacés par un ou plusieurs atomes ou groupement, par exemple : la chloration du méthane

Initiation :



Propagation :



Terminaison : disparition de tous les radicaux restants.

I.2.2.3.1. Facteurs influençant

- **Solvant**

Plus un solvant est polaire, plus il interagira avec les espèces polaires et les stabilisera, et accélère les réactions d'un mécanisme SN₁.

Dans le cas des mécanismes SN₂: il faut raisonner sur la nature de l'état de transition qui est une espèce volumineuse chargée et donc peu solvate par un solvant polaire donc stabilisé par l'augmentation de la polarité du solvant. La réaction sera donc plus rapide⁵.

- **Groupe partant**

Il intervient aussi bien dans la SN₁ que dans la SN₂, la nucléofugacité d'un groupe décroît quand sa basicité augmente. Les halogènes réagissent selon l'ordre suivant : **R-I > R-Br > R-Cl**

⁵ ÉVELYNE CHELAIN et autres, livre de Maxi Fiches chimie organique, Dunod, 3^{ème} édition, 2015, **Fiche 31** : Halogénoalcanes : réactions de substitution nucléophile, page 76-77

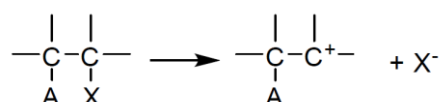
- **Complément : transpositions**

Nous avons vu que dans le cadre du mécanisme limite S_N1 il y a formation d'un carbocation, ces espèces étant relativement peu stables (sauf dans certains cas très particuliers), il est possible qu'elle se réarrange de manière intramoléculaire pour se stabiliser.

I.2.3. Réaction d'élimination

L'inverse des réactions d'additions. Elles se produisent quand une molécule perd deux atomes ou groupe d'atomes portés par deux atomes de carbone adjacents (donnent généralement des alcènes). Deux mécanismes différents sont envisagés⁶ :

- **Élimination de l'ordre 1** : Elles sont catalysées par des bases « base faible » ;
- **Élimination de l'ordre 2** : Elles sont catalysées par des bases fortes et température $\nearrow$.
- **Mécanisme E_1 2 étapes**
- **Formation d'un carbocation** : « étape lente, étape déterminante »



- **Départ de A^+** : « généralement $A^+ = H^+$ »

Le carbocation sera donc attaqué par une base pour arracher l' A^+ et formation du doublet liaison

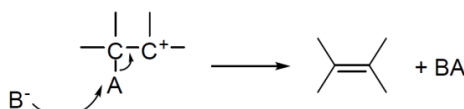


Schéma 7

- **Mécanisme E_2**

Est concerté « départ de H et X se fait au même temps » :

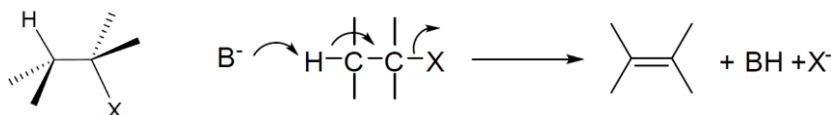


Schéma 8

II.2.3.1. Facteurs influençant l'élimination

- **Classe du substrat**

⁶ Dr.M A Mehdid, *Polycopie de cours chimie organique, chapitre 4 : les grandes réactions en chimie organique, 2017-2018, p65.*

La présence de groupes volumineux sur le carbone lié à l'halogène, accélère l'élimination de ce dernier : des groupements alkyles encombrants et électro-donneurs favorisent le mécanisme E_1

- **Le nucléofuge** (groupement partant) :

Plus la liaison C-X est polarisable (et plus longue) et plus sa rupture est facile. La longueur de liaison croît quand le volume de X augmente : $\text{TsO}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- = \text{H}_2\text{O} > \text{F}^- > \text{HO}^-$

- **La base** :

La vitesse de réaction est indépendante de la concentration de la base qui doit être **faible** et **peu nucléophile**.⁷

I.2.4. Réaction de réarrangement (les transpositions)

Sont la migration d'un atome ou un groupe d'atome Z lié à un atome A vers un autre atome B au sein de la même molécule (**Z-A-B** devient **A-B Z**) « mécanisme Intramoléculaire », les principaux mécanismes de réarrangement rencontrés sont :

- a. Réarrangements nucléophiles : ils sont très fréquents. Le groupe qui migre est Nu^- , car il entraîne dans sa migration le doublet de liaison ;
- b. Réarrangements électrophiles : ils sont très rares. Le groupe qui migre est E^+ , car il n'entraîne pas son doublet de liaison ;
- c. Réarrangements radicalaires : ils sont rares. Le groupe qui migre est un radical $\text{R}^\cdot$ ou $\text{H}^\cdot$ car il n'entraîne qu'un seul électron de liaison.

Nous allons voir quelques réarrangements connus en chimie organique :⁸

I.2.4.1. Réarrangement d'un carbocation

Ils sont dus à des déplacements d'atomes d'hydrogènes ou un groupes carbonés situés en positions α de l'atome de carbone chargé positivement. Ces migrations ne peuvent donner naissance qu'à des carbocations plus stables que ceux de départ et en aucun cas l'inverse.

⁷ ÉVELYNE CHELAIN et autres, *Op.cite*, **Fiche 32** Halogénoalcane : réactions d'élimination, page 80-81

⁸ Dr.M A Mehdid, *Polycopie de cours chimie organique, chapitre 4 : les grandes réactions en chimie organique, 2017-2018*, p65-67.

Dans le cas de 2-diméthylbutane (**Schéma 9**), le réarrangement se fait en deuxième voie et ne la première pour donner un carbocation tertiaire plus stable que le primaire.

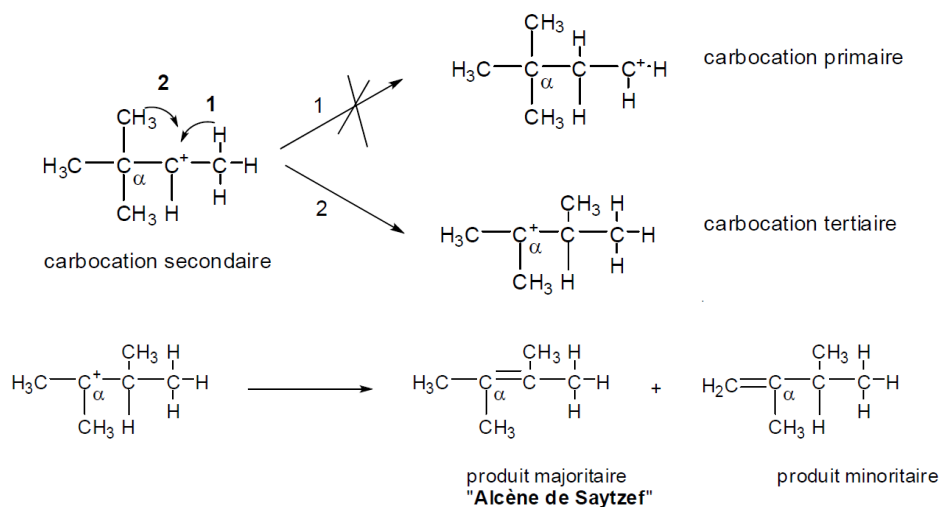


Schéma 9

I.2.4.2. Transposition pinacolique

Catalysées par des acides, les 1,2-diols subissent une réaction de déshydratation Intramoléculaire suivie d'un réarrangement pour donner des cétones correspondantes.

Parmi ces diols, la pinacole qui se transforme en milieu acide en pinacolone (**Schéma 10**).

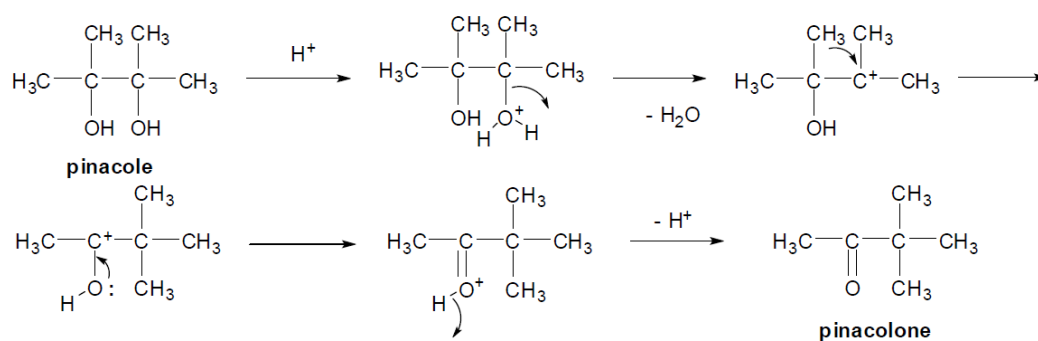


Schéma 10

I.2.4.3. Transposition benzylique

Catalysées par des bases, les composés α -dicarbonylés subissent une transposition benzylique et conduisent aux acides- α -alcools (**Schéma 11**).

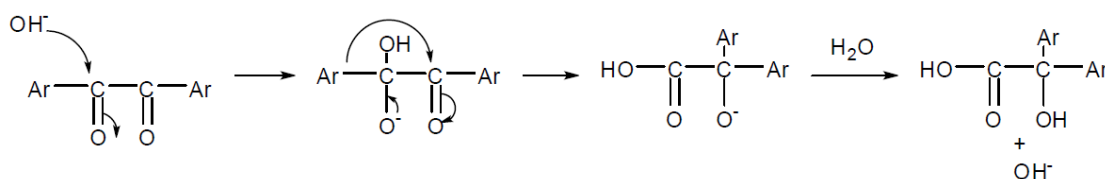


Schéma 11

I.2.4.4. Réarrangement ou Oxydation de Baeyer-Willinger

Les cétones se transforment en este correspondant par un réarrangement en présence de peracide. Cette réaction d'oxydation est connue sous le nom de BAEYER-VILLIGER par exemple (Schéma 12).

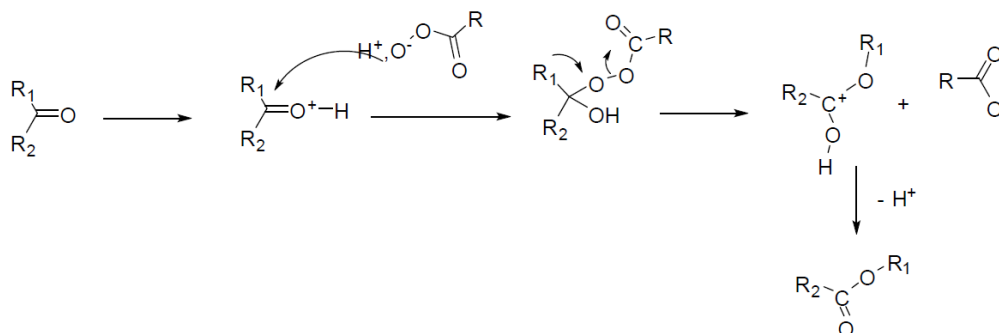


Schéma 12

I.2.4.5. réarrangement de claisen

Cette réaction est exothermique (~84 kJ/mol), il s'agit de réactions péricycliques concertées avec approche suprafaciale comme l'exemple du phénol (Schéma 13). Les effets de solvant jouent un rôle important dans ces réactions. Un solvant plus polaire tend à accélérer la réaction. Ceux permettant de créer des liaisons hydrogène permettent d'obtenir les constantes de vitesses les plus grandes.

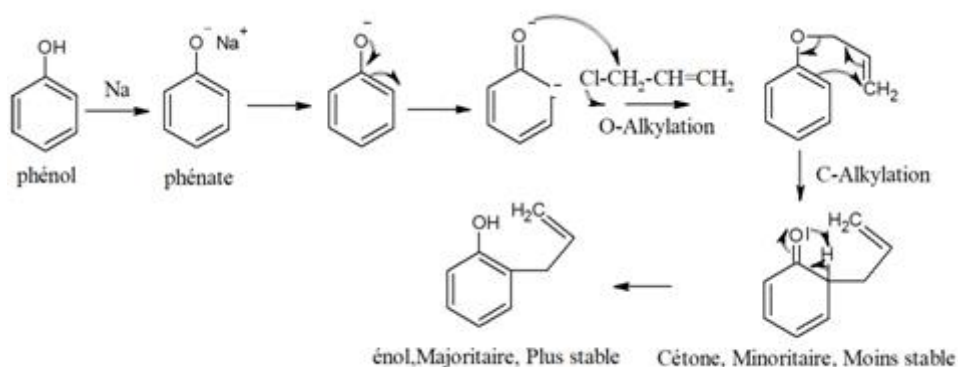


Schéma 13



Chapitre II

Notions sur la chimie verte



II.1. La chimie verte

La chimie verte ou la science d'avenir traduit le concept de chimie (en voie développée) pour un développement durable, une chimie pensée autrement, qui veille à l'équilibre économique, social et environnemental du milieu dans lequel elle s'insère. Elle impose la mise en œuvre de protocoles innovants, via des procédés plus efficaces, moins polluants, plus spécifiques, moins consommateurs d'énergie que les procédés classiques sur la base des 12 principes définis en 1998 par les chimistes américains (**figure 1**) appartenant à l'agence de la protection de l'environnement.⁹

Figure 1 : Les 2 principes de la chimie verte¹⁰



7 principes de la Chimie Verte d'intérêt particulier en chimie organique de synthèse

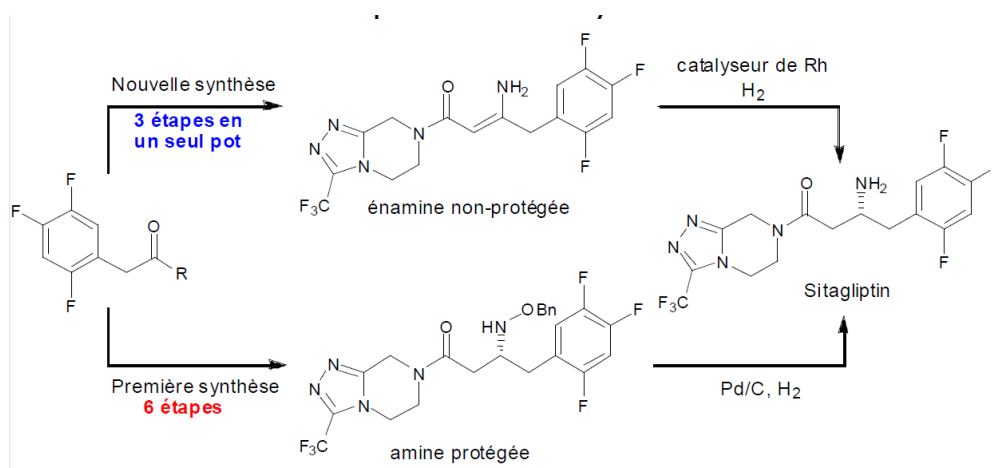
1. Eviter les déchets ;
2. Maximiser l'économie d'atomes ;
3. Concevoir des synthèses chimiques moins dangereuses ;
6. Augmenter l'efficacité énergétique ;

^{9, 10}P.T. Anastas, J.C. Warner, *thèse, Green chemistry: Theory and Practice, Oxford Univ. Press, NY., 1998, p30.*

7. Utiliser des matières premières renouvelables ;
8. Eviter d'utiliser des dérivés chimiques ;
9. Utiliser des catalyseurs.¹¹

La catalyse : un des grands enjeux de la chimie verte, qui figure même parmi ses douze grands principes.¹² Le développement de méthodes mettant en œuvre de nouveaux catalyseurs plus efficaces est impératif. Un défi actuel est d'utiliser la catalyse en chimie fine pour la synthèse de molécules à haute pureté énantiomérique qui présente un intérêt considérable pour l'industrie du médicament (**Figure 2 et 3**), des arômes, de l'agriculture, de l'agroalimentaire. La catalyse énantiosélective, qu'elle soit homogène, hétérogène ou enzymatique, est une voie d'accès particulièrement intéressante, privilégiée par de nombreux programmes de recherche.¹³

Figure 2 : Deux différentes voies de synthèses du médicament Sitagliptin¹⁴



Cette nouvelle synthèse reste toutefois problématique pour cette dernière étape d'hydrogénation:

- Le catalyseur de rhodium est très dispendieux ;
- La réaction doit se faire à très haute pression, soit 250 psi d'H₂ ;
- La sélectivité de la réaction n'est pas complète (donc étape de purification nécessaire).

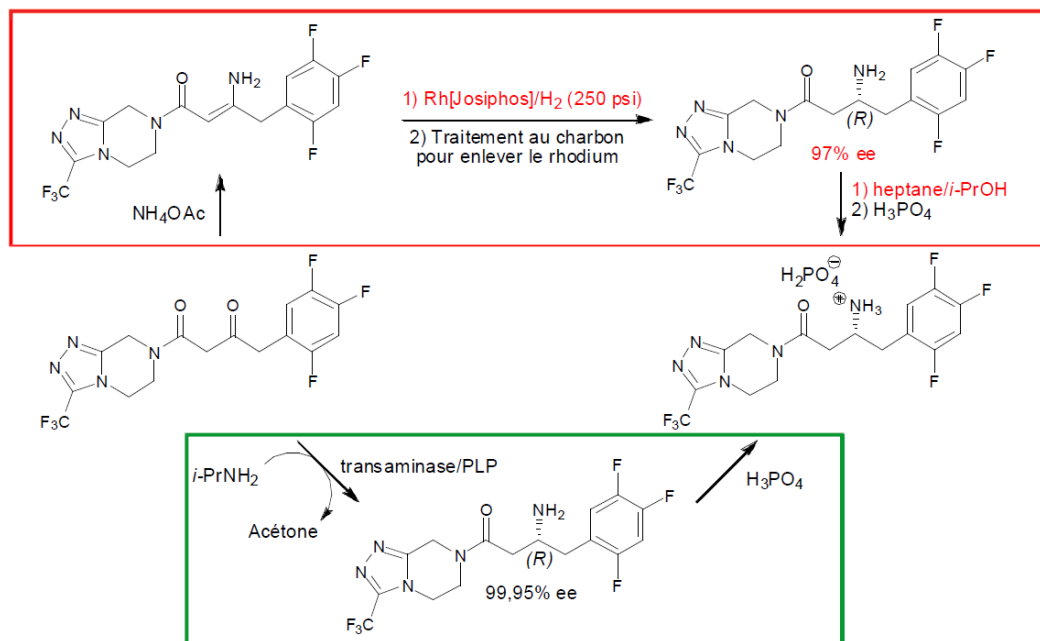
¹¹ Sylvain ANTONIOTTI, polycopie de cours de la chimie verte, université de NICE sophia antipolis, 2011/2011, p02

¹² Stéphanie Belaud, Article du « Journal du CNRS » n° 193 : « La catalyse, pilier de la chimie verte », février 2006, p01

¹⁴ Serge Léger, article de la chimie verte, Centre en chimie verte et catalyse, université de Montréal, 15 août 2011, p21

La synthèse n'est donc pas parfaite! On doit utiliser un catalyseur (**Figure 3**) plus performant et moins nocif pour l'environnement, Merck et Codexis, en partenariat, se sont donc intéressés à l'utilisation d'un catalyseur naturel et très performant: **une enzyme**¹⁵

Figure 3 : Utilisation d'un catalyseur dans synthèses du médicament Sitagliptin¹⁶



Les réactions en chimie verte sont des réactions réalisées en présence d'un catalyseur. Cet élément solide (hétérogène) ou liquide (homogène) permet d'économiser de l'énergie et de réduire le temps de réaction, et peut être, dans certains cas, récupéré et réutilisé.

La présence d'un catalyseur favorise la formation du produit recherché (sans ou peu de sous-produits). Il permet ainsi une meilleure utilisation des atomes des molécules de départ qui se retrouvent tous dans le produit désiré et non dans des produits secondaires qu'il faut séparer, recycler ou détruire.

Plus que 80 % des produits manufacturés qui nous entourent comme les plastiques et les carburants sont obtenus par des procédés catalytiques. Qui répondent simultanément aux nouveaux enjeux technologiques, économiques, environnementaux et sociétaux.

Un exemple ? L'un des défis actuels est de pouvoir utiliser la catalyse en chimie fine pour une synthèse plus propre de produits élaborés et complexes comme les médicaments.

À l'Institut de recherche sur la catalyse de Villeurbanne, la stratégie consiste à produire de façon automatisée et à haut débit de très grandes quantités de nouveaux catalyseurs, qui sont ensuite triés par analyse combinatoire.

¹⁵ Serge Léger, article de la chimie verte, Centre en chimie verte et catalyse, université de Montréal, 15 août 2011, p22

¹⁶ Serge Léger, article de la chimie verte, Centre en chimie verte et catalyse, université de Montréal, 15 août 2011, p22.

Une approche si prometteuse qu'elle fait partie de celles choisies par l'Union européenne pour accélérer la découverte de nouveaux catalyseurs.¹⁷

II.2. Prix spéciaux de chimie verte (Presidential Green Chemistry Challenge Awards)

En reconnaissance d'exemples remarquables de chimie verte, les Prix spéciaux de chimie verte ont été lancés en 1996 par l'U.S. Environmental Protection Agency (EPA).

En général, cinq prix sont donnés tous les ans au cours d'une cérémonie à l'Académie des sciences à Washington, D.C. Les prix sont donnés dans les trois domaines suivants : ¹⁸

1. L'utilisation de voies de synthèse alternatives pour la chimie verte, telles que :
 - catalyse/biocatalyse ;
 - procédés naturels, tels que photochimie et synthèse biomimétique ;
 - matières premières plus inoffensives et renouvelables (ex : biomasse).
2. L'utilisation de conditions réactionnelles alternatives, telles que :
 - solvants ayant un impact réduit sur la santé humaine et sur l'environnement ;
 - sélectivité accrue, déchets et émissions réduits.
3. La conception de produits chimiques plus sûrs qui soient par exemple :
 - moins toxiques que les voies alternatives courantes ;
 - fondamentalement plus sûrs vis-à-vis d'accidents potentiels. Exemples de chimie verte

dans le monde réel Pour vous initier au monde important et excitant de la chimie verte, des cas d'espèces réels sont incorporés tout au long de l'ouvrage.

II.3. Réactivité en chimie verte (utilisation des supports solides)

II.3.1. Alkylations des Phénols, Catéchols, et Alcools

L'alkylation de phénol s'est avérée être un choix populaire pour examiner l'efficacité de divers sources de fluorure. Yamawaki et Ando ont examiné l'efficacité de divers solides inorganiques en tant que support de KF pour favoriser l'O-alkylation du phénol avec de l'iodure méthylique et ont

¹⁷ Stéphanie Belaud, Article du « Journal du CNRS » n° 193 : « La catalyse, pilier de la chimie verte », février 2006, p23.

¹⁸ Colin Baird - Michael Cann, thèse de Chimie de l'environnement, partie (xxvii, xxix, xxx, xxxi), 2016.

trouvé l'alumine pour être le matériel de support le plus efficace (**Schéma 14**), donnant jusqu'à de 96% de produit après 4h à la température ambiante.¹⁹

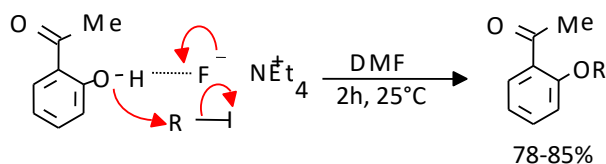


Schéma 14

Le Catéchol lui-même, le composé (**Schéma 15**) donne un bon rendement des produits methylenedioxy sur en réaction à CH_2Cl_2 ou CH_2Br_2 et CsF dans DMF

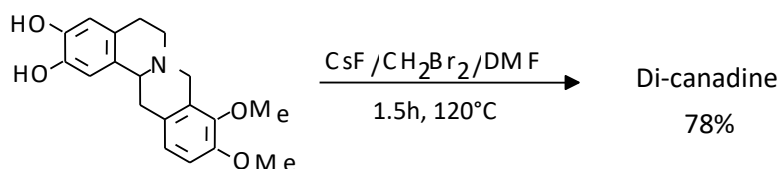


Schéma 15

Plus récemment, Chollet et col ont produit de bons rendements de 1,3-dioxolanes traitement du 1,2-cycloalkanediols et CH_2Cl_2 -DMF contenant un excès de CsF (**Schéma 16**). Cette méthode peut être appliquée aux diols sensibles tels que 5,6 diméthylidene-exo,-exo-2,3-norbornanediol.

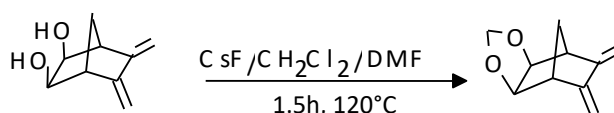
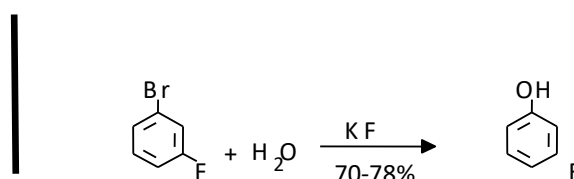


Schéma 16

II.3.2. Réaction d'élimination

En présence des solutés des fluorures alcalins (CsF, KF, KHF_2 , NaF, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$), il est possible d'effectuer l'élimination des atomes d'halogène liés aux différents groupements (**Schéma 17**).



¹⁹ Loudni Karim, Mémoire de master, recherche d'une nouvelle méthode de synthèse des tannins synthétiques ; 2014, p32-35.

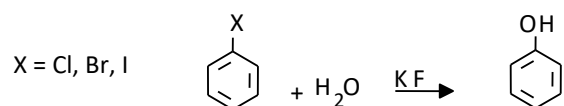


Schéma 17

En présence des fluorures métalliques

alkali, les groupements fluoroamino sont convertis en groupes fluoroimino et nitrile (**Schéma 18**).

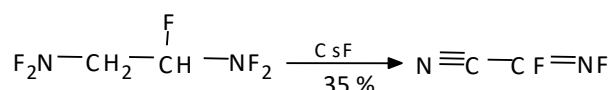


Schéma 18

II.3.3. Condensation

Le fluorure de potassium supporté sur alumine est une base solide capable de condenser le pipéronal avec phénylacétylène en l'absence de tout solvant (en milieu sec) à 20°C (**Schéma 19**). La condensation du benzaldéhyde a été également effectuée avec une série de composés carbonés.

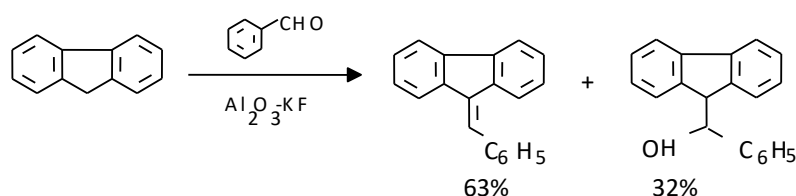


Schéma 19

Didier VILLEMIN et al ont utilisé les fluorures de potassium supportés sur alumine pour la condensation du 3(2)-Naphthofuranone avec des aldéhydes aromatiques sous irradiations micro-ondes (**Schéma 20**).

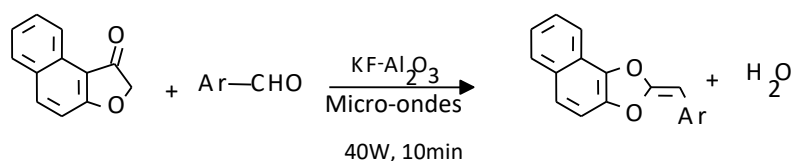
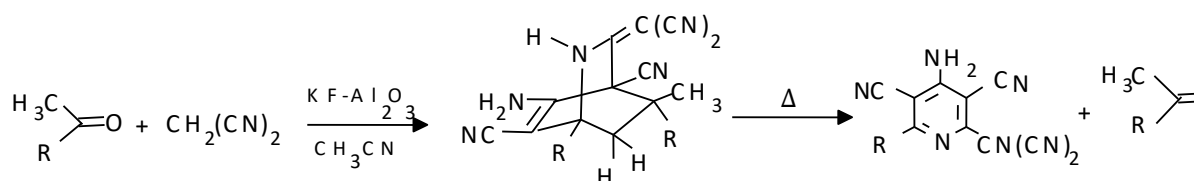


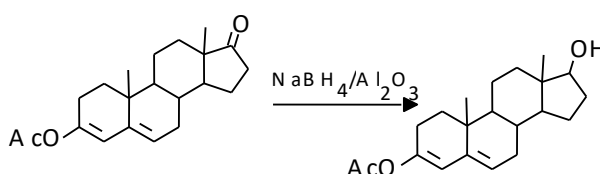
Schéma 20

La condensation multi étape d'une cétone avec le malononitrile à une molécule pontée. Cette condensation permet d'obtenir les produits pontés qui, par chauffage, donnent accès à des pyridines substituées, suite à une réaction de rétro Diels-Alder (**Schéma 21**).

**Schéma 21****II.3.4. Réaction d'oxydation et réduction sélective****II.3.4.1. Réduction conjuguée des carbonyles α β-insaturés et composés nitro**

Les avantages immédiats de ces réactifs qu'ils sont utilisés dans les solvants non polaires (par exemple benzène) et que des groupes alcali sensibles ne sont pas affectés.

NaBH₄/Al₂O₃ a été employé pour la réduction de cétones en présence des acétates d'énol (**Schéma 22**). Dans les conditions normales utilisées pour les réductions NaBH₄, les acétates d'énol subissent l'hydrolyse rapide.

**Schéma 22****II.3.4.2. Réduction des groupes carbonyle**

L'hydruure de tributylétain réduit normalement des aldéhydes et des cétones seulement s'ils soutiennent de forts groupes donneurs d'électrons. En présence du gel de silice, cependant, il ramène les aldéhydes et les cétones simples aux alcools correspondants.

Les sulfoxydes, les groupes nitro, les esters, les nitriles et les halogénures sont inchangés dans ces conditions. Le taux de réduction de groupes carbonyliques est dans l'ordre :

Cétones > alkyl d'aldehydes > dialkyl.

II.3.5. Polymérisation

La réaction du fluor avec le toluène en présence de potassium dans le diglyme à 20°C pour donner un dimère (**Schéma 23**).

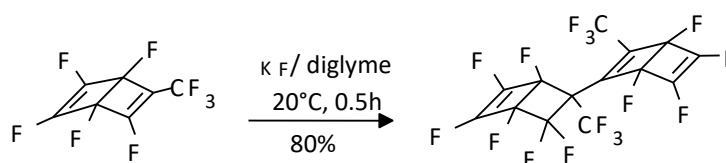


Schéma 23

L'ion de fluor lance la polymérisation des oxiranes perfluorés, tandis qu'en présence des catalyseurs anioniques traditionnels (butyllithium, carbonate de calcium), ça ne peut pas être performé (**Schéma 24**).

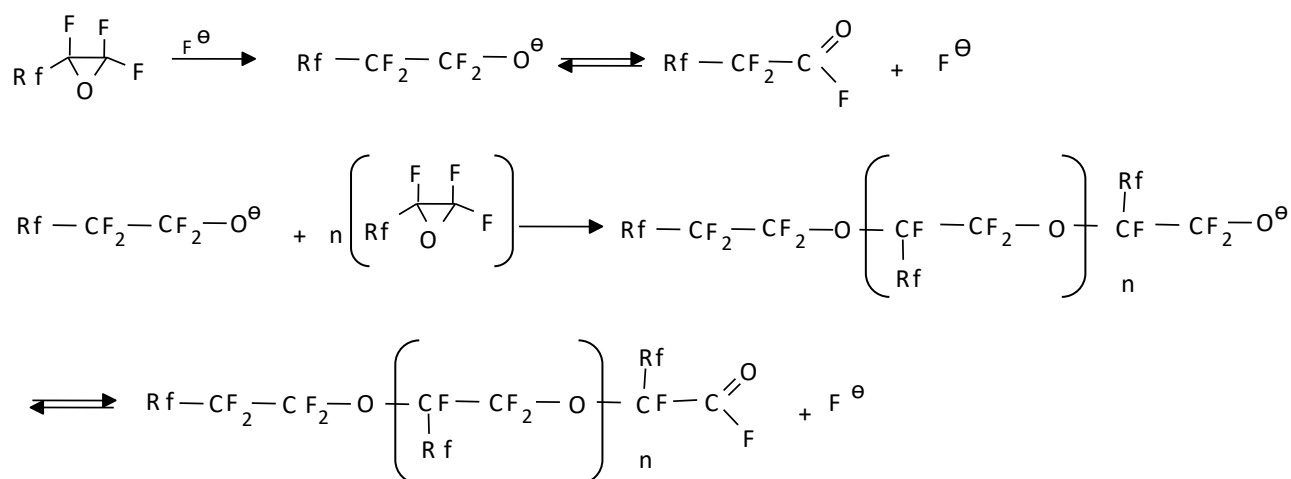


Schéma 24

II.3.6. Réactions avec les halogènes

Les anions générés par l'addition de l'ion fluor aux molécules contenant les liaisons multiples peuvent agir avec des halogènes. En présence du fluorure de potassium ou bien les F-oléfines dans les solvants aprotiques réagissent avec de l'iode pour donner un produit d'addition nucléophile conjugué d'iode monofluoré. En l'absence du fluorure de potassium, on n'observe habituellement pas l'addition de l'iode aux fluorooléfines. Les rendements d'iodures de fluoroalkyl changent dans une large gamme (de 7 à 70%), selon la structure de l'oléfine (**Schéma 25**).

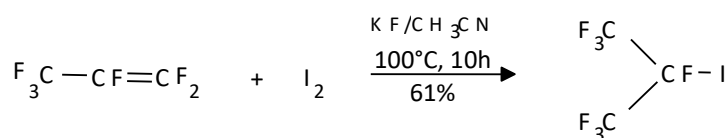


Schéma 25

En présence des fluorures alcalins (CsF, KF, KHF₂, NaF, Al₂O₃/KF), les composés carbonyles s'ajoutent quantitativement au mono chlorure de fluor ; le rendement du chloroxyperfluoroalcanes excède 90% (Schéma 26).

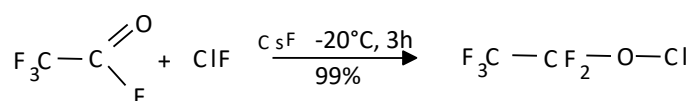


Schéma 26

Les composés carbonyliques perfluorés s'additionnent le fluor élémentaire, une fois catalysés par les fluorures métalliques alcalins. En l'absence de tels fluorures, ces réactions ne procèdent pas du tout ou mènent aux mélanges de produits difficiles à séparer. Puisque la réaction de l'addition contrôlée du fluor aux composés perfluorocarbonyles, catalysé par des ions de fluor, procède par des composés intermédiaires ou des états transitoires d'un type ionique, de telles réactions sont considérées comme fluorisation ionique.

II.3.7. Les réactions de Witting, Witting-Horner, Michael et Knoevenagel

Les réactions de Witting, Witting-Horner et Knoevenagel ont été réalisées en présence KF déposé sur alumine, sans solvant organique, La présence d'une petite quantité d'eau augmente la vitesse de réaction. Dans la comparaison de l'activité des fluorures de divers métaux alcalins dans la réaction de Knoevenagel, des auteurs ont montré que les fluorures du rubidium et de caesium sont plus actifs que les fluorures de potassium (Schéma 27).

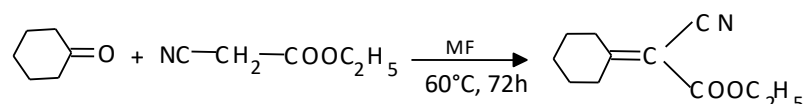


Schéma 27

Métal	Li	Na	K	Rb	Cs
-------	----	----	---	----	----

Rendement [%]	0	~5	52	77	71
---------------	---	----	----	----	----

Les auteurs japonais ont suggéré l'utilisation des fluorures alcalins comme bases pour catalyser des réactions de Michael et de Knoevenagel. L'utilisation des fluorures alcalins dans ces réactions au lieu des amines traditionnellement utilisées, des alkoxides, des sels d'ammonium d'acides organiques, ou des hydroxydes d'alcali permet de les effectuer sous des conditions plus douces et augmente considérablement les rendements des produits de réaction.

La réaction d'addition de Michael du malononitrile avec plusieurs cétones α - β insaturées dans le DMF sur $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ permet d'obtenir une série de produits d'addition (**Schéma 28**).

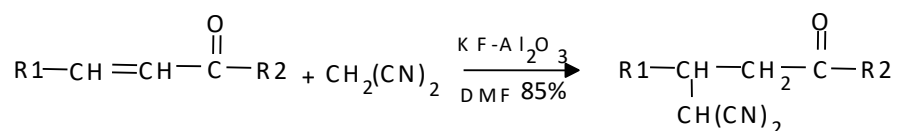


Schéma 28

Le Crotonate d'éthyle chauffée avec le cyanoacétate en présence du fluorure de potassium dans l'éthanol forme un produit d'addition de Michael (**Schéma 29**).

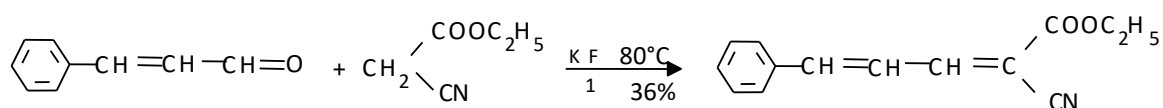


Schéma 29

Sous des conditions similaires, aldéhyde cinnamique donne un produit de la réaction de Knoevenagel (**Schéma 30**).

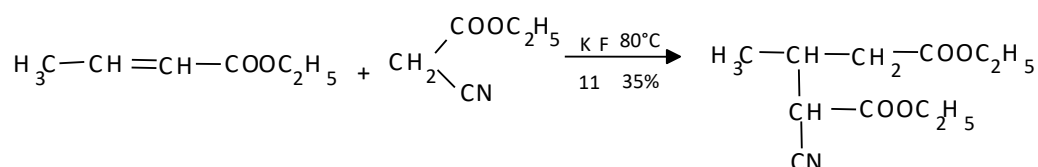


Schéma 30

Pour élucider le rôle du fluor dans la réaction de Knoevenagel, la cinétique de l'interaction du cyclohexanone avec le cyanoacétate fut étudiée.

II.3.8. Décarboxylation

Le chauffage des acides dicarboxyliques avec du fluorure de potassium a comme conséquence la décarboxylation partielle qui mène aux cétones cycliques ; l'acide pimélique donne le cyclohexanone, et l'acide adipique donne le cyclopropanone (**Schéma 31**).

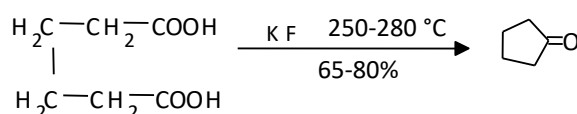


Schéma 31

Le même produit est formé dans la réaction du fluorure de potassium avec le difluorure de tétrafluorophthaloyl ou de l'anhydride tétrafluorophthalique à 310°C.

La réaction de l'anhydride tétrafluorophthalique avec du fluorure de potassium à 230°C en l'absence d'un solvant ou en présence du diméthylformamide à 110°C fournit l'intermédiaire bis lactone de l'acide α,α dihydroxyoctafluorodiphenylmethane-2,2'-dicarboxylique.

Ce dernier peut être facilement décarboxylé à 300°C pour donner l'octafluoroanthraquinone (**Schéma 32**).

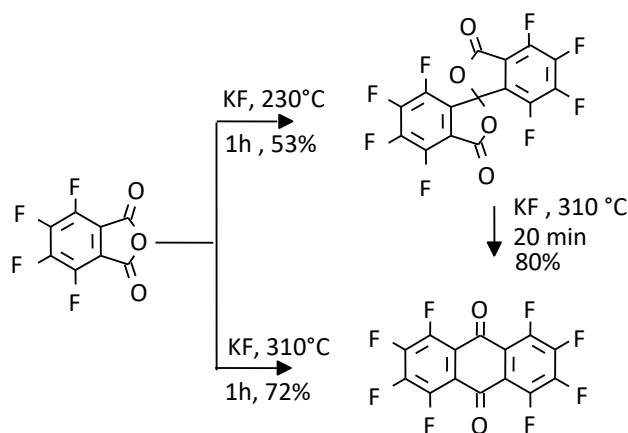


Schéma 32

Une fois chauffé avec du fluorure de potassium ou de caesium, l'anhydride 3,6-difluorophtalique subit des transformations similaires.

L'utilisation du fluorure de caesium dans ces de ce type de réactions permet d'abaisser la température de la décarboxylation par rapport au cas dans l'utilisation du fluorure de potassium; le fluorure de sodium est inactif dans de telles réactions.



Chapitre III

Les supports solides en tant que catalyseurs



III.1. Notion sur les catalyseurs

Un catalyseur est une substance, solide liquide ou gazeuse, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique et que l'on retrouve non transformée enfin de réaction chimique, il n'apparaît pas dans les produits finaux. Première conséquence de cette définition : les caractéristiques thermodynamiques de la réaction ne sont pas concernées puisque le catalyseur ne figure pas dans l'équation stœchiométrique.

La faisabilité de la réaction chimique reste la même. Le catalyseur de l'étape directe d'une réaction réversible reste le même que celui de l'inverse.

Grâce au catalyseur, il apparaît un nouveau chemin réactionnel plus facile qui est en général un cycle ininterrompu d'étapes élémentaires de combinaisons, transformations et régénérations. Un catalyseur ne modifie pas la thermodynamique de la réaction mais plutôt le mécanisme réactionnel de cette réaction, c.à.d. la nature et le nombre des étapes permettant passer de l'état des réactifs à l'état des produits, donc ne modifie pas le sens d'évolution d'un système réactionnel ni son état d'équilibre, donc il n'influe que sur la cinétique de la réaction chimique étudiée, il peut être recyclé et réutilisé une autre fois.²⁰

Tableau 1 : les différents types de catalyse

Catalyse	Intermédiaire réactionnel	Particularité
Homogène : Acido-basique	Carbocations, carbanions	Les réactifs et les produits sont dans une seule phase
Homogène : Oxydoréduction	Ions intermédiaires très réactifs	
Homogène Coordination	Complexes des métaux de transition	
Enzymatique	Complexes	Le catalyseur est d'origine biologique
Hétérogène		Le processus se fait entre deux phases différentes

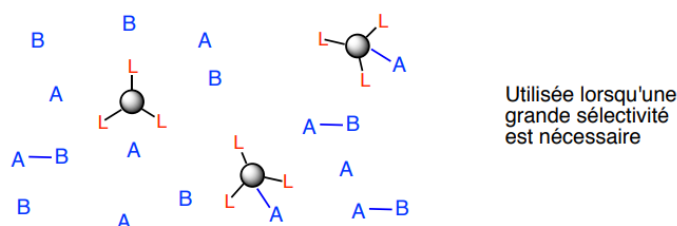
²⁰ LAHMAR HICHAM, Cours de catalyse et application, chapitre 1 : généralité sur la catalyse, USTHB, 2017, p07.

III.2. Classification des réactions catalysées

III.2.1. Catalyse homogène

Cette définition est donnée à une réaction catalysée par un catalyseur qui appartient à la même phase que les réactifs. On peut citer : ²¹

Figure 4 : surface du catalyseur homogène



III.2.1.1. Catalyse acido-basique

Les acides et les bases sont les plus simples des catalyseurs de la phase liquide et les plus anciennement connus. Plusieurs définitions leur sont associées. un acide est une substance qui a tendance à perdre un proton ; une base est une substance capable de capter un proton. La définition de Lewis englobe les acides de Bronsted ainsi que tous les composés pouvant donner ou accepter des paires d'électrons.

Dans les réactions de catalyse acido-basique, l'une au moins des étapes est un transfert de proton du catalyseur au substrat S (catalyse acide) ou du substrat au catalyseur (catalyse basique). Le substrat intervient, ce fait, soit comme base, soit comme acide, et la réaction implique donc un équilibre protéolytique l'étape lente du processus.

Catalyse générale du premier type : où tous les acides présents peuvent intervenir, l'équilibre-protéolytique n'est pas l'étape lente du processus :

Catalyse générale du deuxième type : qui est donc une catalyse générale de la deuxième étape par les bases conjuguées.

Les catalyseurs acides sont employés dans les réactions mettant en jeu des substrats insaturés (hydratation), des acides carboxyliques et des alcools (estérification), des esters (hydrolyse), alors en catalyse acide, le proton est généralement l'espèce active, le rôle des acides de Lewis se limitant à exalter la force des acides protoniques elles s'associant avec ceux-ci, par contre en catalyse basique l'agent OH^- forme des radicaux pendant la réaction.

²¹ LAHMAR HICHAM, Cours de catalyse et application, chapitre 1 : généralité sur la catalyse, USTHB, 2017, p08-p12.

Tableau 2 : Classification de quelques acides et bases

Acides durs	$H^+, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, BF_3, AlCl_3,$ $Al(CH_3)_3, RCO^+$
Acides mous	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Hg^+, Pd^{2+}, Ti^{3+}, CH_3Hg^+, GaCl_3, I_2$, métaux, carbènes
Bases dures	$F^-, OH^-, CH_3COO^-, H_2O, ROH, R_2O, NH_3, RNH_2$
Bases molles	$I^-, H^-, R^-, CN^-, RSH, R_2S, CO, C_6H_6$

III.2.1.2. Catalyses redox

Le phénomène fondamental de cette catalyse est le fait que le transfert direct d'électrons d'un composé riche en électrons, le réducteur, à un composé pauvre en électrons, l'oxydant, est plus lent que le transfert d'électrons du réducteur au catalyseur, suivi du transfert du catalyseur à l'oxydant. Ainsi, l'ion Cu^{2+} catalyse l'oxydation du palladium métallique par l'oxygène moléculaire :



L'oxydation catalytique joue un rôle central dans l'industrie chimique, car au cours de la synthèse de bon nombre de commodités de tous les jours, au moins une étape dans leur cycle de production est une étape d'oxydation.

Plus de la moitié des produits obtenus par des procédés catalytiques, en incluant les synthèses de NO, SO₃ et du soufre (par oxydation de NH₃, SO₂ et H₂S, respectivement), et pratiquement tous les monomères utilisés pour la production de fibres et plastiques le sont de cette façon.

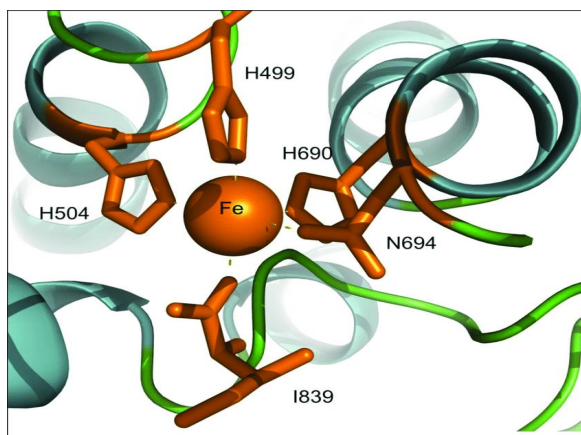
Tableau 3: comparaison des procédés d'oxydation en catalyse homogène et hétérogène

Paramètres caractéristiques	Catalyse hétérogène	Catalyse homogène
Molécules de réactif et produit	«simples », hydrocarbures et oxygénés C1 à C10	« complexes » et variées
Catalyseurs	Métaux et oxydes de métaux de transition (solides)	Métaux ; complexes de métaux de transition (en solution)
Température (°C)	250 à 800	0 à 200
Solvant	sans	Divers
Agents oxydants	air, O ₂ , N ₂ O par ordre décroissant d'emploi	hydroperoxydes, H ₂ O ₂
Profondeur d'oxydation	forte (2-14 électrons)	moins forte (2-8 électrons)
Procédé	continu	discontinu
Challenges	oxydation sélective des alcanes, des produits issus de la biomasse...	« hétérogénéisation » des catalyseurs, solvants et oxydants bénins...

III.2.1.3. Catalyse de coordination

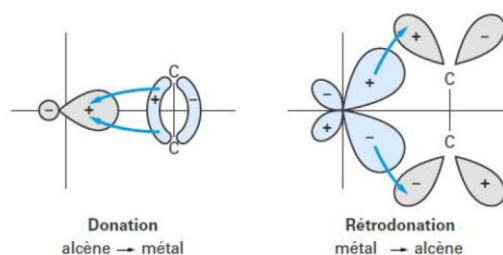
Concerne les processus qui mettent en œuvre des complexes, des métaux de transition solubles susceptibles d'activer par coordination (**Figure 5 et 6**). L'activation de ces partenaires en tant que ligands au sein de complexes favorise dans certaines conditions leur interaction et leur transformation en produits.

Figure 5 : Coordination de l'atome de fer catalytique de la LOX1 de soja²²



²² Jean-christophe Alberti, thèse du mécanisme du catalyseur de lipoxygénase-1-olive, figure 12, décembre 2013.

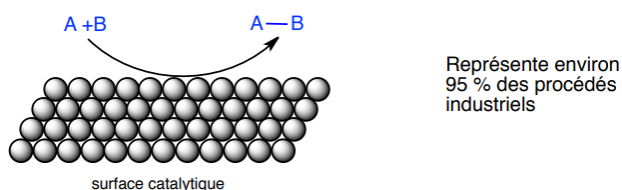
Figure 6 : représentation de la liaison métal-oléfine ²³



III.2.2. Catalyse hétérogène

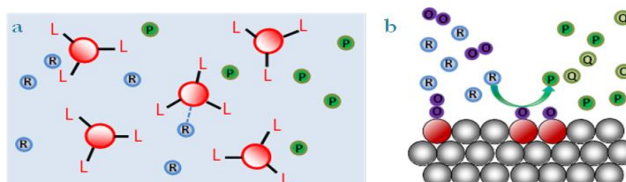
Si le catalyseur se trouve dans une autre phase que les réactifs et les produits, on parle de la catalyse hétérogène. Dans le cas où le catalyseur se trouve à l'état solide, il catalyse donc une réaction en phase gazeuse ou en phase liquide. Il a été pendant longtemps traitée indépendamment de la catalyse homogène. L'ignorance de la nature physicochimique exacte d'un solide et de sa structure ajoutait à la difficulté ; catalyseur solide ressemblait assez à la 'pierre' philosophale qu'on pensait capable de transmuter en or plusieurs millions de fois son poids de vil métal.

Figure 7 : surface du catalyseur hétérogène ²⁴



Les applications industrielles de la catalyse par les solides ont été développées, bien avant que leur scientifique aient aboutie à des résultats positifs, et ce fait n'a pas peu contribué à prolonger jusqu'à nos jours cette attitude d'esprit peu rationnel

Figure 8 : Schéma d'interactions entre molécules de réactif R et catalyseur pour donner un produit P ou des produits P + Q. ²⁵



²³ LAHMAR HICHAM, Cours de catalyse et application, chapitre 1 : généralité sur la catalyse, USTHB, 2017, p20.

²⁴ LAHMAR HICHAM, Cours de catalyse et application, chapitre 1 : généralité sur la catalyse, USTHB, 2017, p21.

²⁵ LAHMAR HICHAM, Cours de catalyse et application, chapitre 1 : généralité sur la catalyse, USTHB, 2017, p22.

III.2.3. Catalyse enzymatique :

Enzyme Protéine ou acide nucléique qui contient un site actif où se fixe le substrat (réactif) et où s'opère sa transformation en produit.

Site actif :

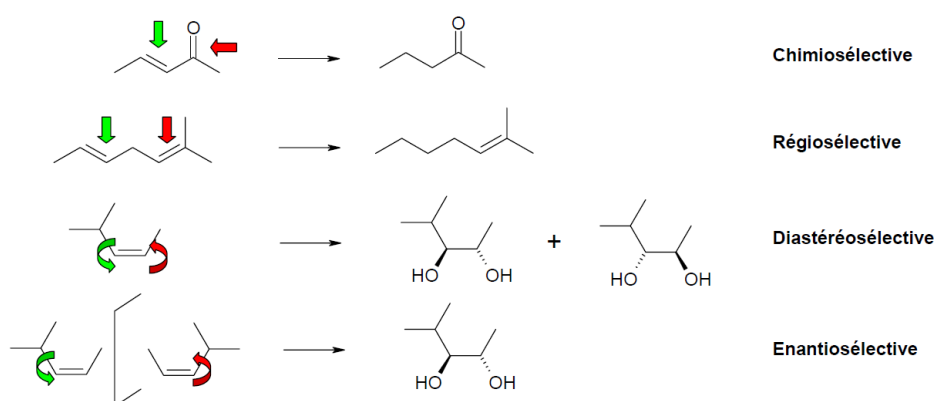
- retrouve son état initial après libération des produits ;
- spécifique de la réaction qu'il catalyse.

III.3. Importances des catalyseurs

Ils sont très employés industriellement, notamment en pétrochimie (reformage, isomérisation des alcanes...) elle concerne les réactions dans lesquelles les réactifs ne sont pas dans la même phase que le catalyseur (solide).²⁶

- On peut dire qu'il réduit les quantités de déchets par rapports aux réactions stœchiométriques (effet de premier degré) d'où on distingue alors trois réactions chimiques du cycle catalytique
 - Chimisorption** : il s'agit en fait d'une véritable réaction avec formation de liaisons chimiques entre les réactifs et les sites actifs de la surface du catalyseur ;
 - Réaction** : c'est à dire transformation des espèces chimisorbées ;
 - Désorption** du ou des produits et régénération du catalyseur.
- Apporter la sélectivité dans les réactions **figure 9** (effet de second degré) :

Figure 9 : la sélectivité dans les réactions²⁷



²⁶ LAHMAR HICHAM, *Cours de catalyse et application, chapitre 1 : généralité sur la catalyse*, USTHB, 2017, p17-20.

²⁷ Stéphanie Belaud, Article du « Journal du CNRS » n° 193 : « La catalyse, pilier de la chimie verte », février 2006, p05.

Les caractéristiques physiques essentielles des solides employés en catalyse hétérogène sont le volume poreux, la répartition des pores et la surface spécifique, plus les caractéristiques suivantes :

- **L'activité** (qui est une expression de la vitesse de réaction) est estimée à partir des courbes d'évolution du taux de conversion en fonction du temps de travail et s'exprime en quantité de réactif transformé par unité de masse du catalyseur et par unité de temps.
- **La sélectivité** est en fait le caractère primordial du choix du catalyseur. En effet, il est rare qu'une transformation ne mène qu'à un seul produit ; les réactions secondaires imposent la mise en œuvre de procédés de séparation très coûteux économiquement et écologiquement. La connaissance des mécanismes est ici importante pour connaître l'origine des produits indésirables (transformation directe du réactif, réaction secondaire du produit sur le réactif, sur le catalyseur...) et agir sur les conditions opératoires pour trouver le meilleur compromis.
- **Enfin la stabilité**, c'est-à-dire la durée de vie du catalyseur détermine le temps d'utilisation avant régénération ou changement du matériau.²⁸

III.4. Evaluation la performance d'un catalyseur

La performance d'un catalyseur s'appuie sur les points suivants :

- TurnOver Number = **TON** : nombre de moles de substrat converties par le catalyseur avec son inactivation. En pratique, pour une réaction totale, c'est l'inverse du taux catalytique. Ce nombre est sans dimension ;
- TurnOver Frequency = **TOF** : nombre de moles de substrat converties par le catalyseur par unité de temps, c'est-à-dire le TON par unité de temps. Ce nombre est dimensionné en s^{-1} ;

Si catalyseur supporté, et donc recyclable :

- **Nombre de cycles** : nombre de fois où le catalyseur recyclé d'une réaction peut être engagé dans une nouvelle réaction en conservant sa performance et éventuellement ;
- **Leaking** : fraction de catalyseur (souvent de métal) perdue à chaque cycle.²⁹

²⁸ Sylvain ANTONIOTTI, polycopie de cours de la chimie verte, université de NICE sophia antipolis, 2011/2011, p43.

²⁹ Sylvain ANTONIOTTI, polycopie de cours de la chimie verte, université de NICE sophia antipolis, 2011/2011, p08.

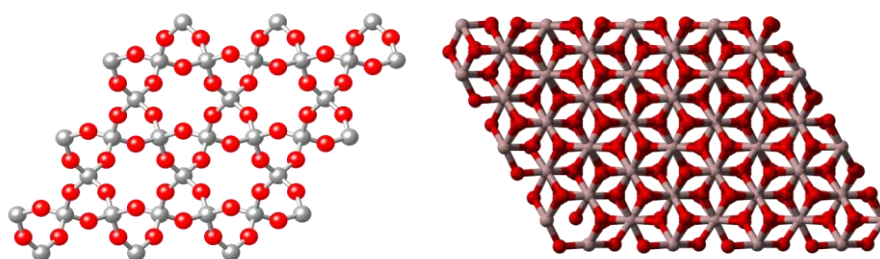
III.5. Les supports solides, différentes structures

Les gammes des structures solides inorganiques pouvant servir de supports est remarquablement importante, on peut cependant distinguer trois types de solides : ³⁰

III.5.1. Solide amorphes

Ils présentent des pores d'une répartition hasardeuse, plus au moins imperméables aux molécules de réactifs permettant ainsi une réaction à la surface irrégulière ou peut dans les trous ou pores (ex : SiO_2 , Al_2O_3) (**Figure 10**).

Figure 10 : surface de SiO_2 , et Al_2O_3



III.5.2. Solides lamellaires

Les structures des composés lamellaires sont caractérisées, en général, par la présence de feuillets structuraux moléculaires correspondant à des modes de liaisons simples, entre lesquels sont insérés, selon le cas, des anions, des cations, des blocs structuraux ou des molécules. Les feuillets ont une symétrie quaternaire ou ternaire ; dans ce dernier cas, les structures peuvent être polytypiques. Le phénomène de syntaxe se produit entre polymorphes ou entre substance de compositions chimiques différentes, ayant des structurels (plan aromatiques identiques).

Dans certains cas, une syntaxe ordonnée entre blocs structuraux permet de rendre compte des compositions chimiques des phases multiples observées dans certains systèmes non-stœchiométriques, notamment pour les composés des terres rares.

³⁰ Allili Radia et Lamri Kahina, *Mémoire de master, encadré par Pr Hachemi, utilisation des supports solide dans la synthèse organique*, 2016/2017, p27-30.

III.5.3. Solides microporeux

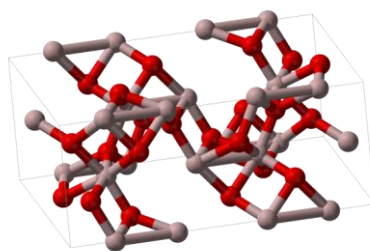
Leur structure comprend un étage régulier de canaux dans lesquels des molécules des dimensions appropriées peuvent s'insérer (ex : zéolites) la taille des pores et leurs tortuosité peuvent être légèrement modifiées permettant le tamisage souhaité des molécules de réactifs ou de produits

III.6. Les supports solides utilisés

III.6.1. L'alumine (Al_2O_3)

L'alumine ou oxyde d'aluminium (**Figure 11**), de formule chimique Al_2O_3 , est un composé chimique qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydratée mélangée avec de l'oxyde de fer.

Figure 11 : la structure de l'alumine.



Elle peut être utilisée sous forme céramique frittée à haute température, elle résiste à l'abrasion et on en fait des supports de fils en textile et des embouts de pulvérisateurs de poudres ou de liquides chargés. C'est également un réfractaire pour les revêtements des fours de haute température et pour des éléments tubes ou moufles pour les réacteurs haute température. Sous forme de fibres assemblées en nappes ou tissus c'est une isolante haute température.

D'une manière plus générale, l'alumine est employée en catalyse hétérogène comme support de particules métalliques et d'oxydes, mais aussi comme catalyseur acide intrinsèque du fait de la présence de groupes hydroxyle de surface. Son acidité peut être modulée par la formation d'oxydes ternaires amorphes ou cristallisés : aluminosilicates amorphes, zéolithes, matériaux méso-poreux, céramique sont autant de familles de matériaux permettant de répondre à la réactivité souhaitée.

III.6.1.1. Utilisation de l'alumine comme support solide ³¹

L'alumine est un matériau utilisé dans des domaines très diversifiés : électronique, électrotechnique (isolant haute tension), optique de puissance (laser, elle est utilisée en grande partie dans la fabrication de céramique, verre, porcelaine, bougies d'allumage ainsi que dans la chimie (support de catalyseur) notamment au cours des dernières années où l'utilisation des supports minéraux, pour effectuer des réactions organiques, s'est considérablement développée, en particulier depuis les travaux de Mazur sur les réactions en milieu sec.

Les solides appelés à jouer un rôle de support comportent des sites catalytiques qui peuvent être par exemple des métaux très dispersés ou des sites acido-basiques.

L'activité de ces solides dépend de la concentration en sites actifs accessibles aux réactifs.

L'efficacité de la dispersion du réactif, la nature des espèces adsorbées, la nature de l'interaction support-réactif et la porosité sont les données essentielles à la connaissance du réactif supporté.

Les solides inorganiques amorphes utilisés dans les transformations organiques peuvent être classés en trois catégories :

- a. Comme supports insolubles pour des réactions inorganiques stoechiométriques (oxydants) et comme supports favorisant la dispersion des réactifs ;
- b. Comme catalyseurs ou support de catalyseurs qui peuvent promouvoir des réactions organiques en phase hétérogène ;
- c. Comme adsorbants, ils peuvent également par activation de surface jouer le rôle des solvants solides dans les réactions biomoléculaires.

On peut citer l'alumine qui existe sous trois formes, basique, neutre, acide avec des tailles de pores variés, comme le montre le schéma suivant :

³¹ Richari Ryma, *Mémoire de master, utilisation des supports solides en chimie verte* ; 2012, p46

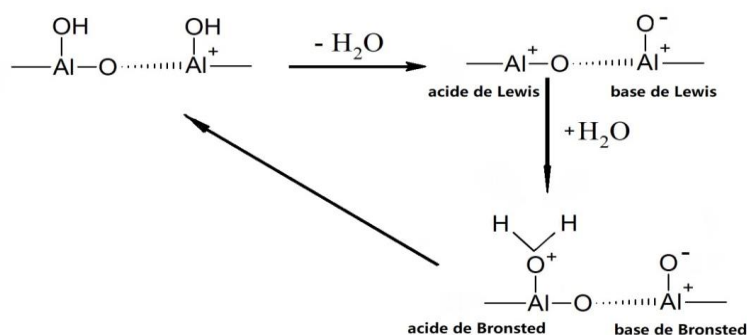


Schéma 33 : les trois formes de l'alumine ³²

III.6.2. Le fluorure de potassium supporté sur l'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$)

La plupart des catalyseurs hétérogènes basiques sont sous forme d'oxydes et les sites basiques sont des ions O^{2-} avec des environnements différents selon leurs types, si les sites basiques sont constitués par des éléments autre que O^{2-} ; les catalyseurs peuvent montrer des propriétés catalytiques différents³³, le $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ est le plus largement étudié parmi les catalyseurs du type non oxyde.

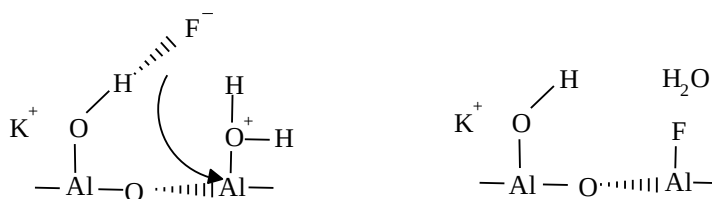


Schéma 34 : la réactivité des fluorures métalliques déposés sur alumine³⁴

L' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ a été utilisé en chimie organique et considéré comme un catalyseur commode à cause de sa manipulation facile après des réactions, il a une large application dans la chimie est souvent connue comme étant un solide basique, Ainsi ; il est parmi les meilleurs réactifs supporté étudiés et le plus fréquemment employés bien que les raisons de sa haute activité catalytique restent pour le moins inconnus ainsi que l'influence des différents fluorures métalliques; ce que

³² Hachemi Mohamed Amine, Mémoire de magistère, élaboration d'une nouvelle méthode de synthèse des tannins synthétiques ; 1999, p43.

³³ H Lee, et autres, article catal A Chem, 1983.

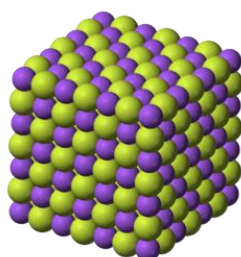
³⁴ Hachemi Mohamed Amine, Mémoire de magistère, élaboration d'une nouvelle méthode de synthèse des tannins synthétiques ; 1999, p46.

l'on peut dire c'est que le $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ apparait comme un remarquable réactif supporté qui agit comme un solide hyper basiques, ont récemment ; mis plus de lumière sur cette notion. ³⁵

III.6.3. Fluorure de sodium (NaF) ³⁶

Le fluorure de sodium (**Figure 12**) est un composé ionique inorganique (cristaux blanc ou poudre) qui se dissout dans l'eau pour donner des ions Na^+ et F^- séparés, il cristallise en un motif cubique où Na^+ et F^- occupent des sites de coordination octaédriques; son espacement est environ 462 pm.

Figure 12 : fluorure de sodium ³⁷



Le NaF a de nombreuses applications chimiques de spécialité en synthèse et en métallurgie extractive, il réagit avec les chlorures électrophiles, notamment les chlorures d'acyle, les chlorures de soufre et le chlorure de phosphore. Comme d'autres fluorures, le NaF trouve son utilité dans la distillation en synthèse organique.

Il peut être utilisé pour produire des fluorocarbures. Ce procédé a l'avantage d'être simple à réaliser à petite échelle mais est rarement utilisé à l'échelle industrielle en raison de l'existence de techniques plus efficaces.

III.6.4. Les argiles

Les argiles sont des matières premières naturelles utilisées depuis l'antiquité dans de nombreux domaines. Ces matériaux argileux constituent souvent des mélanges naturels complexes de minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables. Chaque

³⁵ D.J.Sung et al, cours : application des catalyseurs; 2005, p20.

³⁶ FLUORURE DE SODIUM, thèse de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, le 9 mai 2009.

³⁷ FLUORURE DE SODIUM, thèse de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, le 9 mai 2009.

minéral argileux a été formé dans un environnement chimique et climatique précis, avec lequel il se trouve en équilibre. Ainsi s'explique la variété des minéraux argileux.³⁸

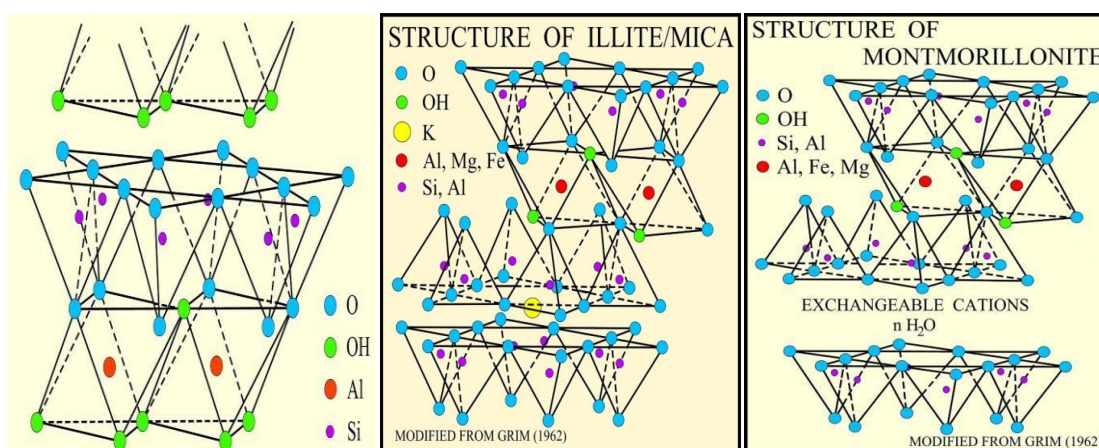
Ce sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets. Il n'existe pas de définition unique du terme « argile ». Ce mot englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. Cette définition dépend de la discipline concernée: Le géologue ou le pédologue considèrent comme « argile » tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 ou 4 microns selon les cas.

Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelque soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leurs comportements au chauffage.

Les minéraux argileux peuvent se classer en trois principaux types (**Figure 13**) :

1. **type 1** : (ou T-O) à une couche d'octaèdre (O) et une couche de tétraèdre (T) ;
2. **type 2** : (ou T-O-T) à une couche d'octaèdre (O) encadrée par deux couches tétraédriques ;
3. **types 3** : (ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres.

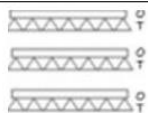
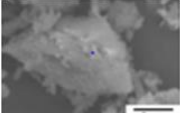
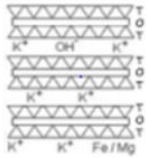
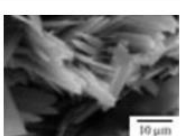
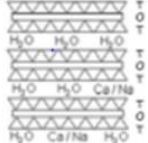
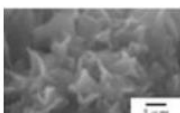
Figure 13 : modèles structuraux des différents phyllosilicates (kaolinite, illite, montmorillonite)³⁹



³⁸ Mémoire de master, Etudes des propriétés des géopolymères élaborés à partir des kaolins de TAMAZERT, Chapitre I : Généralités sur les argiles et les kaolins, 2017, p07.

³⁹ Mémoire de master, Etudes des propriétés des géopolymères élaborés à partir des kaolins de TAMAZERT, Chapitre I : Généralités sur les argiles et les kaolins, 2017, p07.

Tableau 4 : Caractéristiques de quelques argiles⁴⁰

Argile	Type	Structure	Observation MEB	S _{BET} totale (m ² /g)	pH naturel
Kaolin	1 : 1			10	4,8
Métakaolin	-			17	4,7
Illite	2 : 1			100-175	8,0
montmorillonite	2 : 1			700-800	8,0

III.6.4.1. La bentonite

Est un minéral industriel principalement composé d'argile. Générée à partir de cendres volcaniques, Le type de bentonite le plus recherché est celui constitué de montmorillonite. Cette argile a été découverte pour la première fois en 1980 dans le Wyoming, ce qui explique pourquoi elle est communément appelée bentonite du « Wyoming ». Cependant, d'importants gisements de ce matériau ont également été trouvés dans le Montana et le Dakota du Sud. Cette bentonite particulière est populaire en raison de sa chimie et de sa structure unique qui lui permettent d'être fonctionnelle dans un large éventail d'applications. La bentonite est aussi très fine, elle a une capacité à produire une "charge électrique" lorsqu'elle est hydratée, elle offre aussi une sensation de velouté.⁴¹

⁴⁰ Mémoire de master, Etudes des propriétés des géopolymères élaborés à partir des kaolins de TAMAZERT, Chapitre I : Généralités sur les argiles et les kaolins, 2017, p08.

⁴¹ Chef de file en distribution, article sur la bentonite, Polymères, Tuyaux de PVC et Fournitures d'échantillonnage du sol, 14 février 2018.

III.6.4.2. L'utilité de la bentonite

Lorsque la bentonite entre en contact avec l'eau, son volume peut atteindre jusqu'à 6 fois sa taille initiale. Ses propriétés gonflantes et adhésives sont ce qui en fait un matériau intéressant pour une large gamme d'applications.

Elle est conçue par extraction et, même avec une teneur en humidité de 30 %, elle demeure solide. Une fois extraite, elle est généralement broyée et traitée avant d'être utilisée. L'une des utilisations les plus courantes de la bentonite est le forage de puits. Elle est utilisée comme composante de boue pour le forage et sert à sceller les parois du trou de forage, à enlever les déblais de forage et à lubrifier la tête de coupe. ⁴²

III.6.5. Autres domaines d'utilisation

- **La fonderie :**

La bentonite est couramment utilisée comme matériau de liaison dans la préparation du sable pour produire de l'acier, du fer et d'autres matériaux.

- **Les marchés environnementaux :**

La bentonite a des propriétés d'absorption qui la rendent extrêmement utile pour la purification des eaux usées, en plus d'être la couche protectrice active des revêtements en argile géo-synthétique.

- **L'agriculture :**

Couramment utilisée comme complément alimentaire pour les animaux, la bentonite aide également à la granulation dans la production de grains pour les animaux et comme élément d'amélioration du sol.

- **La pharmaceutique :**

Cette industrie tire également parti des propriétés d'absorption en utilisant la bentonite comme agent de remplissage dans les produits pharmaceutiques, car elle forme une pâte.

III.6.6. Classification selon la couleur

Pour reconnaître une bentonite de bonne qualité, il suffit de regarder sa couleur, elle doit être d'une couleur grise / crème. Et tout ce qui approche d'un blanc pur est suspect.

⁴² *Chef de file en distribution, article sur la bentonite, Polymères, Tuyaux de PVC et Fournitures d'échantillonnage du sol, 14 février 2018.*

Les autres couleurs sont en fonction de la concentration en oxyde de fer dans l'argile de bentonite : ⁴³

- **Rose** : Ces roches argileuses ne sont pas retrouvées au naturel, telles quelles. Il s'agit d'un mélange d'argile rouge et d'argile blanche. Ce mélange a pour but d'augmenter la concentration en oligo-éléments de l'argile blanche tout en diminuant la concentration en fer de l'argile rouge ;
- **Jaune** : Riches en oxyde de fer et magnésie vont apaiser de nombreuses douleurs (articulaires, musculaires) et tonifier la peau, appliquées en masques, la peau et les cheveux normaux l'apprécient tout particulièrement.
- **Verte** : Les argiles vertes présentent une faible teneur en fer, ce sont généralement les montmorillonites et les illites ;
- **Blanche** : Ces argiles ne contiennent aucune substance colorée. Leur formation n'a donc pas été perturbée, elle a été uniforme. On retrouve le plus souvent des kaolinites ;
- **Rouge** : Ces argiles sont riches en oxyde de fer, très reminéralisantes, elles sont idéales en usage externe pour les peaux irritées, fatiguées ou ternes qu'elles adoucissent et purifient ;

III.7. Le choix du support

L'alumine est un support très intéressant, il a été montré que son utilisation permettait d'obtenir, à la fois, un milieu doux et des réactions très sélectives

Le fluorure de potassium supporté sur alumine trouve un très large domaine d'application, la littérature contient de nombreux exemples, telles les réactions d'alkylation, d'élimination, d'addition, de condensation, d'éolisation, et de couplage etc.

En fait, l'avantage de réactions sur support solide est la possibilité d'une plus grande réactivité et/ou d'une meilleure sélectivité des réactifs déposés, outre la grande facilité d'utilisation. ⁴⁴

⁴³ François HERNOT, mémoire de doctorat, *L'argile et son utilisation à l'officine*, p45-46.

⁴⁴ Loudni Karim, Mémoire de master, *recherche d'une nouvelle méthode de synthèse des tannins synthétiques* ; 2014, p30.

III.8. Le choix du chargement

La charge du fluorure de potassium (NaF) est le rapport de la quantité (en mmol) de réactif sur la quantité d'alumine (en g). Ce chargement peut être fondamental dans certains cas.

La nature des réactifs supportés MF-Al₂O₃ (M=métal) dépend de la préparation du réactif tel que la concentration les conditions de séchage : γ -alumine de surface spécifique de 125m²g⁻¹, représente à une concentration de 2 mmol g⁻¹ une monocouche théorique de paire d'ions à travers la surface hydroxylée⁴⁵

⁴⁵ *Mémoire de master, Etudes des propriétés des géopolymères élaborés à partir des kaolins de TAMAZERT, Chapitre I : Généralités sur les argiles et les kaolins, 2017, p30.*



Partie expérimentale

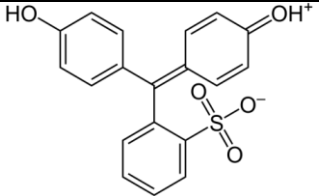
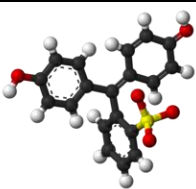
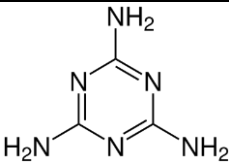
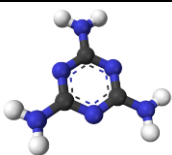
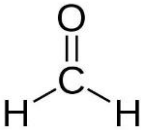
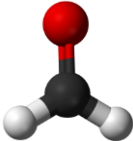
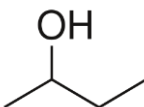
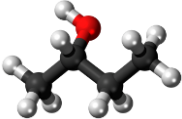
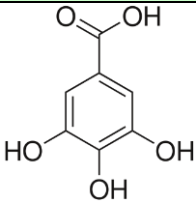
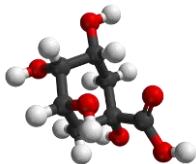
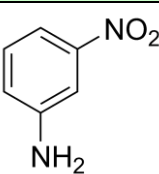
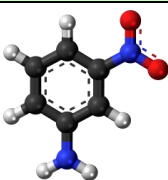
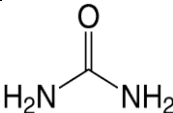
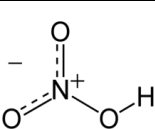
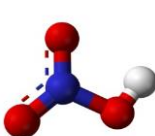
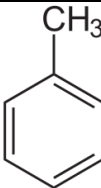
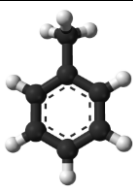
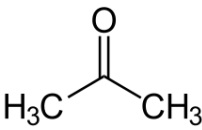
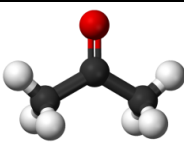


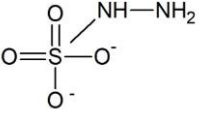
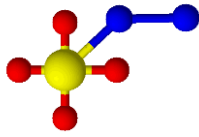
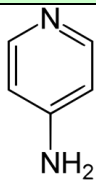
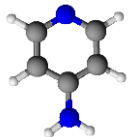
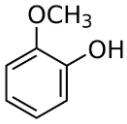
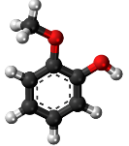
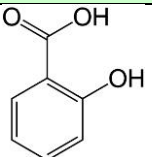
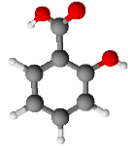
1. Matériels et méthodes

1.1. Les catalyseurs utilisés

- **En milieu acide** : H_2SO_4 95%, HCl 63% ;
- **En milieu basique** : Na_2CO_3 , NaOH ;
- **Supports solide acide** : bentonite basique (activé par Na_2CO_3), NaF , Alumine, Alumine/KF ;
- **Supports solide basique** : bentonite acide (activé par HCl).

1.2. Les produits utilisés

Phénol rouge (red)		Mélamine	
			
Formol		Butan-2-ol	
			
Acide gallique		Nitro-aniline	
			
Urée		Acide nitrique 63%	
			
Toluène		Acétone 99%	
			

Hydrazine sulfate		4-Aminopyridine	
			
2-Méthoxyphénol 98%		Acide salicylique	
			

1.3. Analyse chromatographique sur couche mince

A été effectué au niveau de l'unité de recherche URMPE les plaques ont base de gel de silice 0.2mm

- **La phase stationnaire** → la silice ;
- **La phase mobile (éluant)** → le dichloro-méthane et l'éthanol (50 - 50) ;
- **Produit de dilution** → acétonitrile ;
- **Révélateur** → l'iode (iodine crystals).

Elle était utilisée avec tous les produits finaux des réactions.

1.4. Analyse par micro-ondes

Quand les réactions sont couplées à l'irradiation par les micro-ondes, il en résulte des procédés efficaces et propres avec de notables améliorations par rapport aux méthodes classiques. Pour tirer le meilleur profit des effets spécifiques des micro-ondes, il convient de considérer des réactions mettant en jeu des mécanismes polaires. Le four micro-ondes utilisés est un four commercial modifier T= M.Low > 130°C.



Les réactions suivantes ont été effectuées sur cet appareil :

1. Mélamine + formol (milieu basique NaF) ;
2. Hydrazine sulfate + formol (milieu basique NaF) ;
3. 4-amino pyridine + acide salysilique (milieu basique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$).

1.5. Analyse par infrarouge

Réalisée Laboratoire de recherche Traitement et Mise en Forme des Polymères (L.T.M.F.P), au niveau de l'institut National des Hydrocarbures et de la Chimie (INH).

L'appareil utilisé est l'infrarouge ATR (SMART OMNI- transmission), son composant principal est un cristal de ZnSe très sensible (pour les solides), à cet effet j'ai préparé des pastilles de KBr pour le traitement des liquides en mode de transmission.



Les produits finaux des réactions suivantes :

- 1- Résultats de CCM analyse quantitative, prosuit 1 et 2 ;
- 2- Base de schiff : 4-amino-pyridine + acide salicylique (milieu basique) après micro-ondes ;
- 3- Base de schiff : 4-amino-pyridine + acide salicylique (milieu basique) avant micro-ondes ;
- 4- Nitration : nitro-aniline + acide nitrique (milieu acide) ;
- 5- Condensation : Phénol rouge + Formol (milieu basique) ;
- 6- Condensation : Phénol rouge + Formol (milieu acide).

1.6. Analyse par RMN ^1H

A été effectué au niveau de Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimique (CRAPC), Bou ismail, Tipaza.

Les produits finaux des réactions suivantes ont été analysés :

1. Condensation : Phénol rouge + Formol;
2. Base de schiff : 4-amino-pyridine + acide salicylique avant micro-ondes ;
3. Base de schiff : 4-amino-pyridine + acide salicylique après micro-ondes.

2. Processus de l'activation des argiles

L'argile (de Meghnia) est activée dans deux milieu (acide et basique) : sodium carbonate (Na_2CO_3) et acide chlorhydrique (HCl) 36%, dont la concentration varie de 0.25 mol L^{-1} , à température ambiante, dans des proportions 10 g d'argile pour 100 mL d'eau distillée.

On les mets sous agitation pendant 3 heures, les mélanges (argile/acide) et (argile/base) sont ensuite séparés par filtration simple :



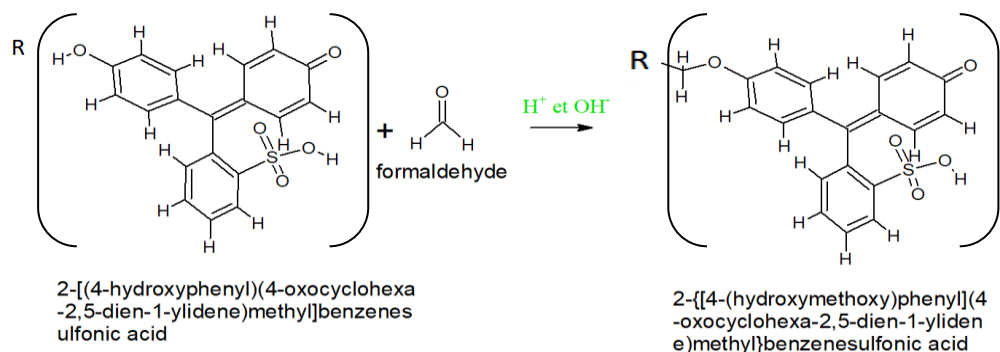
Les phases solides sont lavées deux fois à l'eau distillée (pour éliminer l'excès d'acide et de la base imprégnant ses surfaces externe), séchées à l'étuve à 112°C pendant 5h, broyées puis conservées à l'abri de l'humidité jusqu'au moment d'utilisation :



3. Les synthèses organique effectuées au laboratoire

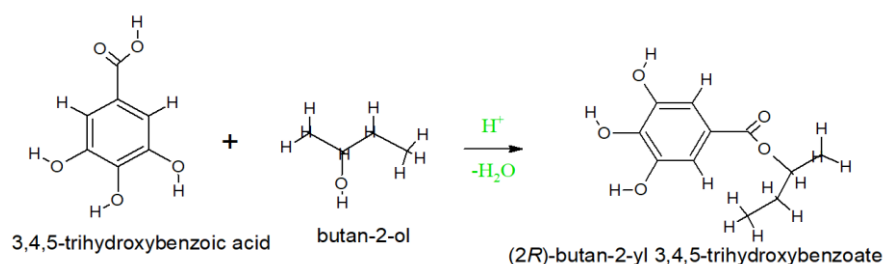
Dans cette partie nous tenons à présenter toutes les réactions effectuées au niveau de notre laboratoire ainsi que les résultats préliminaires et toutes les observations notées durant notre travail.

3.1. Réaction N°01 : Phénol rouge + Formol (milieu acide et basique)

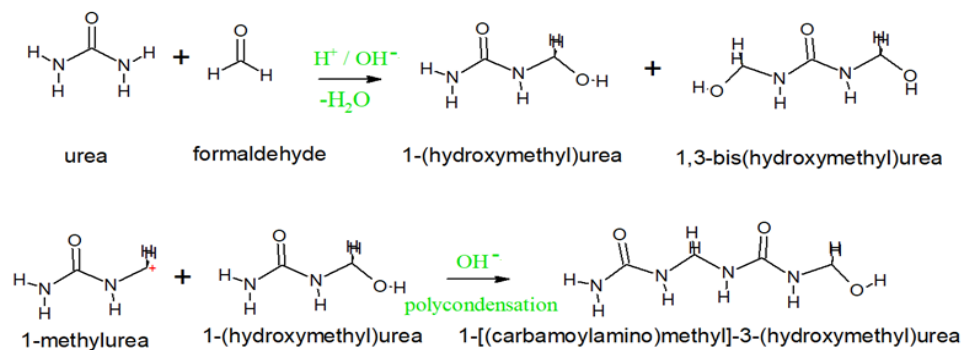


R = phénol rouge

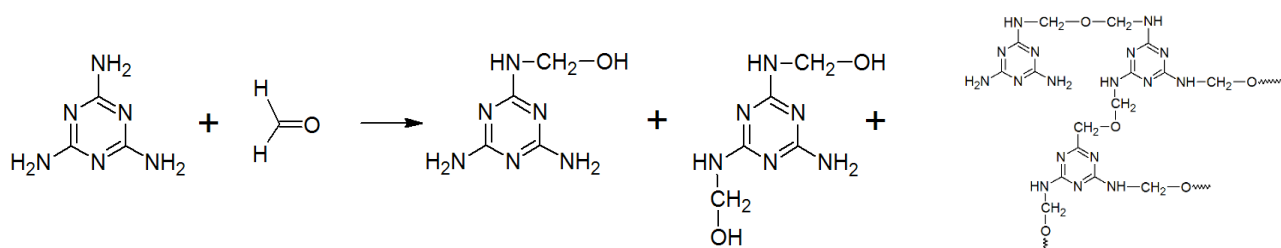
3.2. Réaction N°02 : acide gallique + butan-2-ol



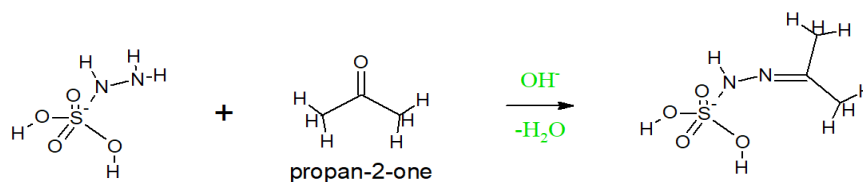
3.3. Réaction N°3 : Urée + Formol



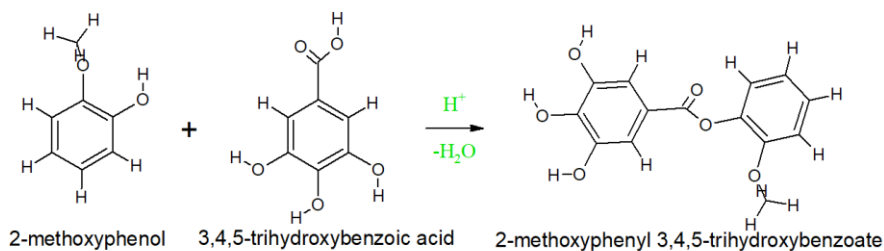
3.4. Réaction N°4 : mélamine + formol (milieu acide + basique)



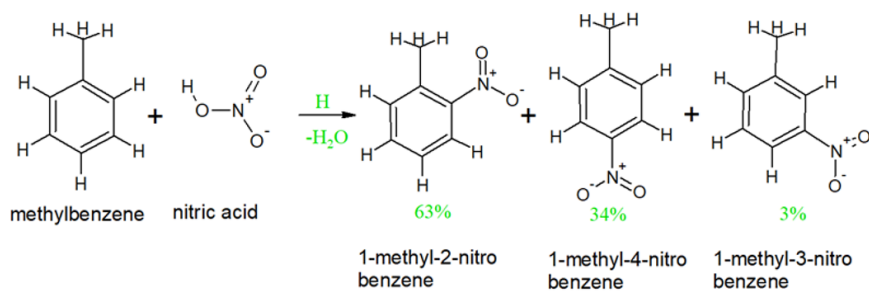
3.5. Réaction N°5 : hydrazine sulfate + acétone



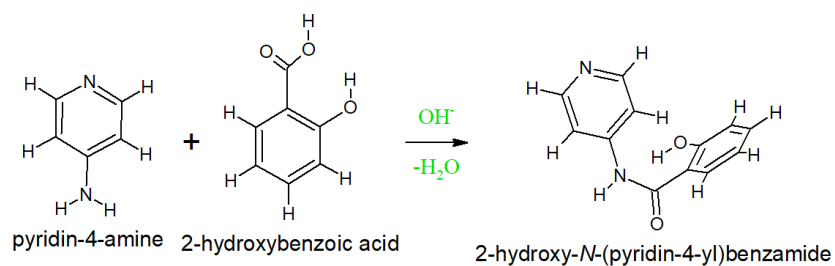
3.6 Réaction N°6 : 2-méthoxyphénol 98% + acide gallique



3.7 Réaction N°7 : toluène + acide nitrique :



3.8 Réaction N°8 : 4-amino-pyridine + acide salicylique



4. Partie pratique

Mode opératoire

Dans cette partie j'ai commencé ma partie pratique, dont toutes les réactions passent par le même mode opératoire qui est :

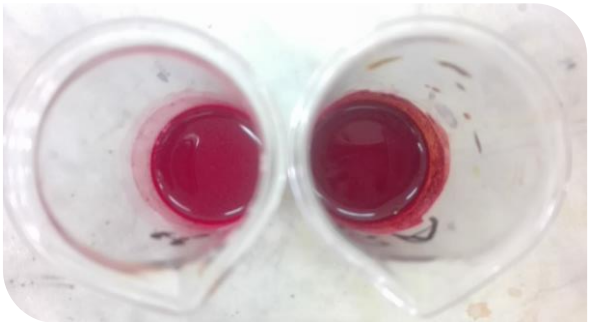
Dans des petits béchers en verre, et à température ambiante, j'ai mis volumes des réactifs plus ses milieu réactionnelles à savoir : en mode classique j'ai utilisé (NaOH et Na_2CO_3) dans le milieu basique et (H_2SO_4) dans le milieu acide, pour le mode classique j'ai utilisé les supports solides dont j'ai mentionné.

Pour assuré l'obtention du même produit final par les 2 modes, nous avons les faire passée par la CCM (chromatographie sur couche mince), et pour assuré les groupements fonctionnelle du produit final nous avons appliqué l'IR et RMN ^1H .

4.1. Réaction N°01 : Condensation → Phénol rouge + Formol (milieu acide et basique)

- Volume du phénol rouge : $\text{MM}_{\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}} = 354,38 \text{ g/mol} \rightarrow 0.5\text{g}$
- Volume du formol : $\text{MM}_{\text{HCHO}} = 30 \text{ g/mol} \rightarrow 1\text{ml}$

Milieu acide		Milieu basique				
$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \underline{3}$ <u>gouttes</u>	$V_{\text{bentonite acide}} = 0.5\text{g}$	$V_{\text{NaOH}} = 0.04\text{g}$	$V_{\text{bentonite basique}} = 0.5\text{g}$	$V_{\text{NaF}} = 0.5\text{g}$	$V_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.5\text{g}$	$V_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}} = 0.5\text{g}$

Classique (H_2SO_4)	Support solide (bentonite acide)
	
Observation	
Liquide rouge	Liquide rouge sombré

Classique (NaOH)		Supports solide (bentonite basique, NaF, Al ₂ O ₃ /KF (Al ₂ O ₃))	
			
Observation			
Liquide rouge brique	Liquide brique foncé	Liquide brique sombre	Liquide rouge brique

4.2. Réaction N°02 : Estérification → acide gallique + butan-2-ol (milieu acide)

- Volume de l'acide gallique : $\text{MM}_{\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6} = 170.12 \text{ g/mol} \rightarrow 0.5 \text{ g}$
- Volume du butan-2-ol: $\text{MM}_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}} = 74.122 \text{ g/mol} \rightarrow 1 \text{ ml}$

Milieu acide	
$V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ d}} = \underline{\underline{3 \text{ gouttes}}}$	$V_{\text{bentonite acide}} = 0.5 \text{ g}$

Classique (H_2SO_4)	Support solide (bentonite acide)
	
Observation	
Liquide blanc cassé	Liquide gris foncé

4.3. Réaction N°03 : polymérisation → Urée + Formol (milieu acide et basique)

- Volume de l'urée : $\text{MM}_{\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}} = 60.06 \text{ g/mol} \rightarrow 0.5 \text{ g}$
- Volume du formol : $\text{MM}_{\text{HCHO}} = 30.031 \text{ g/mol} \rightarrow 1 \text{ ml}$

Milieu acide		Milieu basique				
$V_{H_2SO_4 d=3}$ <u>gouttes</u>	$V_{bentonite\ acide}=0.5g$	$V_{Na_2CO_3}=0.04g$	$V_{bentonite\ basique}=0.5g$	$V_{NaF}=0.5g$	$V_{Al_2O_3}=0.5g$	$V_{Al_2O_3/KF}=0.5g$

Classique (H_2SO_4)	Support solide (bentonite acide)
	
Observation	
Solide (polymère) blanc neige	Solide (polymère) blanc neige

Classique (Na ₂ CO ₃)	Supports solide (bentonite basique, NaF, Al ₂ O ₃ /KF (Al ₂ O ₃))		
			
Observation			
Liquide transparent	Liquide blanc	Liquide blanc neige	Liquide marron

4.4. Réaction N°04 : Condensation → mélamine + formol (milieu acide + basique)

- Volume de mélamine: $MM_{C_3H_6N_6} = 126.120\text{ g/mol} \rightarrow 0.5g$
- Volume du formol : $MM_{HCHO} = 30.031\text{ g/mol} \rightarrow 1.5ml$

Milieu acide		Milieu basique				
$V_{H_2SO_4 d=3}$ <u>gouttes</u>	$V_{bentonite\ acide}=0.5g$	$V_{NaOH} \approx 1\text{ ml}$	$V_{bentonite\ basique}=0.5g$	$V_{NaF}=0.5g$	$V_{Al_2O_3}=0.5g$	$V_{Al_2O_3/KF}=0.5g$

Classique (H_2SO_4)	Support solide (bentonite acide)
	
Observation	
Liquide blanc	Liquide marron
Après 24h → obtention des solides blanc et marron	

Classique (NaOH)	Supports solide (bentonite basique, NaF, Al ₂ O ₃ /KF (Al ₂ O ₃))		
			
Observation			
Liquide blanc	Liquide marron	Liquide blanc	Liquide blanc neige
Après 24h → obtention des solides blanc et marron			

4.5. Réaction N°05 : base de schiff → hydrazine sulfate + acétone (milieu basique)

- Volume de hydrazine sulfate: $\text{MM}_{\text{SO}_4\text{H}_6\text{N}_2} = 130.12 \text{ g/mol} \rightarrow 0.5\text{g}$
- Volume de l'acétone : $\text{MM}_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = 58.08 \text{ g/mol} \rightarrow 1.5\text{ml}$

Milieu basique				
$V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \approx 1 \text{ ml}$	$V_{\text{bentonite basique}} = 0.5\text{g}$	$V_{\text{NaF}} = 0.5\text{g}$	$V_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.5\text{g}$	$V_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}} = 0.5\text{g}$

Classique (Na_2CO_3)		Supports solide (bentonite basique, NaF , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ (Al_2O_3))	
			
Observation			
Liquide transparent	Liquide marron	Liquide transparent	Liquide transparent

4.6. Réaction N°06 : condensation $\rightarrow$ 2-méthoxyphénol 98% + acide gallique (milieu basique)

- Volume de 2-méthoxyphénol: $\text{MM}_{\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2} = 124,14 \text{ g/mol} \rightarrow 2.5\text{ml}$
- Volume de acide gallique : $\text{MM}_{\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6} = 170.12\text{g/mol} \rightarrow 0.5\text{g}$

Milieu basique				
$V_{\text{NaOH}} \approx 1 \text{ ml}$	$V_{\text{bentonite basique}} = 0.5\text{g}$	$V_{\text{NaF}} = 0.5\text{g}$	$V_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.5\text{g}$	$V_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}} = 0.5\text{g}$

Classique (NaOH)		Supports solide (bentonite basique, NaF, Alumine/KF (Alumine))	
			
Observation			
Liquide blanc	Liquide marron	Liquide beige	Liquide orange claire

4.7. Réaction N°07 : nitration $\rightarrow$ toluène + acide nitrique (milieu acide)

- Volume de toluène: $\text{MM}_{\text{C}_7\text{H}_8} = 92.14 \text{ g/mol} \rightarrow 2\text{ml}$
- Volume de acide nitrique : $\text{MM}_{\text{HNO}_3} = 63,01 \text{ g/mol} \rightarrow 1\text{ml}$

Milieu acide	
$V_{H_2SO_4} \approx \underline{\underline{3 \text{ gouttes}}}$	$V_{\text{bentonite acide}} = 0.5g$

Classique (H_2SO_4)	Support solide (bentonite acide)
	
Observation	
Liquide transparent	Liquide marron clair

4.8. Réaction N°08 : condensation $\rightarrow$ 4-amino-pyridine + acide salicylique + 1ml méthanol (milieu basique)

- **Volume de 4-amino-pyridine:** $MM_{C_5H_6N_2} = 94,1146 \text{ g/mol} \rightarrow 0.5g$
- **Volume de acide salicylique :** $MM_{C_7H_6O_3} = 138,121 \text{ g/mol} \rightarrow 0.5g$

Milieu basique				
$V_{NaOH} \approx 1 \text{ ml}$	$V_{\text{bentonite basique}} = 0.5g$	$V_{NaF} = 0.6g$	$V_{Al_2O_3} = 0.5g$	$V_{Al_2O_3/KF} = 0.6g$

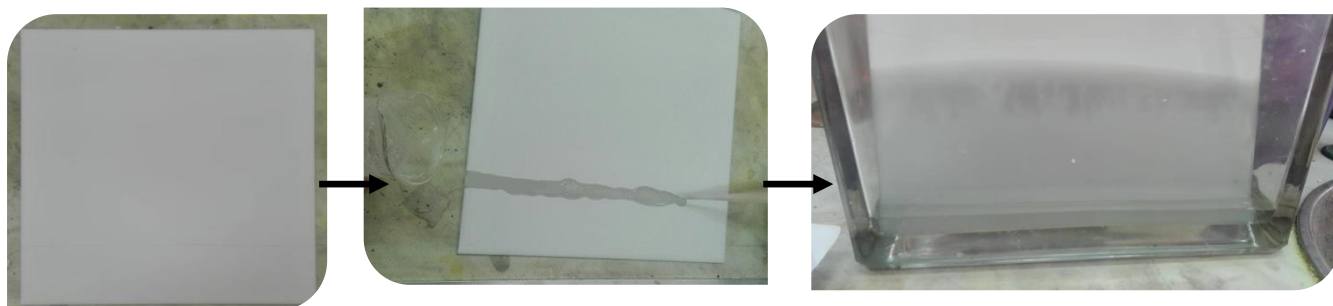
Classique (NaOH)	Supports solide (bentonite basique, NaF, Al ₂ O ₃ /KF (Al ₂ O ₃))		
			
Observation			
Liquide transparent	Liquide marron	Liquide beige	Liquide beige

4.8.1. Processus de la chromatographie sur une plaque de silice en verre

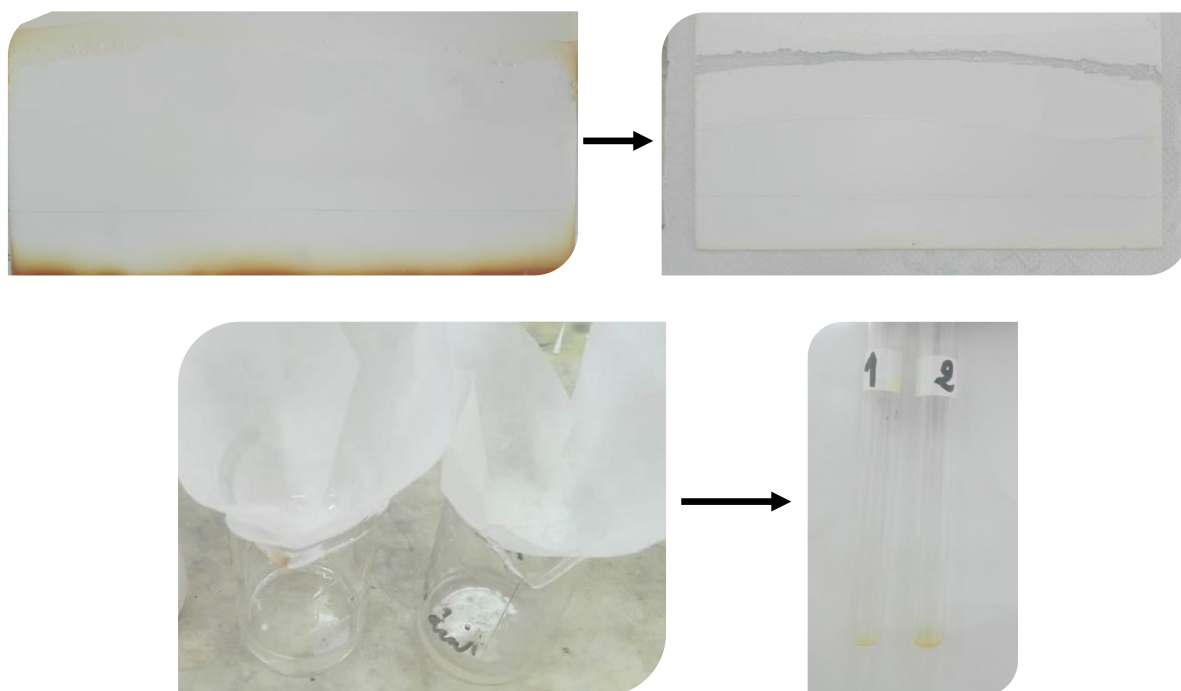


**4-amino-pyridine + acide salicylique +
CH₃OH (milieu basique Alumine/KF)**

Le produit est mis sur la ligne de dépôt sous forme de bandes, je mets ensuite la plaque dans une cuve en verre fermée et saturée en vapeur de l'éluant (alcool isopropylique pur 50% + dichlorométhane 50%), puis je laisse ma plaque sécher un peu et je la mets dans de l'iode pour la révélation.



En obtenant 2 lignes de couleur différentes, je les prends toutes les deux (avec du gel de silice) puis je les filtre (simple filtration en utilisant du méthanol comme solvant), à la fin je les chauffe (jusqu'à l'évaporation complète du méthanol).



5. Analyse par micro-ondes sur couche mince

5.1. Mélamine + formol (milieu basique NaF)

Volumes			Temps	Température
Mélamine $\approx$ 2g	Formol $\approx$ 3ml	NaF $\approx$ 1g	2min	M.Low $> 130^{\circ}\text{C}$

Sans micro-ondes	Avec micro-ondes
	
Observation	
Liquide transparent	Liquide blanc

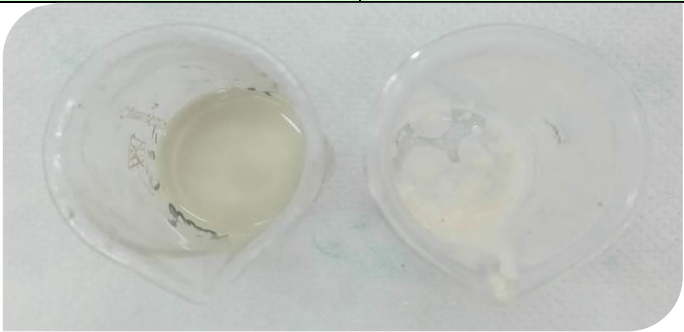
5.2. Hydrazine sulfate + acétone (milieu basique NaF)

Volumes			Temps	Température
Hydrazine sulfate $\approx$ 2g	Acétone $\approx$ 3ml	NaF $\approx$ 1g	2min	M.Low $> 130^{\circ}\text{C}$

Sans micro-ondes	Avec micro-ondes
	
Observation	
Liquide jaune	Liquide orange

5.3. 4-amino pyridine + acide salysilique + CH₃OH (milieu basique Alumine/KF)

Volumes			Temps	Température
4-amino pyridine ≈ 2g	acide salysilique ≈ 3ml	Alumine/KF ≈ 1g	2min (ébullition)	M.Low > 130°C

Sans micro-ondes	Avec micro-ondes
	
Observation	
Liquide marron claire	Liquide marron sombre, après 2 min → solide blanc (une colloïde)

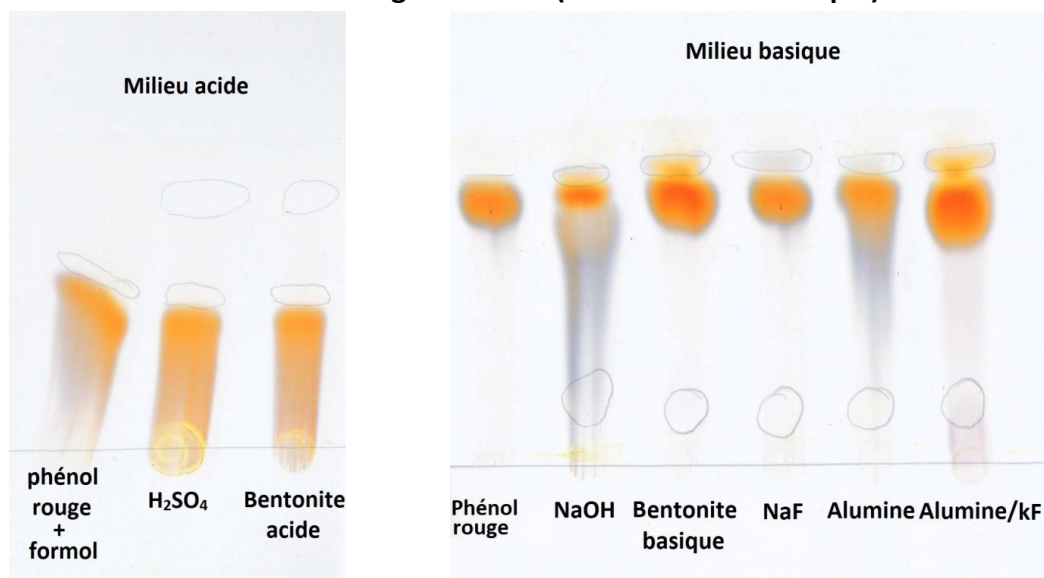


Résultats et discussions



6. Résultats des différentes réactions

6.1. Réaction N°01 : Phénol rouge + Formol (milieu acide et basique)



- Vitesse de déplacement ou rapport frontal R_f (cm)

$$R_f = \frac{\text{distance parcourue par le contituant (milieu de la tache) (Cm)}}{\text{distance parcourue par le front du solvant (Cm)}}$$

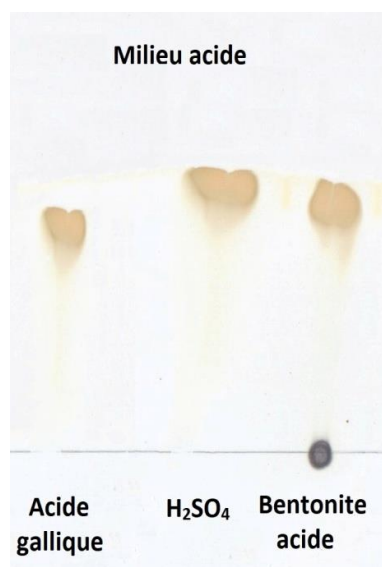
R_{f1} → Produit de départ	$\frac{2.4}{5} = 0.48$		$\frac{2.9}{5} = 0.58$
R_{f2} → H₂SO₄	$\frac{2.1}{4.8} = 0.44$	$\frac{2.5}{4.8} = 0.52$	$\frac{4.1}{4.8} = 0.85$
R_{f3} → Bentonite acide	$\frac{2.1}{4.8} = 0.44$	$\frac{2.5}{4.8} = 0.52$	$\frac{4.1}{4.8} = 0.85$

R_{f1} → Produit de départ	$\frac{3.4}{5.3} = \underline{0.81}$		
R_{f2} → NaOH	$\frac{1}{5.3} = 0.19$	$\frac{4.3}{5.3} = \underline{0.81}$	$\frac{4.7}{5.3} = 0.88$
R_{f3} → Bentonite basique	$\frac{0.9}{5.7} = 0.16$	$\frac{4.2}{5.7} = 0.74$	$\frac{4.8}{5.7} = 0.84$
R_{f4} → NaF	$\frac{0.8}{5.7} = 0.14$	$\frac{4.3}{5.7} = 0.75$	$\frac{4.9}{5.7} = 0.86$
R_{f5} → Alumine	$\frac{0.8}{5.7} = 0.14$	$\frac{4.3}{5.7} = 0.75$	$\frac{4.9}{5.7} = 0.84$
R_{f6} → Alumine/KF	$\frac{0.9}{5.7} = 0.16$	$\frac{4.1}{5.7} = 0.72$	$\frac{4.9}{5.7} = 0.86$

Observation

- **Au milieu acide** : la séparation n'a pas été efficace
- **Au milieu basique** : nous voyons que la réaction ne s'est pas bien déroulée avec le soude, le NaF et 1^{er} degré moindre avec l' Al_2O_3 , en revanche la réaction a été positive avec la bentonite basique et l' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$.

6.2. Réaction N°02 : Acide gallique + Butan-2-ol (milieu acide)



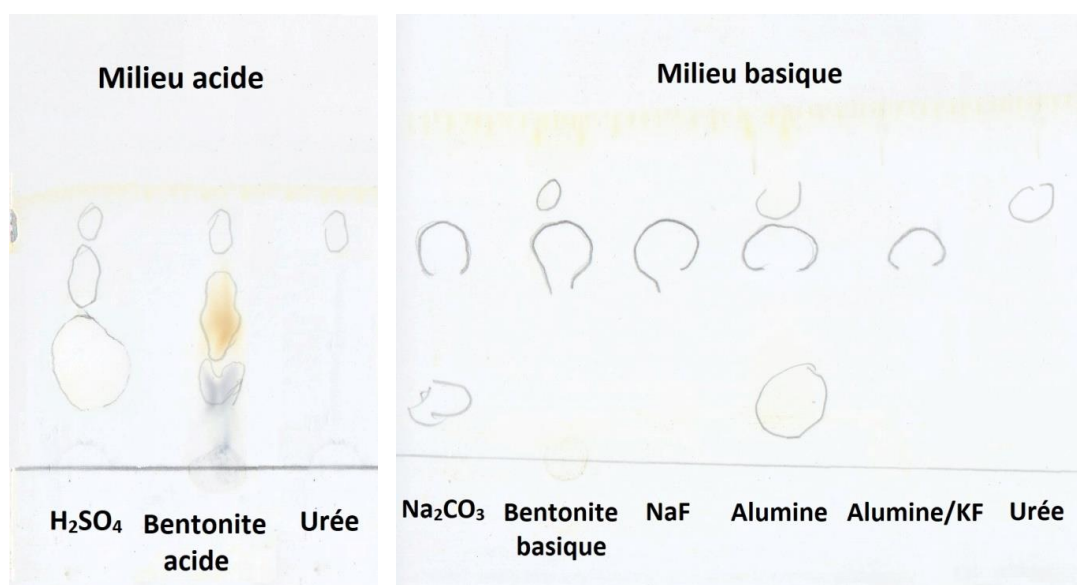
- **Vitesse de déplacement ou rapport frontal R_f (cm)**

$R_{f1} \rightarrow$ Produit de départ	$\frac{3}{3.8} = 0.79$
$R_{f2} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	$\frac{3.7}{4} = 0.92$
$R_{f3} \rightarrow$ Bentonite acide	$\frac{3.5}{3.8} = 0.92$

Obsevation :

Réaction favorable dans les deux cas (réaction totale), il n'y a donc aucune influence de la nature du support solide utilisé sur la réaction.

6.3. Réaction N°3 : Urée + Formol (milieu acide et basique)



- Vitesse de déplacement ou rapport frontal R_f (cm) :

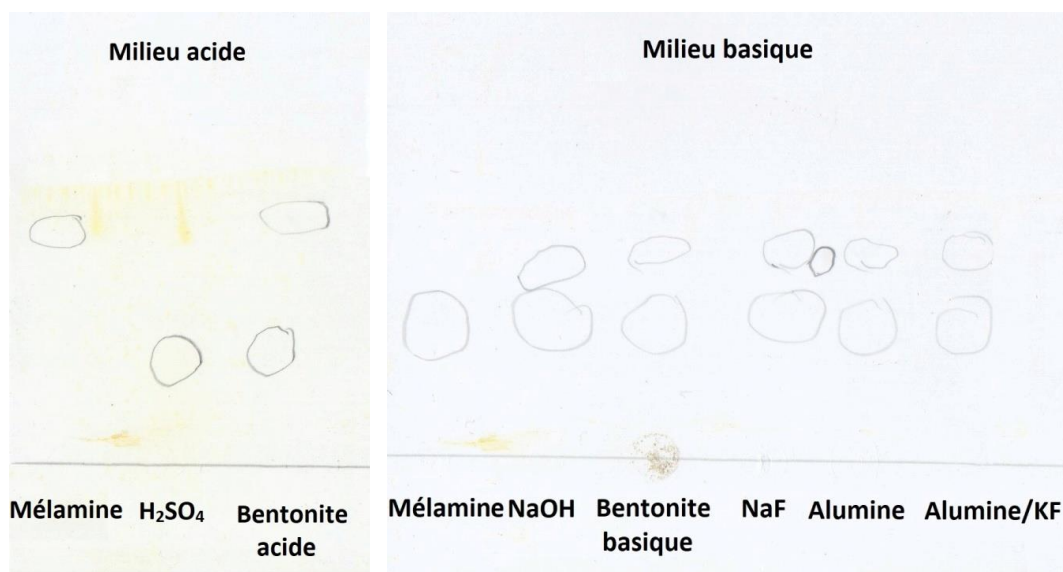
$R_{f1} \rightarrow$ Produit de départ	$\frac{3.2}{3.8} = 0.84$		
$R_{f2} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	$\frac{1.4}{3.9} = 0.35$	$\frac{2.6}{3.8} = 0.68$	$\frac{3.3}{3.8} = 0.86$
$R_{f3} \rightarrow$ Bentonite acide	$\frac{1.2}{3.65} = 0.33$	$\frac{2.1}{3.8} = 0.55$	$\frac{3.2}{3.8} = 0.84$

R_{f1} → Produit de départ	$\frac{3.9}{5.1} = 0.76$		
R_{f2} → Na₂CO₃	$\frac{0.8}{5.1} = 0.16$	$\frac{3.1}{5.1} = 0.607 \approx 0.61$	
R_{f3} → Bentonite basique	$\frac{3.1}{5.1} = 0.61$	$\frac{3.1}{5.1} = 0.607 \approx 0.61$	
R_{f4} → NaF	$\frac{3.2}{5.2} = 0.61$		
R_{f5} → Alumine	$\frac{0.9}{5.2} = 0.17$	$\frac{3.2}{5.2} = 0.61$	$\frac{3.9}{5.2} = 0.75$
R_{f6} → Alumine/KF	$\frac{3.2}{5.2} = 0.61$		

Observation

- **Au milieu acide** : nous voyons que la réaction a été positive avec le support plus un petit peu de produit de départ.
- **Au milieu basique** : dans le cas de Na_2CO_3 nous avons obtenue deux composés distincts, nous voyons que la réaction ne s'est pas totale avec Na_2CO_3 et Al_2O_3 , en revanche la réaction a été positive avec la bentonite basique, NaF et l' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$.

6.4. Réaction N°4 : Mélamine + Formol (milieu acide et basique)



- Vitesse de déplacement ou rapport frontal R_f (cm)

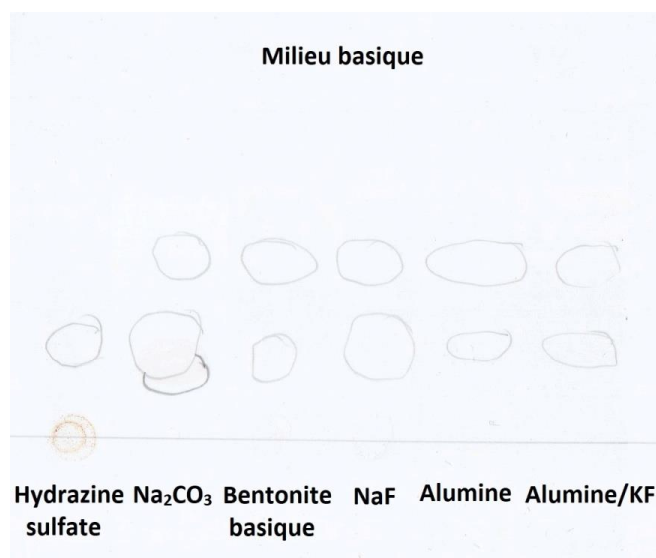
R _{f1} → Produit de départ	$\frac{3.5}{4.1} = 0.85$	
R _{f2} → H ₂ SO ₄	$\frac{1.1}{4.3} = 0.26$	
R _{f3} → Bentonite acide	$\frac{1.2}{4.5} = 0.26$	$\frac{3.7}{4.5} = 0.82$

R _{f1} → Produit de départ	$\frac{1.9}{3.5} = 0.55$		
R _{f2} → NaOH	$\frac{1.9}{3.5} = 0.54$	$\frac{2.8}{3.5} = 0.80$	
R _{f3} → Bentonite basique	$\frac{1.9}{3.8} = 0.50$	$\frac{3}{3.8} = 0.79$	
R _{f4} → NaF	$\frac{2}{3.9} = 0.51$	$\frac{1.6}{3.9} = 0.41$	$\frac{3.1}{3.9} = 0.79$
R _{f5} → Alumine	$\frac{1.9}{3.9} = 0.49$	$\frac{3.1}{3.9} = 0.79$	
R _{f6} → Alumine/KF	$\frac{2}{3.9} = 0.51$	$\frac{3.1}{3.9} = 0.79$	

Observation

- **Au milieu acide** : nous voyons que la réaction a été positive avec le H₂SO₄, et n'a été pas totale avec le support (obtention d'un petit peu de produit de départ).
- **Au milieu basique** : nous voyons que la réaction ne s'est pas totale avec NaF, en revanche la réaction a été positive et totale avec le reste des supports solides.

6.5. Réaction N°5 : base de schiff → Hydrazine sulfate + Acétone (milieu basique)



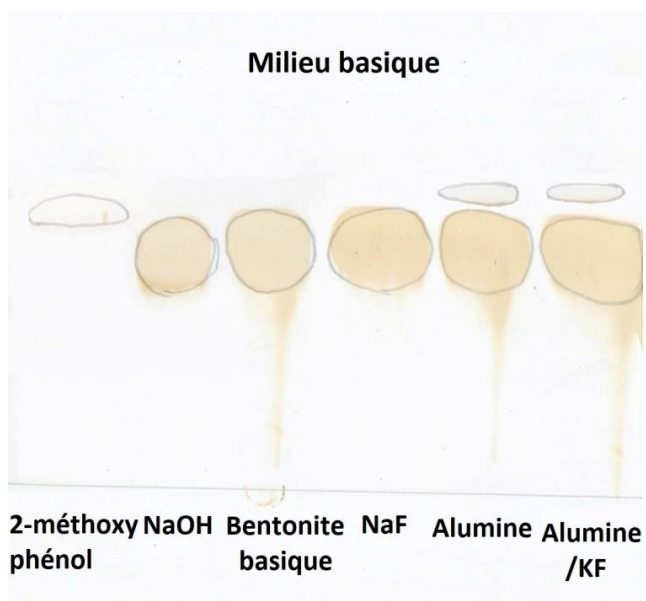
- Vitesse de déplacement ou rapport frontal R_f (cm)

$R_{f1} \rightarrow$ Produit de départ	$\frac{1.9}{3.8} = 0.50$		
$R_{f2} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$	$\frac{1.3}{3.8} = 0.34$	$\frac{1}{3.8} = 0.26$	$\frac{2.8}{3.8} = 0.73$
$R_{f3} \rightarrow$ Bentonite basique	$\frac{1.8}{3.8} = 0.32$	$\frac{2.7}{3.8} = 0.71$	
$R_{f4} \rightarrow \text{NaF}$	$\frac{0.9}{3.8} = 0.24$	$\frac{2.7}{3.8} = 0.71$	
$R_{f5} \rightarrow$ Alumine	$\frac{1}{3.8} = 0.26$	$\frac{2.7}{3.8} = 0.71$	
$R_{f6} \rightarrow$ Alumine/KF	$\frac{0.9}{3.8} = 0.24$	$\frac{2.7}{3.8} = 0.71$	

Observation

dans le cas de Na_2CO_3 nous avons obtenue deux composés distincts, donc la réaction ne s'est pas totale, en revanche la réaction a été positive avec le reste des supports solides.

6.6. Réaction N°6 : 2-méthoxyphénol 98% + acide gallique



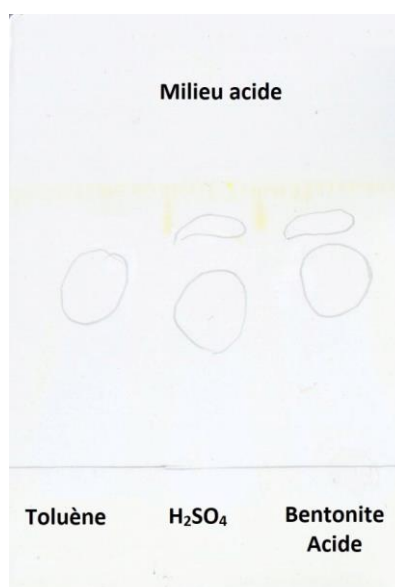
- Vitesse de déplacement ou rapport frontal R_f (cm)

$R_{f1} \rightarrow$ Produit de départ	$\frac{3.1}{4.3} = 0.72$	
$R_{f2} \rightarrow$ NaOH	$\frac{3.3}{4} = 0.83$	
$R_{f3} \rightarrow$ Bentonite basique	$\frac{3.4}{4} = 0.85$	
$R_{f4} \rightarrow$ NaF	$\frac{3.4}{4} = 0.85$	
$R_{f5} \rightarrow$ Alumine	$\frac{3.4}{4} = 0.85$	$\frac{3.9}{4} = 0.97$
$R_{f6} \rightarrow$ Alumine/KF	$\frac{3.4}{4} = 0.85$	$\frac{3.9}{4} = 0.97$

Observation

Dans tous les cas de figure, la réaction a été positive avec l'ensemble des supports solides, plus un petit peu de produit de départ avec l' Al_2O_3 , et l' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$.

6.7. Réaction N°7 : Toluène + acide nitrique (milieu acide)



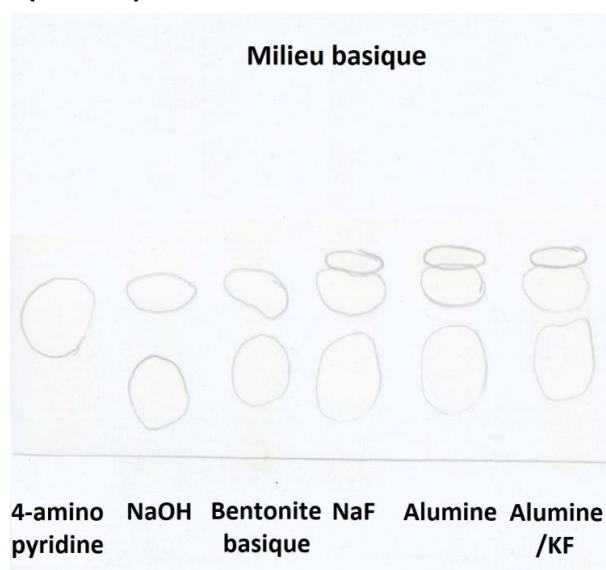
- Vitesse de déplacement ou rapport frontal R_f (cm)

$R_{f1} \rightarrow$ Produit de départ	$\frac{3}{4.7} = 0.64$	
$R_{f2} \rightarrow H_2SO_4$	$\frac{2.6}{4.7} = 0.55$	$\frac{4.1}{4.7} = 0.87$
$R_{f3} \rightarrow$ Bentonite acide	$\frac{3.8}{4.7} = 0.80$	$\frac{4.1}{4.7} = 0.87$

Observation

Nous voyons que la réaction a été positive avec le support plus un petit peu de produit de départ.

6.8. Réaction N°9 : condensation $\rightarrow$ 4-amino-pyridine + acide salicylique (milieu basique) + le méthanol (solvant)



- Vitesse de déplacement ou rapport frontal R_f (cm) :

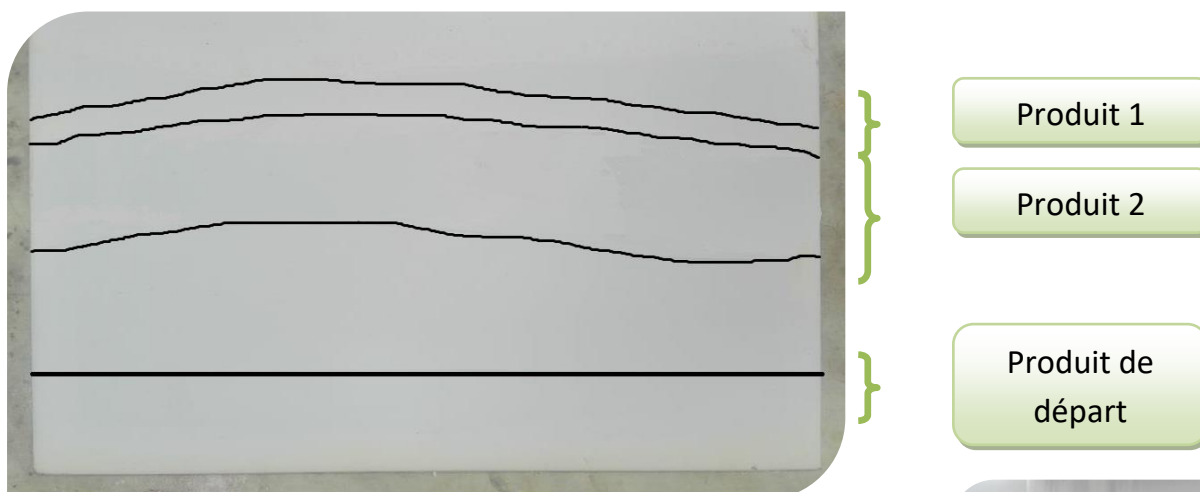
$R_{f1} \rightarrow$ Produit de départ	$\frac{2.1}{3.5} = 0.60$		
$R_{f2} \rightarrow$ NaOH	$\frac{1}{3.5} = 0.29$	$\frac{2.5}{3.5} = 0.71$	
$R_{f3} \rightarrow$ Bentonite basique	$\frac{1.3}{3.6} = 0.36$	$\frac{2.6}{3.6} = 0.72$	
$R_{f4} \rightarrow$ NaF	$\frac{1.3}{3.6} = 0.36$	$\frac{2.6}{3.6} = 0.72$	$\frac{3}{3.6} = 0.83$
$R_{f5} \rightarrow$ Alumine	$\frac{1.4}{3.8} = 0.36$	$\frac{2.7}{3.8} = 0.71$	$\frac{3.1}{3.8} = 0.82$
$R_{f6} \rightarrow$ Alumine/KF	$\frac{1.5}{3.8} = 0.39$	$\frac{2.6}{3.8} = 0.72$	$\frac{3.1}{3.8} = 0.82$

Observation

Nous voyons que la réaction s'est faite totale avec le soude et la bentonite basique, et n'a pas été totale avec NaF, l' Al_2O_3 , et l' Al_2O_3/KF .

7. Résultat de la chromatographie sur une plaque de silice en verre

Obtention de 3 lignes de couleurs différentes sur la largeur de la plaque, c'est-à-dire il existe deux produits plus le produit de départ :



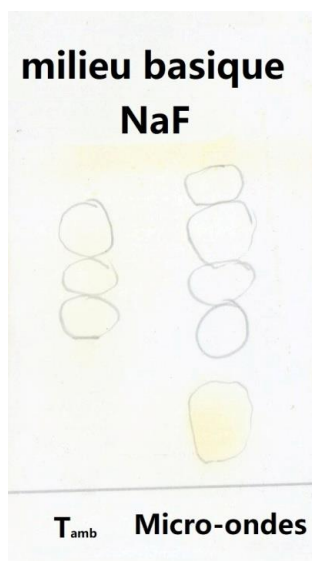
Observation

Après chauffage, j'ai obtenu deux produits de couleur orange claire (produit 1), orange (produit 2)



8. Résultats de chromatographie sur couche mince avant et après micro-ondes

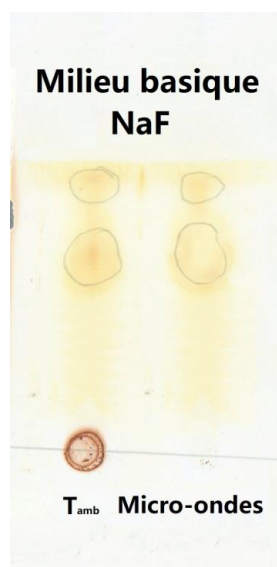
8.1. Mélamine + formol (milieu basique NaF)



- Vitesse de déplacement ou rapport frontal Rf (cm) :

Sans micro-ondes	Avec micro-ondes
	$\frac{1}{5.2} = 0.20$
$\frac{2.6}{5.2} = 0.50$	$\frac{2.4}{5.2} = 0.47$
$\frac{3.2}{5.2} = 0.61$	$\frac{3}{5.2} = 0.58$
$\frac{3.9}{5.2} = 0.75$	$\frac{3.8}{5.2} = 0.73$
	$\frac{4.5}{5.2} = 0.87$

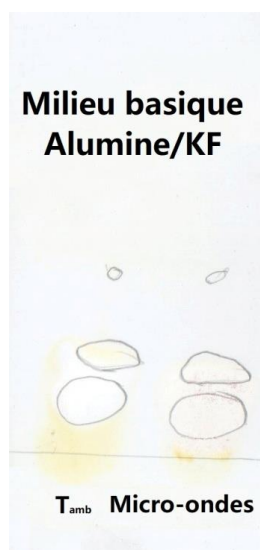
8.2. Hydrazine sulfate + acétone (milieu basique NaF)



- Vitesse de déplacement ou rapport frontal Rf (cm)

Sans micro-ondes	Avec micro-ondes
$\frac{3.4}{5.2} = 0.65$	$\frac{3.5}{5.2} = 0.67$
$\frac{4.7}{5.2} = 0.90$	$\frac{4.7}{5.2} = 0.90$

8.3. 4-amino pyridine + acide salysilique (milieu basique Alumine/KF)



- Vitesse de déplacement ou rapport frontal Rf (cm)

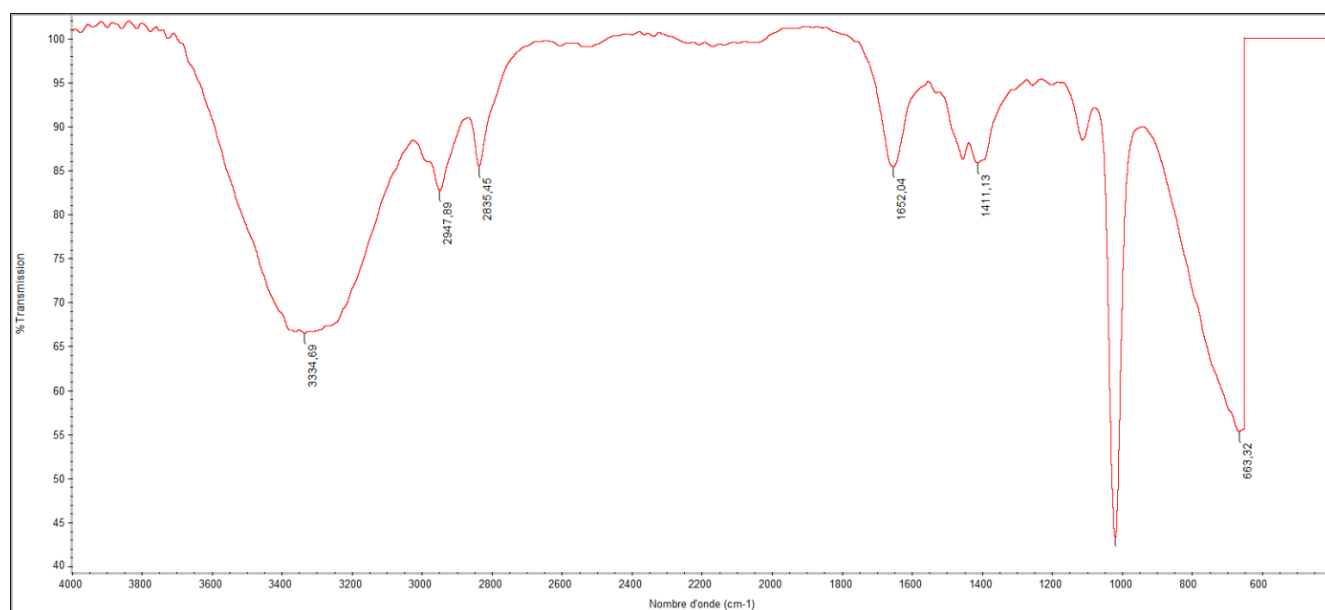
Sans micro-ondes	Avec micro-ondes
$\frac{0.9}{3.5} = 0.25$	$\frac{0.8}{3.4} = 0.24$
$\frac{1.8}{3.5} = 0.51$	$\frac{1.6}{3.4} = 0.47$
$\frac{3.3}{3.5} = 0.94$	$\frac{3.2}{3.4} = 0.94$

Observation globale

Dans ce cas là, il n'y a pas d'influence de micro-ondes

9. Résultats de l'infrarouge

9.1. Résultats de CCM analyse quantitative, ligne numéro 1

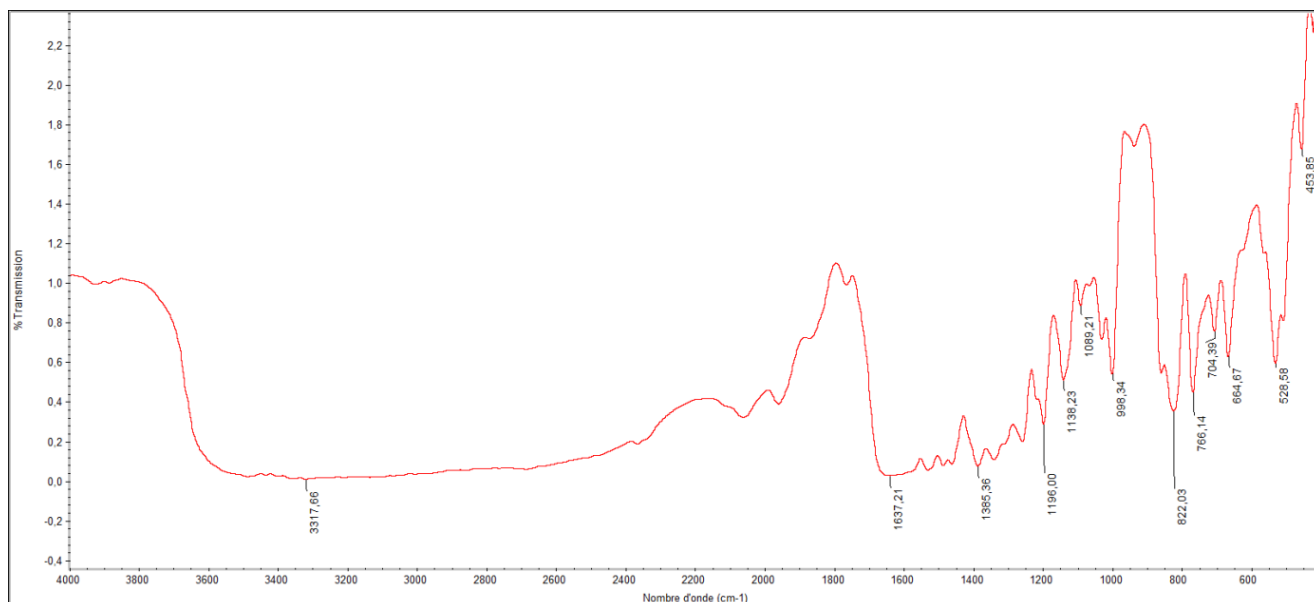


Résultats de CCM analyse quantitative, ligne numéro 1				
Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Intensité
		littérature	observé	
O-H intermoléculaire	Elongation	3400-3200	3334.69	Forte, large
C _{tet} -H	Elongation	2850-2970	2947.89	Forte
C _{tri} -H	Elongation	2700-2900	2835.45	Moyenne
C=O amide	Elongation	1650-1700	1652.04	Forte
C=C aromatique	Elongation	1450-1600	≈1425	Variable
Alcool secondaire	C-O élongation	1125-1085	≈1125	Forte
C-N	Elongation	1020-1220	≈1024	Moyenne

Observation

D'après les résultats indiqués dans le tableau, je peux conclure que j'ai obtenu un produit acide cyclique, qui comporte une fonction amine.

9.2. Résultats de CCM analyse quantitative, ligne numéro 2

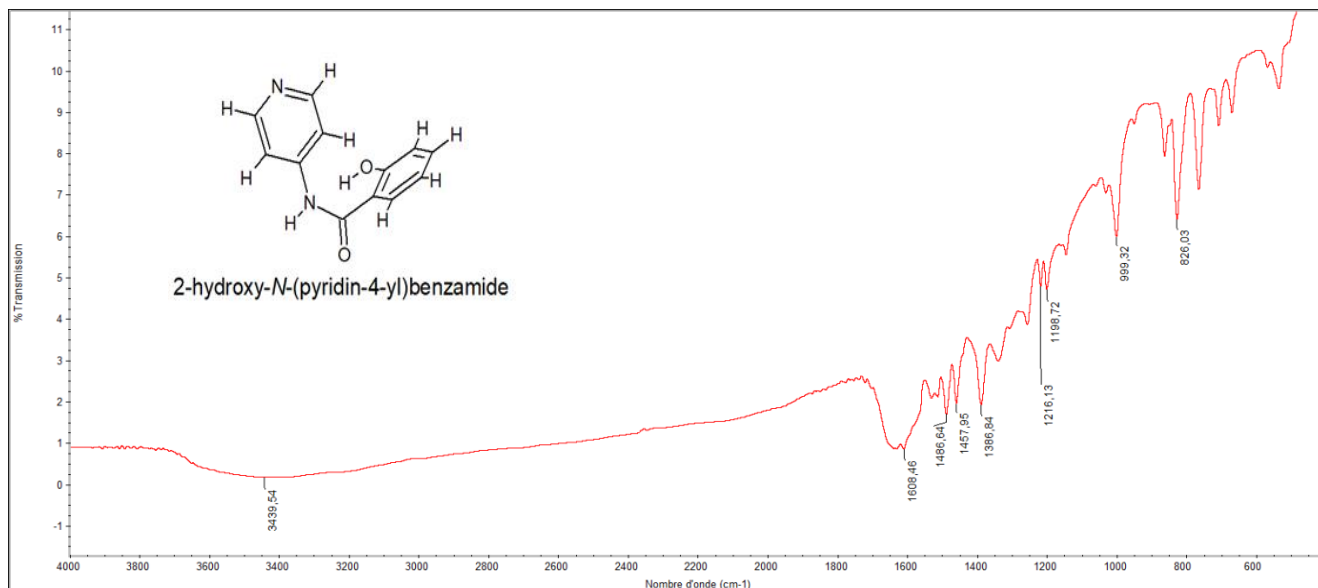


Résultats de CCM analyse quantitative, ligne numéro 2				
Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Intensité
		littérature	observé	
N-H amide	Elongation	3100-3500	3317.66	Forte
C=C	Elongation	1620-1690	1637.21	Moyenne
Phénol	O-H déformation dans le plan	1410-1310	1385.36	Forte
C-C	Elongation	1280-1180	1196	Forte
C _{tet} -OH (alcools)	valence C-O élongation	1200-1125	1138.23	Forte
C _{tet} -OH (alcools)	C-O élongation	1125-1085	1089.21	Forte
=C-H (2H)	Déformation hors du plan	860-800	822.03	Moyenne à forte
C _{tri} -H aromatique	Déformation	730-770	766.14	Forte

Observation

D'après les résultats indiqués dans le tableau, je peux conclure que j'ai obtenu un produit aromatique (phénol), qui comporte aussi une fonction amide.

9.3. Base de schiff : 4-amino-pyridine + acide salicylique (milieu basique) après micro-ondes

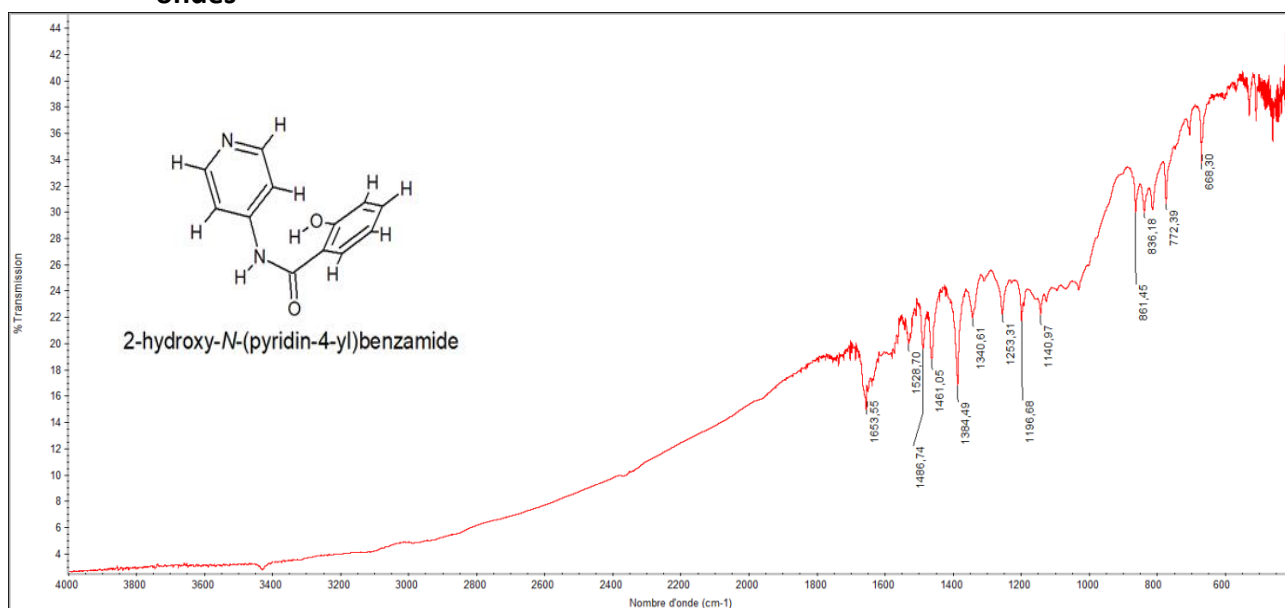


Base de schiff : 4-amino-pyridine + acide salicylique (milieu basique) après micro-ondes				
Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Intensité
		littérature	observé	
imine	élongation	3300-3500	3439.54	Moyenne
C _{tet} -H (CH ₃)	déformation dans le plan AS	1470-1430	1486.64	Moyenne
C _{tet} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	1386.84	Forte
C-O	�longation	1300-1200	1216.13	Forte
C-N, Amine tertiaire	élongation	1220-1020	1198.72	Faible
=C-H	déformation hors du plan	910-835	826.03	Moyenne à faible

Observation

D'après les résultats indiqués dans le tableau, je peux conclure que j'ai obtenu le même produit (indiqué sur la figure).

9.4. Base de schiff : 4-amino-pyridine + acide salicylique (milieu basique) avant micro-ondes

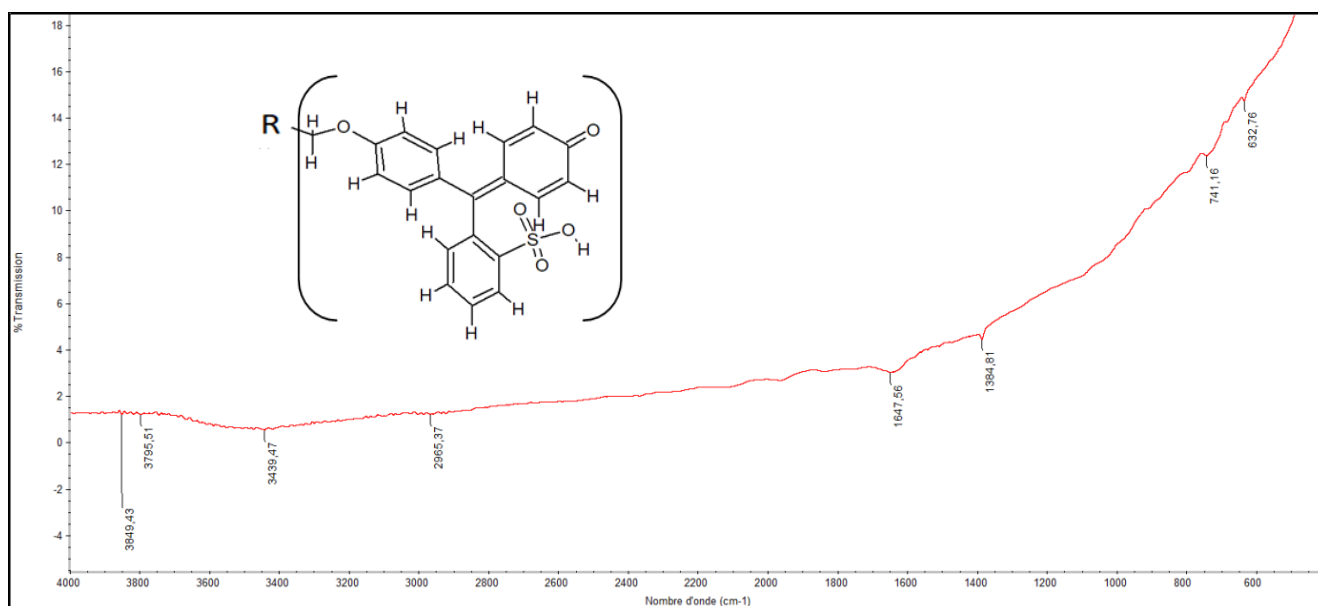


Base de schiff : 4-amino-pyridine + acide salicylique (milieu basique)				
Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Intensité
		littérature	observé	
imine	Elongation	3300-3500	≈ 3460	Moyenne
C _{tet} -H (CH ₃)	Déformation dans le plan AS	1470-1430	1461.05	Moyenne
C _{tet} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	1340.61	Forte
C-O	Elongation	1300-1200	1253.31	Forte
C-N, Amine tertiaire	Elongation, amine aliphatique	1220-1020	1196.68	Faible
=C-H	Déformation hors du plan	910-835	861.45	Moyenne à faible
=C-H	Déformation hors du plan	910-835	836.18	Moyenne à faible

Observation

Obtention de les mêmes groupements fonctionnelle, je peux dire donc qu'on a obtenue le même produit final (indiqué sur la figure) avant et après micro ondes.

9.5. Condensation : Phénol rouge + Formol (milieu basique)



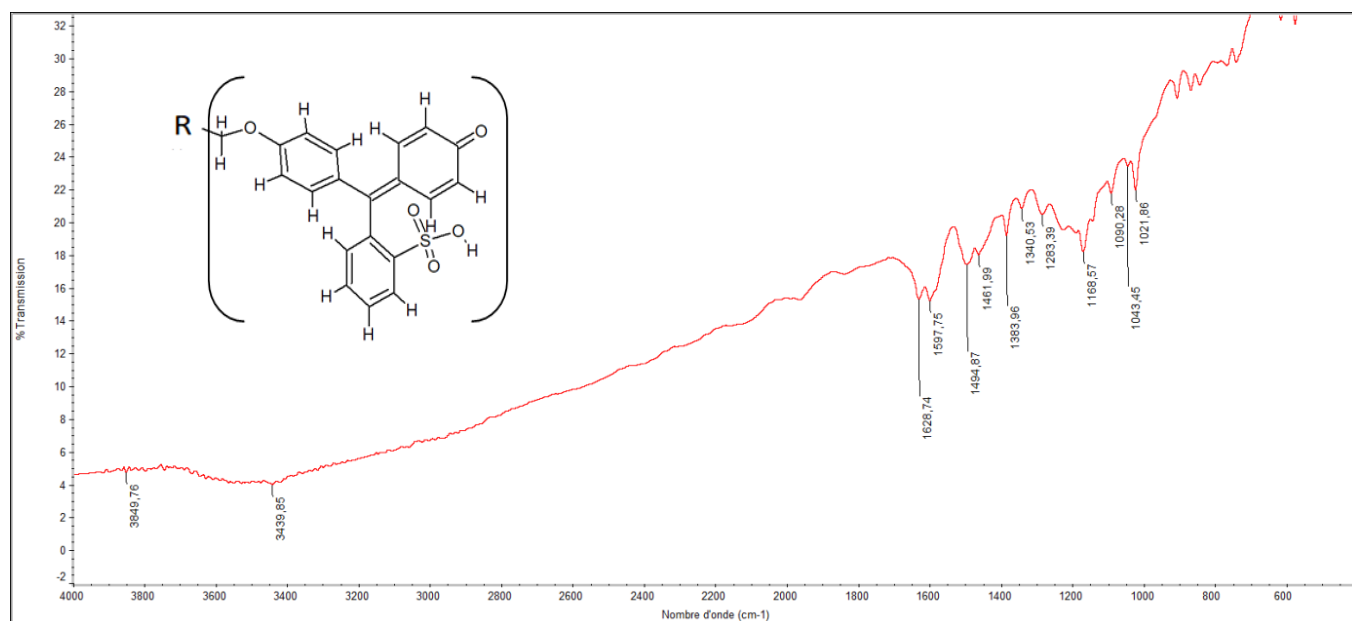
Condensation : Phénol rouge + Formol (milieu basique)

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Intensité
		littérature	observé	
O-H alcool libre	Elongation	3590-3650	3439.47	Forte
C _{tet} -H	Elongation	2850-2970	2965.37	Forte
C=C	Elongation	1620-1690	1647.56	Moyenne
S=O Sulfite	Elongation	1430-1350	1384.03	Forte
C _{tri} -H aromatique	Déformation hors du plan	770-740	741.16	Forte

Observation

D'après les résultats indiqués dans le tableau, je peux conclure que j'ai obtenu le même produit (indiqué sur la figure).

9.6. Condensation : Phénol rouge + Formol (milieu acide)

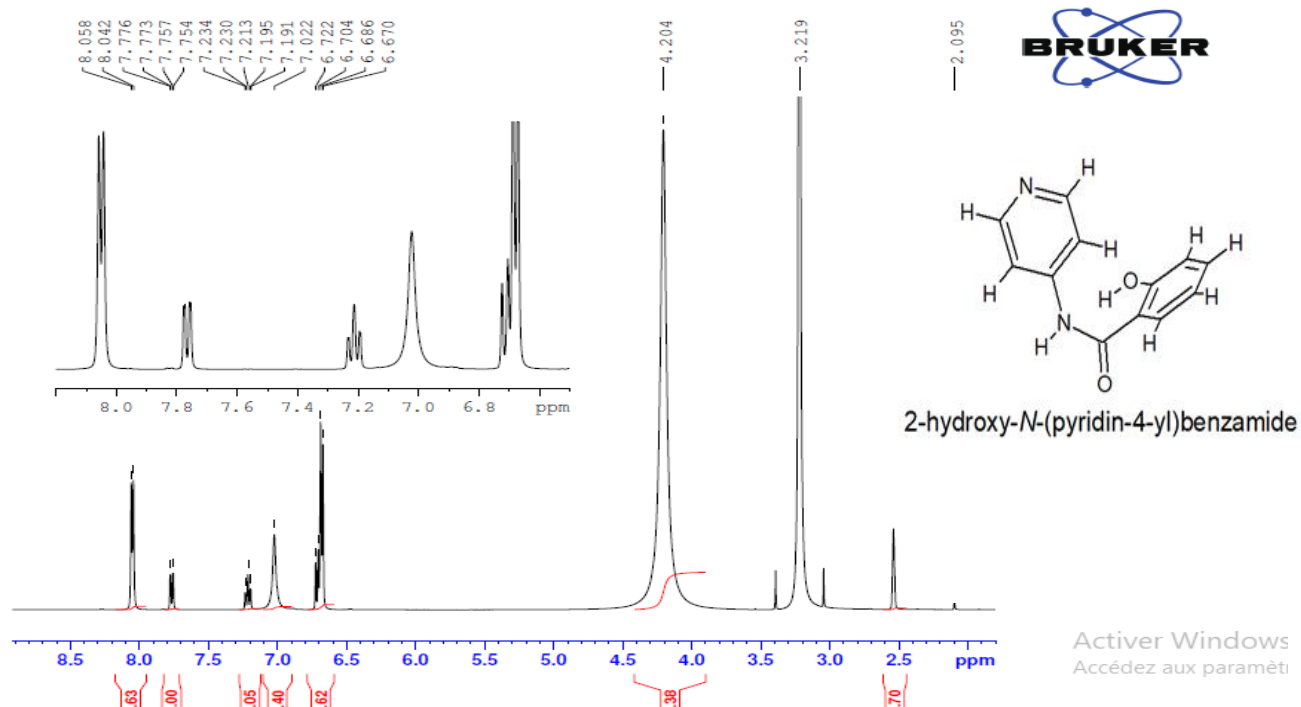


Condensation : Phénol rouge + Formol (milieu acide)				
Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Intensité
		littérature	observé	
O-H alcool libre	Elongation	3590-3650	3439.47	Forte
C=C	Elongation	1620-1690	1628.74	Forte
C=O	Elongation	1640-1540	1597.75	Forte
C=O	Elongation	1740-1790	≈1770	Forte
S=O Sulfite	Elongation	1430-1350	1340.53	Forte
S=O Sulfite	Elongation	1230 1150	1168.57	Forte
C _{tet} -OH (alcools)	Elongation	1010-1200	1121.86	Forte
S=O Sulfoxyde	Elongation	1070-1030	1043.45	Forte
=C-H	déformation hors du plan	860-800	850	Moyenne à forte

Observation

Obtention de les mêmes groupements fonctionnelle, je peux dire donc qu'on a obtenue le même produit final (indiqué sur la figure).

10.3. Réaction N°06 : 4-amino-pyridine + acide salicylique après Micro-onde



RMN ^1H – δ (ppm): 8.058 et 7.8 (d, système (a,b)); 7.21-7.23 (t, $\text{H}_{\text{aromatique}}$) ; 7.0 (s, H) ; 6.6-6.7 (m, $\text{H}_{\text{aromatique}}$) ; 4.204 (s, H_2O) 3.095 (s, OH)



Conclusion générale

Par rapport aux données classiques, les résultats présentés dans ce mémoire ont apporté, tout d'abord, une meilleure connaissance des caractéristiques des catalyseurs inorganiques supportés sur un solide, et leur application dans le domaine de la synthèse organique, nous estimons avoir fourni un apport concret sur l'application de cette nouvelle méthode de synthèse dans le domaine de la chimie organique en général.

En effet, au cours de la 2^{ème} partie, nous avons démontré qu'il était possible d'utiliser à la fois les propriétés basiques et les propriétés d'activation de surface du fluorure des supports solide (NaF, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$) pour effectuer des réactions de base de schiff, condensation, nitration ...ect.

En effet, comparativement aux méthodes conventionnelles, toutes les réactions effectuées se sont déroulées à température ambiante dans des conditions très avantageuses. Les modes opératoires ont été largement simplifiés et améliorés, ce qui a donné une possibilité d'éviter toute pollution due aux solvants, aux acides et aux bases fortes.

L'emploi de la chimie moderne, nous a permis également une économie de temps et d'argent, car au lieu de réaliser les réactions décrites précédemment en plusieurs étapes, on a pu les réaliser en une seule et unique étape, en employant uniquement les produits de bases et le catalyseur supporté sur un solide.

D'après les analyses infrarouges, on peut avancer que les réactions se sont déroulées suivant les mécanismes décrits dans la fin de la partie pratique, car les résultats interprétés des spectres infrarouge nous conduisent sur un même itinéraire, mais ; malheureusement, cette déclaration reste informelle avant de voir le spectre RMN pour toutes les réactions qui ont été faites.

Enfin, nous estimons que ce modeste travail pour lequel de gros efforts ont été déployés, et lequel présente des avantages considérables à tout point de vue, peut servir de base moyennement plus.

En définitif, il apparaît clairement que l'utilisation de ces méthodes de développement durable dans l'élaboration des synthèses ouvre de nouvelles perspectives en synthèse organique, et dans l'industrie chimique.

Résumé

Ce travail de fin d'étude propose d'étudier le processus d'utilisation de supports solides en synthèse organique afin de substituer les réactions classique (réactions d'addition, d'élimination etc.) qui ne respectent pas l'environnement car l'utilisation des solvants et des acides et bases est nocifs, nous avons les identifier par des analyses possibles pour un meilleur suivi de la réaction en fonction de ses objectifs de synthèse à travers de nombreux exemples choisis.

ملخص

يقترح هذا العمل في نهاية الدراسة دراسة عملية استخدام الدعامات الصلبة في التخليق العضوي من أجل استبدال التفاعلات الكلاسيكية (الجمع ، تفاعلات الإزالة ، إلخ) التي لا تحترم البيئة لأن يعد استخدام المذيبات والأحماض والقواعد ضارًا ، فنحن نحددها بالتحليلات الممكنة من أجل مراقبة أفضل للتفاعل وفقًا لأهدافه التجميعية من خلال العديد من الأمثلة المختارة.

Abstract

This end-of-study work proposes to study the process of using solid supports in organic synthesis in order to substitute classical reactions (addition, elimination reactions, etc.) that do not respect the environment because the use of solvents and acids and bases is harmful, we identify them by possible analyzes for better monitoring of the reaction according to its objectives of synthesis through many selected examples.