

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIÈRE : CHIMIE

SPÉCIALITÉ : CHIMIE PHYSIQUE

MEMOIRE DE MASTER ACADEMIQUE

THÈME

**Éstérification de FISCHER de l'acide acétique catalysée par
des hétéropolyacides de type Keggin**

Présenté par :

KEBOUR Melissa

*Mémoire soutenu publiquement, le **01/07/2025** devant le jury composé de:*

| <i>Nom et Prénom</i> | <i>Grade</i> | <i>Affiliation</i> | <i>Qualité</i> |
|-------------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| SERKHANE Nadia | MCA | <i>UMMTO</i> | <i>Président</i> |
| AMITOUCHE Dahbia | MCA | <i>UMMTO</i> | <i>Examineur</i> |
| CHEKNOUN Salem | MCA | <i>UMMTO</i> | <i>Encadrant</i> |
| MAZARI Tassadit | Professeur | <i>UMMTO</i> | <i>Co-encadrant</i> |

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents

Pour leur amour, leurs sacrifices et leur soutien inconditionnel

A mes deux frères Ali et Massi

Pour leur présence, leurs encouragements et leur complicité

A mes amies Celia, Nadja, Sihem, Amina, Rym, Imane

A mes professeurs de l'UMMT



Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à **Monsieur Cheknoun Salem**, mon encadrant, pour sa confiance, son accompagnement constant, ses conseils précieux et sa disponibilité tout au long de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à **Madame MAZARI Tassadit**, Professeure au Département de Chimie de l'UMMTO, ma Co-encadrante, pour son suivi attentif, ses orientations précieuses, ses conseils, sa disponibilité, et son appui constant durant la réalisation de ce projet.

Un grand merci à la commission de jury chacun son nom, qui a accepté de juger ce travail et apporter des enrichissements pour mener à bien ce projet.

Je remercie aussi, l'ingénieur de laboratoire de Chimie Organique ainsi les ingénieurs des autres laboratoires pédaloquiques de Chimie (thermodynamique, minérale, cinétique, électrochimie) pour leur disponibilité et leur aide précieuse.

Enfin, je ne saurais conclure ces remerciements sans exprimer ma profonde reconnaissance et toute mon affection à mes parents et à ma famille pour leur soutien constant, leur aide précieuse et leurs encouragements, qui m'ont accompagné tout au long de ce parcours.



Liste d'abréviations

ATD : Analyse Thermique Différentielle

ATR : Réflexion Totale Atténuée (Attenuated Total Reflectance)

HPA(s) : Hétéropolyacide(s)

POMs : Polyoxométallates

UV-Vis : Spectroscopie Ultraviolette–Visible

FT-IR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : Formation des polyoxométallates..... | 3 |
| Figure I.2 : Historique des polyoxométallates..... | 4 |
| Figure I.3 : Différentes structures des hétéropolyanions..... | 5 |
| Figure I.4 : Structure de l'hétéropolyanion de Keggin | 7 |
| Figure I.5 : : Les isoméris (α , β , γ , δ , ϵ) de la structure de l'HPA de Keggin..... | 7 |
| Figure I.6 : Divers domaines d'utilisations des POMs..... | 9 |
| Figure II.1 : étapes de la réaction d'estérification de l'alcool isoamylique..... | 16 |
| Figure II.2 : Etapes de séparation et de récupération de l'ester | 17 |
| Figure II.3 : Distillation de l'ester obtenu | 17 |
| Figure II.4 : Réfractomètre optique manuel Abbe | 18 |
| Figure II.5 : IR Affinity-1S de Shimadzu | 20 |
| Figure II.6 : UV-1900i de Shimadzu..... | 21 |
| Figure II.7 : Analyseur thermique de type LINSEIS | 22 |
| Figure III.1 : Spectre IR de $H_3PMo_{12}O_{40}$ | 23 |
| Figure III.2 : Spectre IR de $H_3PW_{12}O_{40}$ | 24 |
| Figure III.3 : Spectre IR de $H_4SiMo_{12}O_{40}$ | 24 |
| Figure III.4 : Spectre IR de $H_4SiW_{12}O_{40}$ | 25 |
| Figure III. 5 : Spectre UV-vis de $H_3PMo_{12}O_{40}$ | 26 |
| Figure III.6 : Spectre UV-vis de $H_3PW_{12}O_{40}$ | 26 |
| Figure III.7 : Spectre UV-vis de $H_4SiW_{12}O_{40}$ | 27 |
| Figure III.8 : Spectre UV-vis de $H_4SiW_{12}O_{40}$ | 27 |
| Figure III.9 : Analyse thermique différentielle de $H_3PMo_{12}O_{40}$ | 28 |
| Figure III.10 : Analyse thermique différentielle de $H_3PW_{12}O_{40}$ | 29 |
| Figure III.11 : Analyse thermique différentielle de $H_4SiW_{12}O_{40}$ | 29 |

| | |
|---|----|
| Figure III.12 : Analyse thermique différentielle de $H_4SiMo_{12}O_{40}$ | 29 |
| Figure III.13 : influence de la quantité du catalyseur sur le rendement | 33 |
| Figure III.14 : Variation du rendement en fonction de la température | 34 |
| Figure III.15 : Variation du rendement en ester en fonction du temps | 35 |
| Figure III.16: Spectre IR de l'alcool isoamylique | 37 |
| Figure III.17 : Spectre IR de l'acide acétique | 38 |
| Figure III.18 : Spectre IR de l'acétate d'isoamyle | 38 |
| Figure III.19 : Spectre IR de l'éthanoate de pentyle | 40 |
| Figure III.20 : Spectre IR d'éthanoate d'hexyle..... | 41 |

Liste des schémas

| | |
|---|----|
| Schéma I.1: Réaction d'estérification..... | 11 |
| Schéma I.2 : Protonation du groupe carbonyle | 12 |
| Schéma I.3 : L'attaque nucléophile de l'alcool sur l'acide protoné..... | 12 |
| Schéma I.4: Transfert du proton (H ⁺) issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles | 13 |
| Schéma I.5 : Élimination de la molécule H ₂ O..... | 13 |
| Schéma I.6: Obtention d'un ester neutre | 13 |

Listes des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau III.1 : Fréquences des bandes de vibrations IR (cm^{-1}) | 25 |
| Tableau III.2 : Principales bandes d'absorption UV-visible des HPAs étudiés..... | 27 |
| Tableau III.3 :Résumé des résultats ATD des échantillons HPAs | 30 |
| Tableau III.4 : Rendements en acétate d'isoamyle en présence des acides minéraux..... | 32 |
| Tableau III.5 :Rendement en acétate d'isoamyle en présence de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ | 33 |
| Tableau III.6 :Influence de la composition de l'HPA sur le rendement en ester | 34 |
| Tableau III.7 : Influence de la température de réaction sur le rendement en ester..... | 35 |
| Tableau III.8 : Influence du temps de réaction sur le rendement | 36 |
| Tableau III.9 : Influence du rapport 3-methylbutan-1-ol / Acide acétique sur le rendement . | 37 |
| Tableau III.10 :Fréquences des bandes de vibrations caractéristiques (cm^{-1}) de l'alcool isoamylique | 39 |
| Tableau III.11 :Fréquences des bandes de vibrations caractéristiques (cm^{-1}) de l'acide acétique | 40 |
| Tableau III.12 :Fréquences des bandes de vibrations caractéristiques (cm^{-1}) de l'acétate d'isoamyle..... | 40 |
| Tableau III.13 : Rendements en esters en presence du pentanol et de l'hexanol | 41 |
| Tableau III.14 : Fréquences des bandes de vibrations caractéristiques (cm^{-1}) des esters formés | 42 |

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction Général..... | 1 |
| CHAPITRE I: Repères bibliographiques | |
| I GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYOXOMETALATTES..... | 4 |
| I.1 DEFINITION..... | 4 |
| I.2 HISTORIQUE | 5 |
| I.3 STRUCTURE DES PRINCIPAUX HETEROPOLYANIONS | 5 |
| I.3.1 Structure primaire | 6 |
| I.3.2 Structure secondaire et tertiaire | 8 |
| I.4 PROPRIETES DES POLYOXOMETALLATES | 9 |
| I.4.1 Propriétés acides | 9 |
| I.4.2 Propriétés oxydoréductrices | 9 |
| I.5 APPLICATIONS DES POLYOXOMETALLATES | 10 |
| I.5.1 Application en catalyse..... | 10 |
| I.5.2 Application en médecine | 10 |
| I.5.3 Application comme matériaux fonctionnels | 11 |
| I.5.4 Application dans le traitement des déchets radioactifs..... | 11 |
| II. ESTERIFICATION DE FISCHER | 11 |
| II.1 DEFINITION | 11 |
| II.2 PROPRIETES | 11 |
| II.3 RENDEMENT DE LA REACTION D'ESTERIFICATION..... | 12 |
| II.4 MECANISME REACTIONNEL..... | 12 |
| II.5 DOMAINES D'APPLICATION DES ESTERS | 13 |
| II.5.1 Arômes et parfums | 13 |
| II.5.2 Solvants | 14 |
| II.5.3 Peintures, vernis et encres | 14 |
| II.5.4 Matériaux plastiques et polymères..... | 14 |
| II.6 SYNTHÈSE D'ACÉTATE D'ISOAMYLE..... | 14 |
| CHAPITRE II: Partie Expérimentale | |
| I. INTRODUCTION..... | 16 |
| II. MATÉRIELS ET REACTIFS UTILISÉS..... | 16 |
| III. MODE OPÉRATOIRE..... | 17 |
| III.1 Étapes de réaction..... | 17 |

| | |
|--|----|
| III.2 Etapes de séparation..... | 17 |
| III.3 Etapes de purification (distillation)..... | 18 |
| III.4 Vérification de la pureté de l'ester | 19 |
| IV.CALCUL DU RENDEMENT DE L'ACETATE ISOAMYLE | 20 |
| V.MATERIAUX UTULISES | 20 |
| VI.TECHNIQUES D'ANALYSE PHYSICOCHIMIQUE | 20 |
| VI.1 Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier (FT-IR)..... | 20 |
| VI.2 SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLET VISIBLE..... | 21 |
| VI.3 L'analyse thermique différentielle (ATD)..... | 22 |
| CHAPITRE III:Résultats &Discussions | |
| VOLET I : RESULTAT DES CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS | 25 |
| I.1 Spectroscopie infrarouge (FT-IR)..... | 25 |
| I.2 Spectroscopie UV-Visible | 27 |
| I.3 L'analyse thermique différentielle ATD | 29 |
| VOLET II : RÉSULTATS CATALYTIQUES..... | 32 |
| II.1 TESTS DE RÉFÉRENCE..... | 32 |
| II.2 ACTIVITES CATALYTIQUES DES HPAs..... | 33 |
| II.3 OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES | 33 |
| II.3.1 Effet de la composition du catalyseur hétéropolyacide | 33 |
| II.3.2 Effet de la masse du catalyseur | 34 |
| II.3.3 Effet de la température de réaction | 35 |
| II.3.4 Effet du temps de la réaction d'estérification | 36 |
| II.3.5 Effet du rapport Alcool/Acide | 37 |
| II.4 IDENTIFICATION ET CARACTÉRISATION DE L'ACÉTATE D'ISOAMYLE | 38 |
| II.4.1 Détermination de l'indice de réfraction | 38 |
| II.4.2 Caractérisation des réactifs et du produit de la réaction par FT-IR | 38 |
| II.5 ESTERIFICATION DU PENATANOL ET DE L'HEXANOL..... | 41 |
| II.6 IDENTIFICATION ET CARACTERISATION DE L'ACETATE D'ISOAMYLE | 41 |
| II.6.1 Détermination de l'indice de réfraction | 41 |
| II.6.2 Caractérisation des acétates de pentyle et d'héxyle par FT-IR | 41 |
| <i>Conclusion générale</i> | 43 |
| <i>Références</i> | 41 |

Introduction Générale

Dans un contexte mondial où les enjeux économiques, la durabilité des procédés chimiques et la recherche de solutions plus respectueuses de la santé humaine et de l'environnement deviennent des priorités majeures, la chimie moderne se tourne de plus en plus vers des alternatives vertes et persévérantes, aux catalyseurs traditionnels. C'est dans cette dynamique que s'inscrivent les polyoxométallates (POMs), et plus particulièrement les hétéropolyacides (HPAs) de type Keggin, qui suscitent un intérêt croissant ces dernières années dans plusieurs domaines.

Ces composés, fascinants tant par la richesse de leur architecture moléculaire que par la diversité de leurs propriétés, offrent une combinaison rare de caractéristiques à savoir : une excellente stabilité thermique, une activité à la fois acide et oxydoréductrice, une faible toxicité, ainsi qu'une grande facilité de préparation. Autant d'atouts qui les placent au cœur des recherches visant à concevoir des catalyseurs plus fiables, plus efficaces et plus respectueux de l'environnement.

Parmi les nombreuses applications des HPAs, la réaction d'estérification constitue un terrain particulièrement prometteur. Cette transformation, classique mais essentielle en chimie organique, permet la formation d'esters à partir d'acides carboxyliques et d'alcools. Les esters produits interviennent dans une multitude d'industries allant des parfums et arômes alimentaires aux plastifiants et solvants, soulignant ainsi l'importance et l'utilité de cette réaction. Néanmoins, les méthodes conventionnelles de production reposent encore largement sur l'utilisation d'acides minéraux forts, souvent corrosifs et toxiques, tels que H_2SO_4 ou HCl , générant des préoccupations tant sur le plan de la sécurité que sur celui de la gestion des déchets.

Dans ce contexte, l'emploi de catalyseurs solides, réutilisables et plus écologiques, tels que les HPAs, représente une alternative encourageante. Le présent mémoire s'inscrit dans cette perspective de chimie durable. Il a pour objectif d'évaluer l'activité catalytique de plusieurs hétéropolyacides ($\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMO}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) dans la synthèse de l'acétate d'isoamyle, par estérification de l'acide acétique avec le 3-méthylbutan-1-ol (alcool isoamylique) dans un premier temps. Dans un second temps d'élargir ce spectre d'application en évaluant l'efficacité du meilleur système catalytique dans l'estérification des alcools linéaires.

Ce travail est réparti en trois chapitres complémentaires :

- Le premier chapitre dresse une revue bibliographique détaillée des polyoxométallates, en insistant sur leurs structures, leurs propriétés physico-chimiques et leurs principales applications, tout en situant la réaction d'estérification dans son cadre industriel et environnemental.
- Le deuxième chapitre décrit la méthodologie expérimentale adoptée, incluant les conditions de synthèse de l'ester, les étapes de purification, ainsi que les techniques analytiques utilisées (FT-IR, UV-Visible, ATD) pour la caractérisation des catalyseurs.
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation, l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus, en mettant l'accent sur l'efficacité catalytique des HPAs testés et sur l'influence de différents paramètres opératoires sur le rendement de la réaction.

En conclusion, une synthèse des résultats permettra d'évaluer la pertinence des HPAs comme catalyseurs alternatifs pour cette transformation, et d'ouvrir des perspectives pour de futurs travaux dans le domaine de la chimie du lendemain.

CHAPITRE 1

Rappels bibliographiques

Ce chapitre présente des généralités sur les polyoxométallates (POMs), ainsi qu'une présentation de la réaction d'estérification, notamment celle conduisant à l'acétate d'isoamyle

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première est consacrée à l'étude des polyoxométallates (POMs), notamment les hétéropolyanions de type Keggin, en raison de leurs propriétés catalytiques remarquables. La seconde partie présente la réaction d'estérification, en particulier celle conduisant à l'acétate d'isoamyle. Cette réaction illustre l'intérêt pratique des esters dans diverses applications industrielles.

I. GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYOXOMETALATTES

I.1 DEFINITION

Les polyoxométallates (POMs) sont des nanocomposés inodores et non toxiques, de masses élevées (2 à 4 kg/mol). Ce sont des matériaux de composition très variée en fonction de la nature des éléments constitutifs. Ils sont formés par l'assemblage d'octaèdres de métaux de haut degré d'oxydation (Mo(VI), W(VI), V(V)) par les ligands oxo. Ils forment une famille très étendue de clusters moléculaires métal-oxygène dont les premiers éléments sont connus depuis près de deux siècles. Le schéma suivant résume la filiation simple, qui, à partir de la brique élémentaire $[MO_x]^{n-}$, conduit aux polyanions par polycondensation, à pH contrôlé [1,2].

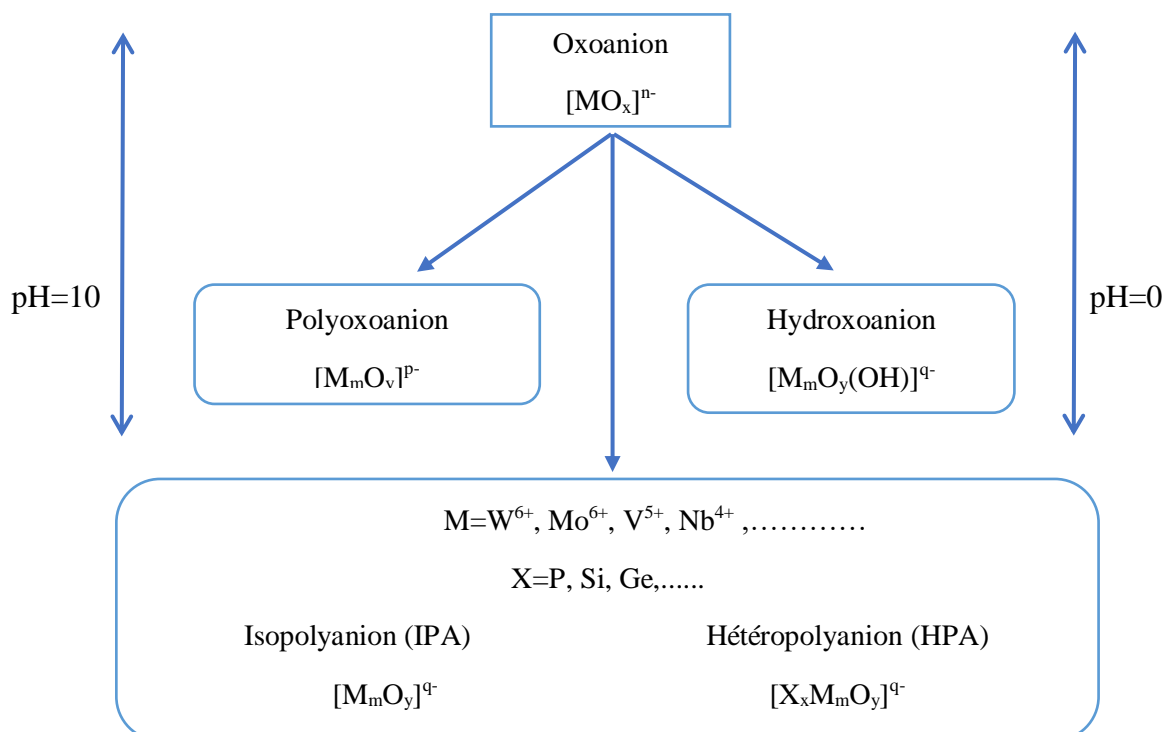


Figure I.1 : Formation des polyoxométallates

I.2 HISTORIQUE

Les premiers éléments polyoxométalliques sont connus depuis près de deux siècles, leur synthèse s'étant considérablement développée à la fin du XIXe et au début du XXe siècle. La figure ci-dessous résume l'historique de leur découverte.

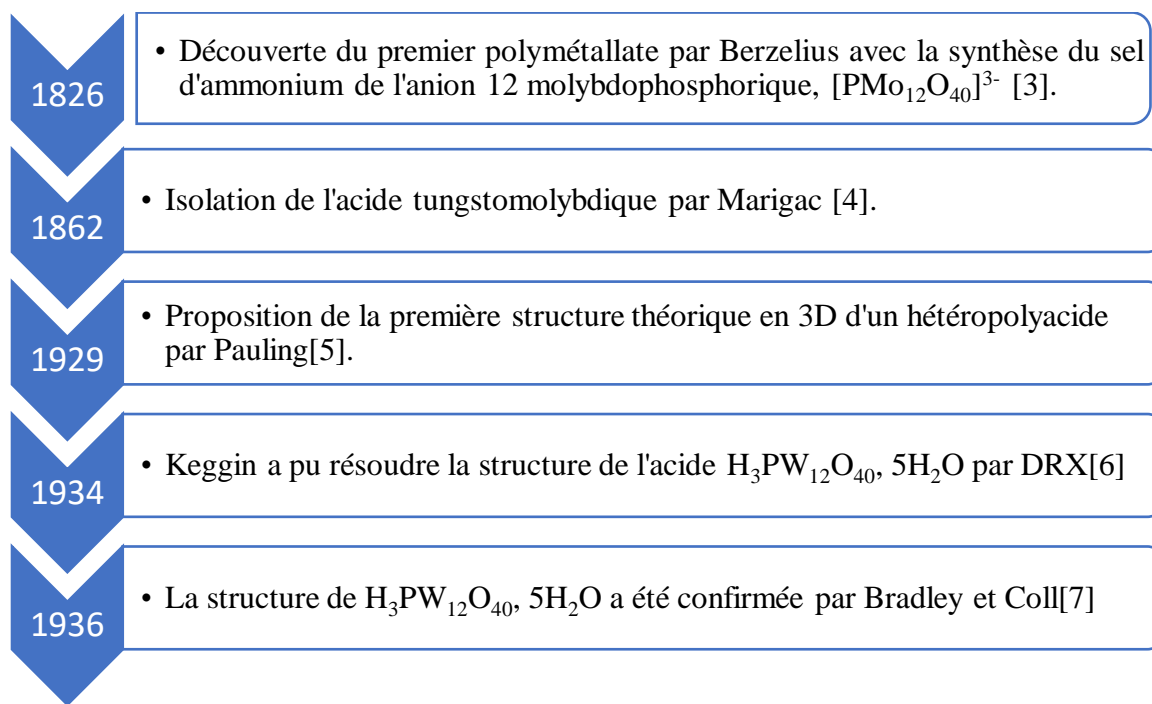


Figure I.2 : Historique de la découverte des polyoxométallates

I.3 STRUCTURE DES PRINCIPAUX HÉTÉROPOLYANIONS

Un grand nombre de différentes structures des hétéropolyanions (Figure I.3) a été isolé en fonction du rapport X/M. Elles sont groupées en famille portant le nom de celui qui les a découvertes. Les plus connues sont [8] :

- Hétéropolyanion de Keggin : $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}^{(8-n)-}]$,
- Hétéropolyanion de Dawson : $[\text{X}_2^{n+}\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{(16-2n)-}]$,
- Hétéropolyanion d'Anderson : $[\text{X}^{n+}\text{M}_6\text{O}_{24}^{(12-n)-}]$,
- Hétéropolyanion de Waugh : $[\text{X}^{n+}\text{M}_9\text{O}_{32}^{(10-n)-}]$,
- Hétéropolyanion de Silverton : $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{42}^{(12-n)-}]$,
- Hétéropolyanion de Lindqvist : $[\text{M}_6\text{O}_{19}^{2-}]$.

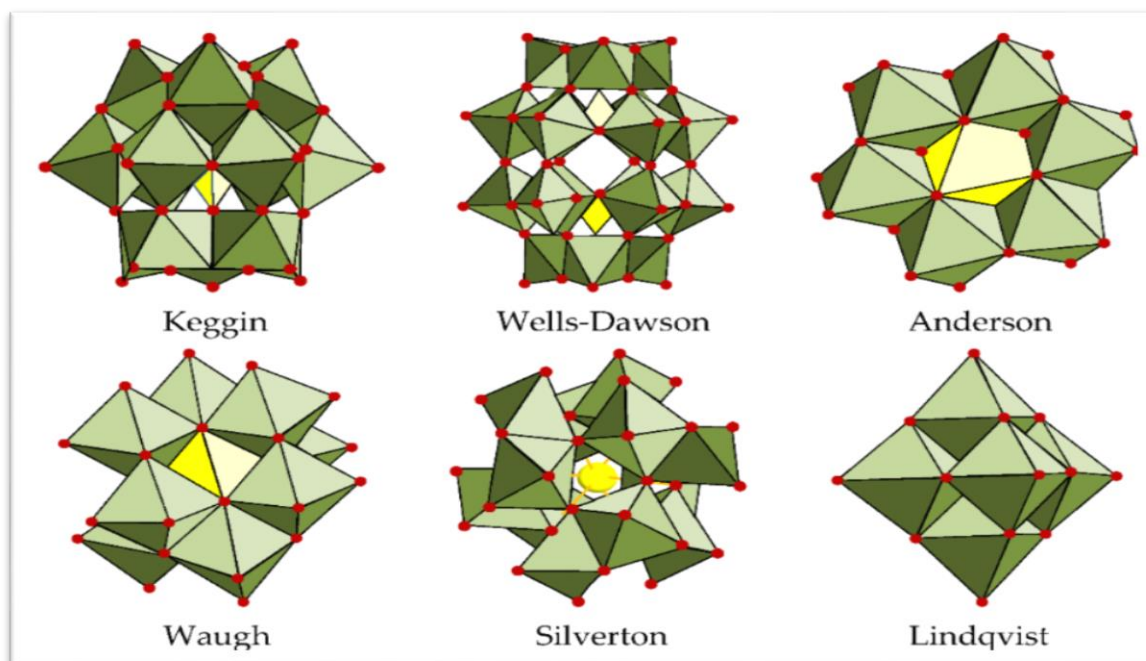


Figure I.3 : Différentes structures des hétéropolyanions

Dans le cadre de ce travail, on s'intéressa uniquement aux POMs de type Keggin.

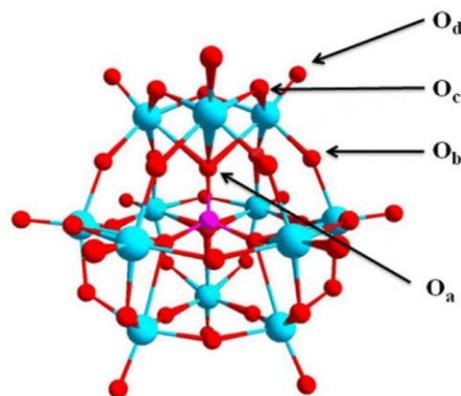
I.3.1 Structure primaire

Les HPAs possédant un hétéroatome en coordination tétraédrique ont une structure dite de « Keggin » $[X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}]$ (Figure I.4). Ils présentent un rapport métal /hétéroatome(M/X) égal à 12, ils sont constitués d'un tétraèdre régulier XO_4 , entouré de 12 octaèdres MO_6 qui s'associent par mise en commun d'arêtes pour former des groupements trimétalliques M_3O_{13} . Ces derniers sont reliés entre eux par leurs sommets.

Dans cette structure, les atomes d'oxygène ne sont pas équivalents, on distingue 4 types d'atomes différents (Tableau I.1) [9,10].

Tableau I.1 : Les différents types d'atomes d'oxygène de la structure de Keggin

| Type d'atome d'oxygène | Liaison chimique |
|------------------------|--|
| O_a | Au nombre de 4, ils sont communs au tétraèdre central XO_4 et aux trois octaèdres MO_6 d'un même groupement trimétalliques M_3O_{13} ($X-O_a$) |
| O_b | Au nombre de 12, ils sont communs aux octaèdres de deux groupements M_3O_{13} différents ($M-O_b-M$) |
| O_c | Au nombre de 12, ils sont communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ($M-O_c-M$) |
| O_d ou O_t | Au nombre de 12 (oxygènes terminaux), ils sont reliés à un seul atome métallique M ($M=O_d$) |



La géométrie de l'anion de Keggin admet cinq formes isomériques (α , β , γ , δ , ϵ), issues de la rotation d'un angle de $\pi/3$ appliquée à un ou plusieurs ensembles M_3O_{13} (Figure I.4). Toutefois, uniquement trois de ces isomères ont pu être synthétisés et caractérisés.

- L'isomère α , le plus stable thermodynamiquement, se distingue par une architecture où les quatre groupements M_3O_{13} sont liés exclusivement par leurs vertex, conférant une symétrie T_e .
- L'isomère β est généré lorsqu'un seul bloc M_3O_{13} pivote de $\pi/3$ suivant un axe C_3 .
- L'isomère γ apparaît lorsque deux unités M_3O_{13} subissent cette même rotation.

Les isomères δ et ϵ , en revanche, restent des constructions théoriques :

- L'isomère δ correspond à la rotation de trois des quatre triades métalliques.
- L'isomère ϵ est obtenu lorsque l'ensemble des quatre fragments pivotent de $\pi/3$ [11]

Bien que ces deux dernières configurations aient été modélisées, elles n'ont pas encore été identifiées expérimentalement, contrairement aux variantes α , β et γ

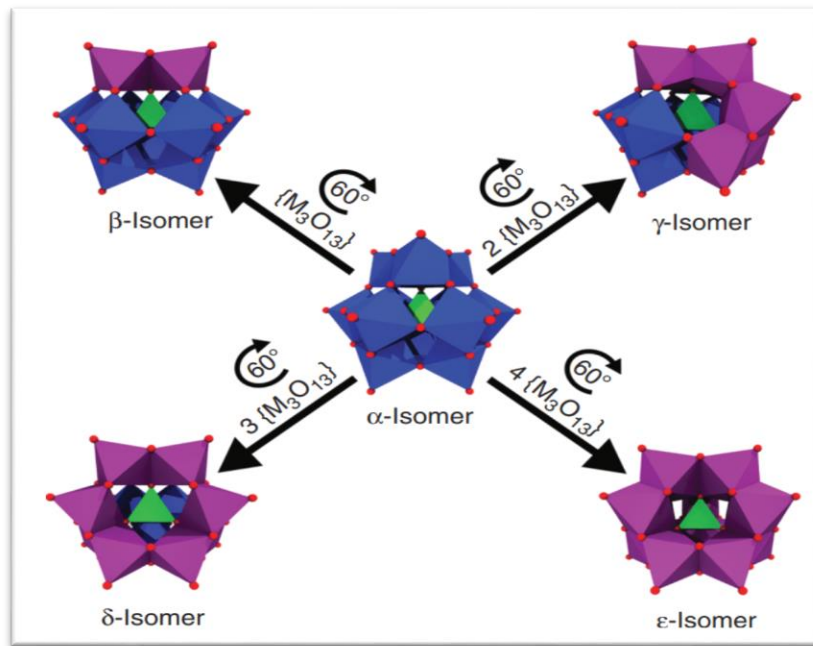


Figure I.4 : Les isomères (α , β , γ , δ , ϵ) de la structure de l'HPA de Keggin

I.3.2 Structure secondaire et tertiaire

Un hétéropolyacide est une catégorie d'acide formée par une association spécifique de l'hydrogène et de l'oxygène avec divers métaux et non-métaux. La structure secondaire des hétéropolyacides, est déterminée par la nature du contre ion et le nombre de molécules d'eau d'hydratation, Figure I.5.

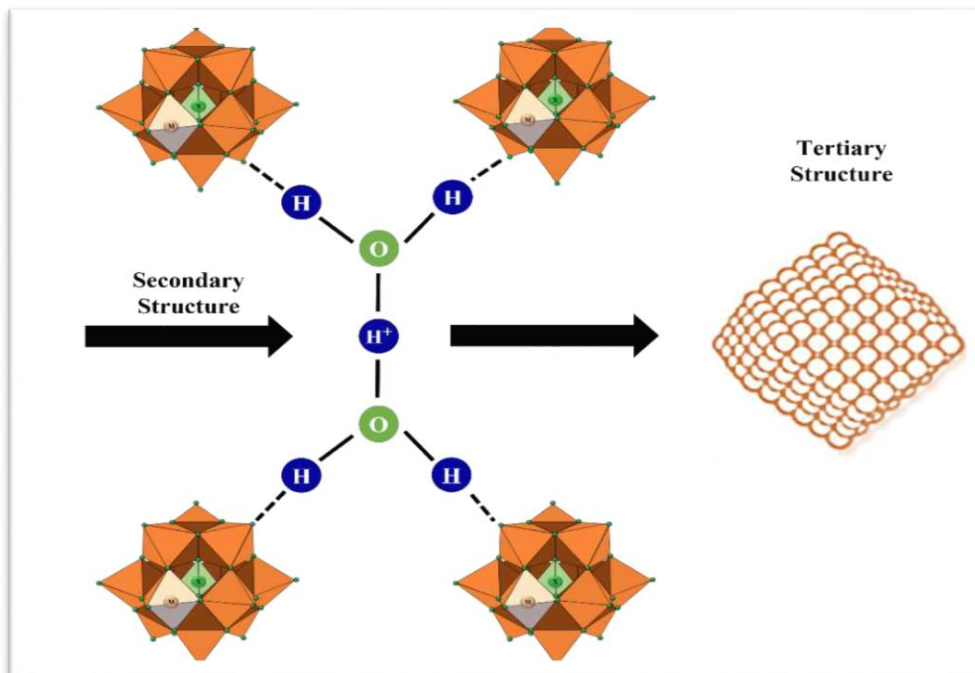


Figure I.5 : Représentation des structures secondaire et tertiaire de l'anion de Keggin

La structure cristalline des acides $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$ et $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$ montre que, dans l'état hydraté, les anions de Keggin sont régulièrement reliés par un réseau de molécules d'eau, où les ponts hydrogènes effectuent le lien entre les groupements métalliques (Mo, W ...) du polyanion et les molécules d'eaux. [12]. Quant à la structure tertiaire, elle dépend principalement des propriétés physiques des HPAs [13].

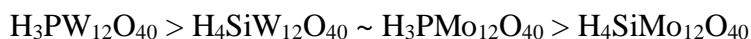
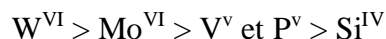
I.4 PROPRIETES DES POLYOXOMETALLATES

Les POMs ont des caractéristiques remarquables et uniques qui peuvent être modulées en fonction des applications.

I.4.1 Propriétés acides

Les hétéropolyacides (HPAs) de type Keggin, sont connus pour leur forte acidité de Brönsted, souvent supérieure à celle des acides minéraux (H_2SO_4 , HCl , $H_3PO_4 \dots$), de plus, ils ont l'avantage d'être non volatils, peu odorants, et facilement conditionnables. Leur force d'acidité est liée à la dispersion des charges négatives sur l'ensemble des atomes d'oxygène du polyanion conduisant ainsi à des densités électroniques très faibles [14]. En effet, deux types de sites sont susceptibles de se protoner : les oxygènes terminaux $M=O$ ou les oxygènes pontant $M-O-M$ [15].

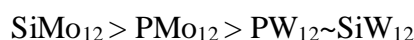
Certains auteurs ont suggéré que la force de l'acide diminue selon l'ordre suivant [16] :



I.4.2 Propriétés oxydoréductrices

Les propriétés redox des hétéropolycomposés dépendent à la fois de la nature des atomes métalliques et de l'atome central, ils sont connus comme réservoirs d'électrons. Le potentiel redox est influencé par la charge de l'hétéropolyanion, qui varie en fonction de l'atome central. Plus l'ion est chargé négativement, plus le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ est faible et moins l'ion est réductible.

Le potentiel d'oxydoréduction des HPAs décroît dans l'ordre suivant [14] :



I.5 APPLICATIONS DES POLYOXOMETALLATES

La diversité des propriétés des POMs détermine la diversité de leurs applications. Par conséquent, ils ont suscité un intérêt croissant en chimie analytique, en catalyse, en biologie en médecine, en science des matériaux et dans d'autres domaines, comme présenté dans la figure I.6.

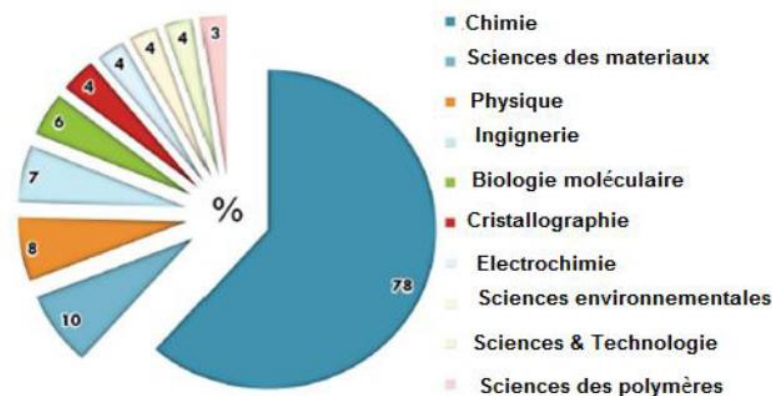


Figure I.6 : Divers domaines d'utilisation des POMs

I.5.1 Application en catalyse

Les hétéropolyanions suscitent depuis plusieurs décennies un vif intérêt dans le domaine de la catalyse, en raison de leur remarquable polyvalence. Leur capacité à intervenir aussi bien dans des réactions acides que dans des processus redox, en phase homogène ou hétérogène, en fait des acteurs clés de nombreuses transformations chimiques. Cette flexibilité d'usage explique pourquoi près de 80 à 85 % des brevets et publications concernant les HPAs portent sur leurs applications catalytiques [17]. Ils se révèlent particulièrement efficaces dans des réactions aussi variées que l'hydrolyse, l'estérification ou encore la polymérisation, en catalyse acide. Dans le registre de la catalyse redox, ils sont aussi efficaces dans de nombreux procédés de composés organiques (cyclohexane, cyclohexanol, alcane, alcènes, ...). Une des applications industrialisées est la transformation du propylène en acide acrylique, un intermédiaire fondamental pour l'industrie chimique moderne.

I.5.2 Application en médecine

Certaines études ont montré que les HPAs possèdent deux types d'activités, antivirale et antitumorale. Par exemple, le composé $[\text{NH}_3\text{Pr}]_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, doté d'une forte activité antitumorale, très efficace pour stopper la prolifération des cellules cancéreuses [18].

I.5.3 Application comme matériaux fonctionnels

Grâce à leur structure modulable, les POMs entrent dans la fabrication de matériaux hybrides pour capteurs électrochimiques (détection du glucose, de polluants), de films minces conducteurs ou de nanocomposites aux propriétés magnétiques. Leur stabilité et leur conductivité en font des candidats idéaux pour des applications en nanoélectronique.

I.5.4 Application dans le traitement des déchets radioactifs

Les POMs sont considérés comme susceptibles de simuler les espèces colloïdales et minérales présentes dans les réservoirs de déchets radioactifs. À titre d'exemple, les deux isomères α_2 -[P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻ et α_1 [P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻ sont utilisés pour la séparation des actinides [19].

II. ESTERIFICATION DE FISCHER

II.1 DEFINITION

L'estérification est une réaction de chimie organique au cours de laquelle un groupe fonctionnel ester-COOR est obtenu par condensation d'un groupe acide carboxylique-COOH et d'un groupe alcool -OH, avec élimination d'une molécule d'eau (réaction de condensation). Les esters sont présents dans de nombreux produits naturels (fruits, fleurs) et sont utilisés dans des domaines variés [20].

L'équation générale de la réaction de formation de l'ester est :

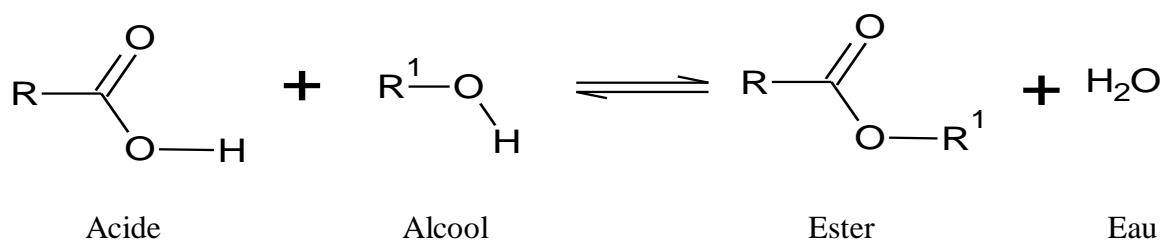


Schéma I.1: Réaction d'estérification

II.2 PROPRIETES

L'estérification est une réaction réversible lente et limitée (à cause de la réaction inverse, l'hydrolyse). Elle est aussi quasi athermique, elle ne dégage pas et n'absorbe pas de la chaleur. De plus, une variation de la pression n'entraîne aucun déplacement de l'équilibre (les réactifs et les produits sont des liquides, loi expérimentale de Le Châtelier). Au mieux, une augmentation de la température accélère la réaction et permet d'atteindre plus rapidement la limite de l'équilibre d'estérification [21].

II.3 RENDEMENT DE LA REACTION D'ESTERIFICATION

Le rendement d'une réaction d'estérification représente la quantité d'esters effectivement produite par rapport à la quantité théorique maximale possible.

Pour améliorer le rendement d'une réaction d'estérification, plusieurs stratégies peuvent être mises en œuvre. Tout d'abord, l'utilisation d'un excès d'alcool permet de déplacer l'équilibre vers la formation de l'ester selon le principe de Le Chatelier.

Le choix d'un catalyseur acide performant augmente à la fois la vitesse réactionnelle et le rendement final.

Enfin, pour les systèmes sensibles, le remplacement de l'acide carboxylique par un dérivé plus réactif (anhydride) peut conduire à des rendements quantitatifs, bien que cette approche soit moins écologique. La combinaison de ces méthodes permet d'atteindre régulièrement des rendements supérieurs à 90%.

II.4 MECANISME REACTIONNEL

Le mécanisme présenté ci-après s'applique à toutes les classes d'alcool (primaires, secondaires ou tertiaires), sous l'action d'un catalyseur acide tel que H^+ . Il se déroule en cinq étapes [22].

Étape 1 : Protonation du groupe carbonyle de l'acide

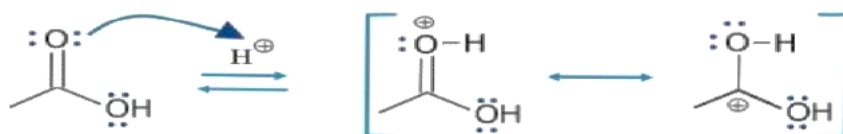


Schéma I.2 : Protonation du groupe carbonyle

Étape 2 : Attaque nucléophile de l'alcool sur le carbone électrophile du groupe carbonyle.

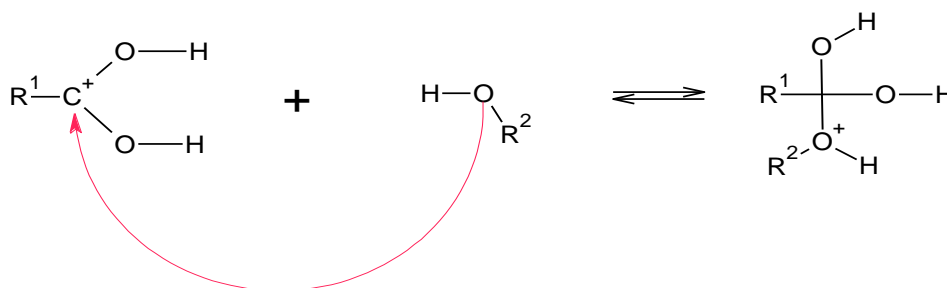


Schéma I.3 : L'attaque nucléophile de l'alcool sur l'acide protoné

Étape 3 : Transfert de proton interne

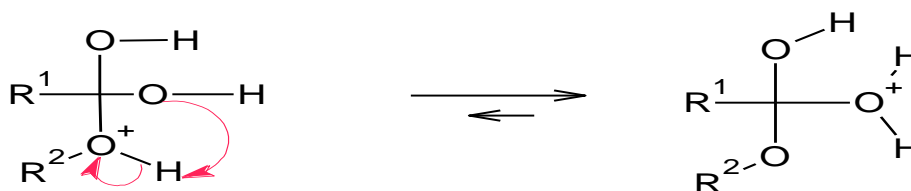


Schéma I.4: Transfert du proton (H⁺) issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles

Étape 4 : Départ de H₂O (Élimination) pour reformer le groupe carbonyle

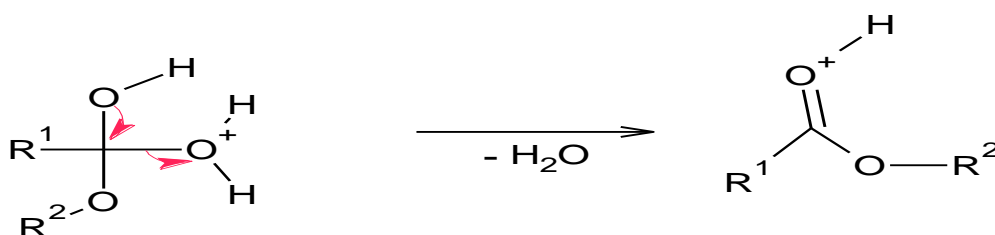


Schéma I.5 : Élimination de la molécule H₂O

Étape 5 : Déprotonation finale - Formation de l'ester et régénération de H⁺

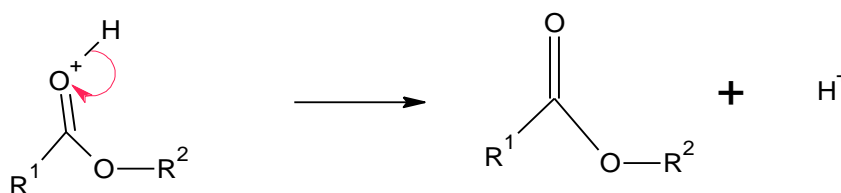


Schéma I.6: Obtention d'un ester neutre

II.5 DOMAINES D'APPLICATION DES ESTERS

Les esters sont des composés organiques aux multiples applications industrielles, en raison de leurs propriétés volatiles, olfactives et solvatantes.

II.5.1 Arômes et parfums

Les esters sont largement utilisés pour formuler des arômes fruités dans l'industrie alimentaire et des fragrances en parfumerie, en raison de leurs odeurs douces et fruitées. Ils reproduisent des senteurs naturelles telles que la banane (acétate d'isoamyle), ou encore la lavande (acétate de linalyle). Grâce à leur volatilité, leur efficacité à faible concentration et leur faible toxicité, ces composés sont présents dans les produits alimentaires, les cosmétiques et les parfums. Leur usage permet de formuler des saveurs et senteurs attractives, tout en assurant une bonne stabilité chimique. [23]

II.5.2 Solvants

De nombreux esters, comme l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, ou le propanoate de méthyle, sont utilisés comme solvants organiques dans l'industrie chimique. Leur principal avantage est leur volatilité contrôlée (ils s'évaporent sans laisser de résidus), leur odeur relativement agréable et leur moindre toxicité comparée à d'autres solvants comme les cétones ou les hydrocarbures aromatiques [24].

II.5.3 Peintures, vernis et encres

Dans les peintures, encres d'imprimerie ou vernis, les esters sont utilisés à la fois comme solvants et comme modifiants de viscosité pour un temps de séchage ajusté et une application homogène sur les surfaces [25].

II.5.4 Matériaux plastiques et polymères

Certains esters, comme les phtalates sont utilisés comme plastifiants, c'est-à-dire qu'ils assouplissent les polymères comme le PVC. Cela améliore leur flexibilité, résistance mécanique et leur durabilité dans des applications telles que les tuyaux, les films plastiques, les câbles électriques [26]

II.6 SYNTHÈSE D'ACÉTATE D'ISOAMYLE

L'acétate d'isoamyle, est la principale molécule odorante de la banane (molécule naturelle). C'est un ester se présentant sous la forme d'un liquide transparent incolore, soluble dans les solvants organiques, mais peu dans l'eau. Sa formule chimique brute est $C_7H_{14}O_2$.

L'acétate d'isoamyle est également issu de l'estérification de Fischer, c'est-à-dire la réaction catalysée d'un acide (généralement l'acide sulfurique) entre l'alcool isoamylique et l'acide acétique, de plus il fait aussi partie des phéromones d'alarme de l'abeille du fait de son odeur agréable.

L'arôme de banane est connu sous plusieurs noms :

Nom IUPAC :

- Éthanoate de 3-méthylbutyle, Acétate de 3-méthylbutyle

Noms synonymes

- Éthanoate d'isopentyle
- Acétate d'isopentyle
- Acétate d'isoamyle

CHAPITRE 2

Partie Expérimentale

Ce chapitre englobera l'ensemble des démarches expérimentales entreprises lors de la réalisation de ce projet de Master. De plus, le matériel, les produits ainsi que les appareils mis en jeu seront brièvement présentés.

I. INTRODUCTION

Dans le cadre de ce travail, la réaction d'estérification entre l'acide acétique (CH_3COOH) et le 3-méthylbutan-1-ol (alcool isoamylique, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$) a été examinée en tant que réaction type. Cette réaction, couramment connue en chimie organique, conduit à la formation de l'acétate de 3-méthylbutyle connu sous le nom d'acétate d'isoamyl, schéma II.1. Ce dernier se présentant sous la forme d'un liquide transparent incolore, à l'odeur de banane.

Afin d'atteindre des rendements importants en ester, la réaction nécessite l'ajout d'un acide comme catalyseur. Généralement, il s'agit des acides minéraux comme l'acide sulfurique, H_2SO_4 , ou de l'acide chlorhydrique, HCl .

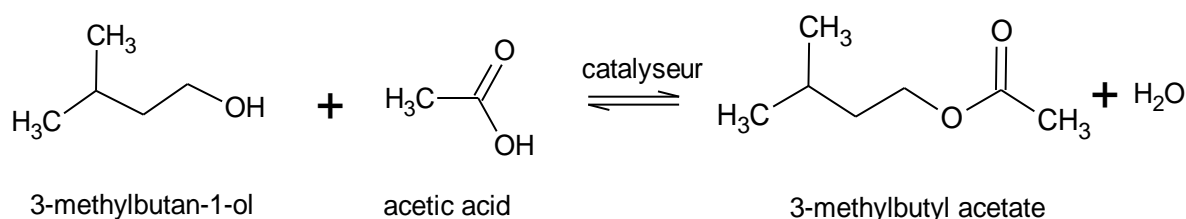


Schéma II.1 : Réaction d'estérification de l'alcool isoamylique en acétate d'isoamyle

Rappel de l'objectif du travail :

Afin de réduire les effets toxiques et corrosifs des acides minéraux, nous nous proposons dans cette étude, de substituer ces derniers par des supers acides solides, très peu polluants, faciles à synthétiser et surtout sans impact sur l'environnement. Il s'agit des hétéropolyacides (HPAs) de type Keggin.

II. MATERIEL ET REACTIFS UTILISES

| MATERIEL | PRODUITS |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Ballon de 100mL • Plaque chauffante agitatrice • Réfrigérant à boules • Ampoule à décanter • Barreau aimanté • Thermomètre(0-200°C), • Réfrigérant descendant • Béchers • Éprouvettes graduées • Balance analytique. | <ul style="list-style-type: none"> • Acide acétique glacial (CH_3COOH) • 3-méthylbutan-1-ol ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$) • Hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3), • Sulfate de magnésium MgSO_4 • Chlorure de sodium NaCl • Catalyseurs : ✚ Solides : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$). ✚ Acides minéraux : HCl, H_2SO_4, H_3PO_4. |

III. MODE OPERATOIRE

III.1 Etapes de réaction

- Dans un ballon de 100mL, verser 20mL de 3-methylbutan-1-ol et 25mL d'acide acétique glacial, ajouter 0,15g de catalyseur.
- Placer le ballon contenant le mélange sous un montage à reflux,
- Chauffer à une température contrôlée (par exemple, 80 °C) en utilisant un bain de sable (ébullition douce) pendant 45min, et un agitateur magnétique pour assurer une homogénéisation,
- Après avoir écoulé le temps nécessaire à la réaction, la solution est refroidie dans un bain de glace pendant 10 minutes



Montage à reflux



Bain de sable



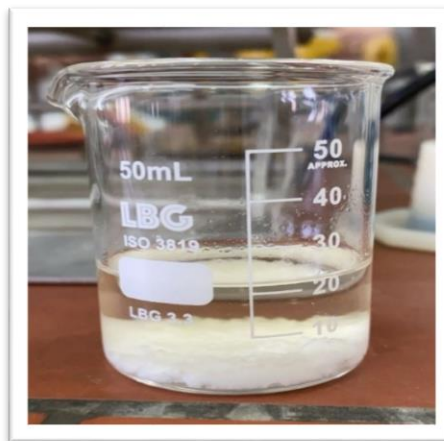
Bain de glace

Figure II.1 : étapes de la réaction d'estérification de l'alcool isoamylique

III.2 Etapes de séparation

- Transférer le tout dans l'ampoule à décanter,
- Laver le ballon avec 50mL d'eau froide et verser le liquide dans l'ampoule à décanter, agiter vigoureusement et laisser décanter, éliminer la phase aqueuse,
- Ajouter avec précaution dans l'ampoule à décanter 25mL d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3). Ces dernières neutralisent le milieu réactionnel et élimine l'acide acétique restant en le solubilisant dans l'eau sous forme d'ions éthanoate,
- Agiter et dégazer, puis éliminer la phase aqueuse

- Laver la phase organique avec 25mL de NaHCO_3 supplémentaires, puis avec 30mL d'eau froide et enfin avec 10ml d'une solution saturée de chlorure de sodium NaCl .
- Verser la phase organique dans un bécher propre et sec avec $\approx 3\text{g}$ de sulfate de magnésium MgSO_4 (desséchant)
- Laisser le mélange au repos pendant 5 à 10min.

*Filtration**Déshydratation de l'ester***Figure II.2** : Etapes de séparation et de récupération de l'ester

III.3 Etapes de purification (distillation)

- Décanter la phase organique (ester) séchée dans un ballon à fond plat de 100ml,
- Distiller l'ester obtenu, puis peser le.

**Figure II.3** : Distillation de l'ester obtenu

III.4 Vérification de la pureté de l'ester

La pureté de l'ester formé a été vérifiée par plusieurs méthodes :

- i. **Température d'ébullition** : mesurée à l'aide d'un thermomètre, une température proche de celle de l'acétate d'isoamyle environ 143°C est enregistrée pour l'ensemble des tests effectués.
- ii. **Spectroscopie infrarouge (FT-IR)** : la description de l'appareil utilisé est détaillée plus loin dans ce chapitre et les résultats obtenus seront interprétés en détail dans le chapitre III. En effet, il s'agit plutôt de la bande caractéristique de l'ester enregistré à 1733cm^{-1} , correspondant à la vibration $\text{C}=\text{O}$ (ester).
- iii. **Indice de réfraction** : mesuré avec un réfractomètre optique manuel de type Abbe, modèle EXACTA-OPTECH R2VNT(Fig.II.4) Les mesures effectuées seront présentées et discutées dans le chapitre III.

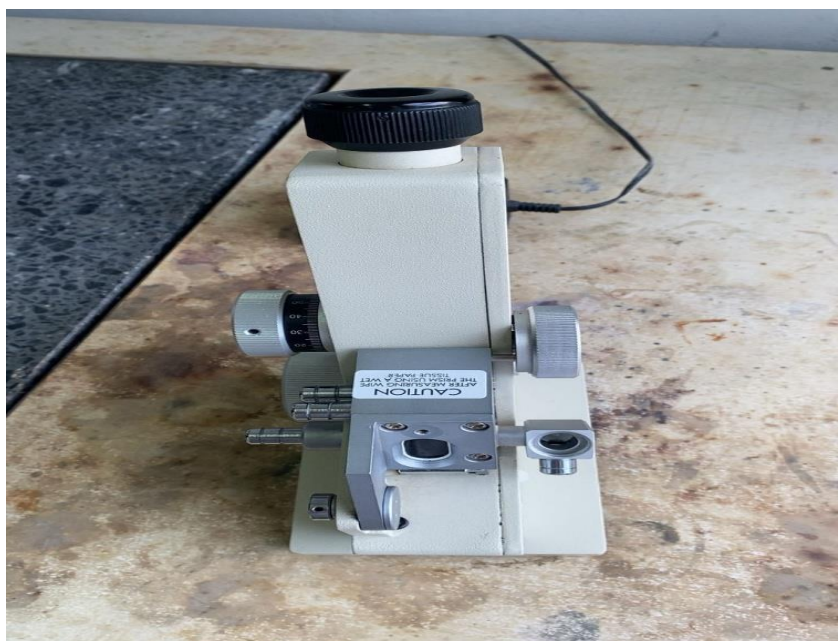


Figure II.4 : Réfractomètre optique manuel Abbe

IV. CALCUL DU RENDEMENT DE L'ACÉTATE ISOAMYLE

Le rendement a été calculé selon la formule suivante :

$$n_E = \frac{\rho_E V_E}{M_E} \quad \text{Ainsi} \quad v_E = \frac{n_E M_E}{\rho_E}$$

$$\text{Le rendement donc : } R = \frac{V_{E \text{ Réel}}}{V_E}$$

- n_E : Quantité de matière théorique de l'acétate isoamyle formé (en mole)
- V_E : volume théorique de l'acétate isoamyle attendu (en mL)
- $V_{E \text{ RÉEL}}$: volume réel de l'acétate isoamyle obtenu expérimentalement (en mL), mesuré à la fin de la réaction
- M_E : masse molaire de l'ester (en g/mol)
- ρ_E : la densité de l'ester

V. MATERIAUX UTILISES

Les hétéropolyacides utilisées dans le cadre de ce travail ont été préalablement préparés par l'équipe dirigé par la Professeure T. MAZARI. Il s'agit des HPAs présentés dans le tableau II.1 [27]

Tableau II.1 : Nomenclature et formules des HPAs utilisés

| Nomenclature | Formule |
|-------------------------|----------------------|
| Acide phosphomolybdique | $H_3PMo_{12}O_{40}$ |
| Acide phosphotungstique | $H_3PW_{12}O_{40}$ |
| Acide silicomolybdique | $H_4SiMo_{12}O_{40}$ |
| Acide silicotungstique | $H_4SiW_{12}O_{40}$ |

Afin de vérifier la pureté des matériaux étudiés, diverses techniques d'analyse physicochimiques (FTIR, UV- visible, ATD) ont été réalisées (voir section suivante)

VI. TECHNIQUES D'ANALYSE PHYSICOCHIMIQUE

VI.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) est une technique d'analyse qui permet d'identifier les groupes fonctionnels d'un composé en mesurant l'absorption de la lumière infrarouge par les liaisons chimiques.

Dans le cadre des HPAs, cette technique est très révélatrice de la structure de l'anion de Keggin. En effet, les différentes liaisons métal- oxygène et hétéroatome- oxygène, présentent des bandes de vibrations caractéristiques en Infra rouge dans le domaine spectral ($500-1100\text{cm}^{-1}$). Elle est ainsi considérée comme une empreinte digitale.

Une analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) a été réalisée pour tous les matériaux testés afin de vérifier leur pureté.

Les spectres FT-IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de type IRAffinity-1S de Shimadzu (Fig II.5), équipé d'un accessoire Quest de Specac, en utilisant la technique ATR

Pour ce faire, l'échantillon solide a d'abord été soigneusement broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine, afin d'assurer une meilleure interaction avec le faisceau infrarouge. Ensuite, environ 10 à 15 mg de cette poudre ont été directement appliqués sur la surface du cristal de l'accessoire ATR du spectrophotomètre infrarouge Affinity-1S (Shimadzu).



Figure II.5: IR Affinity-1S de Shimadzu

VI.2 SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLET VISIBLE

C'est une méthode d'analyse optique basée sur la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde bien déterminée. Elle permet non seulement de révéler les différents transferts de charge ligand-métal au sein d'un solide mais aussi de déterminer le degré d'oxydation des éléments constitutifs.

Les spectre UV-Visible ont été enregistrés entre 190 et 800 nm sur un spectrophotomètre de type UV-1900i de Shimadzu (Fig II.16), à l'aide d'une cellule en quartz.



Figure II.6 : UV-1900i de Shimadzu

L'analyse UV visible des HPAs a été réalisée dans le domaine spectral de 200-800 nm. Ainsi, des solutions aqueuses de concentration de 10^{-5} M en HPA ont été analysées.

VI.3 L'analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode d'analyse thermique qui permet de mesurer la différence de température entre un échantillon et une référence inerte, exposés aux mêmes conditions thermiques. Elle a la capacité d'identifier les changements physico-chimiques d'un échantillon (fusion, déshydratation, décomposition, réactions exothermiques ou endothermiques) selon la température.

L'analyse thermique différentielle (ATD) a été réalisée par un analyseur thermique de type LINSEIS (Fig II.7), dans une plage de température allant de la température ambiante jusqu'à 600 °C, avec une vitesse de chauffe de 5 °C par minute



Figure II.7 : Analyseur thermique de type LINSEIS

La préparation de l'échantillon pour l'analyse ATD est identique à celle de l'analyse IR, consistant à broyer finement les HPAs afin d'obtenir une poudre homogène.

Les résultats détaillés de ces analyses seront présentés et discutés dans le chapitre suivant

CHAPITRE 3

Résultats & Discussion

Dans ce troisième et dernier chapitre, les résultats des caractérisations physicochimiques des matériaux seront présentés et discutés dans le premier volet. Le second volet, sera principalement consacré aux résultats de l'activité catalytique de ces matériaux dans la réaction d'estérification de l'alcool isoamylique en acétate d'isoamyle.

VOLET I : RESULTAT DES CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS

I.1 Spectroscopie infrarouge (FT-IR)

Les figures (III.1-III.4) montrent les spectre FT-IR enregistrés en présence des heteropolyacides utilisés dans le cadre de ce travail. Les fréquences des bandes de vibration Infra Rouge caractéristiques sont présentées dans le tableau III.1

Tableau III.1 Fréquences des bandes de vibrations IR (cm^{-1})

| Matériaux | ν (X-O _a) | ν (M=O _d) | ν (M-Oc-M) | ν (M-Ob-M) |
|---|---------------------------|---------------------------|----------------|----------------|
| H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ | 1060 | 959 | 760 | 870 |
| H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ | 1080 | 970 | 767 | 900 |
| H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ | 1014 | 975 | 763 | 914 |
| H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀ | 1200 | 975 | 763 | 891 |

X=P, Si ; M=W, Mo

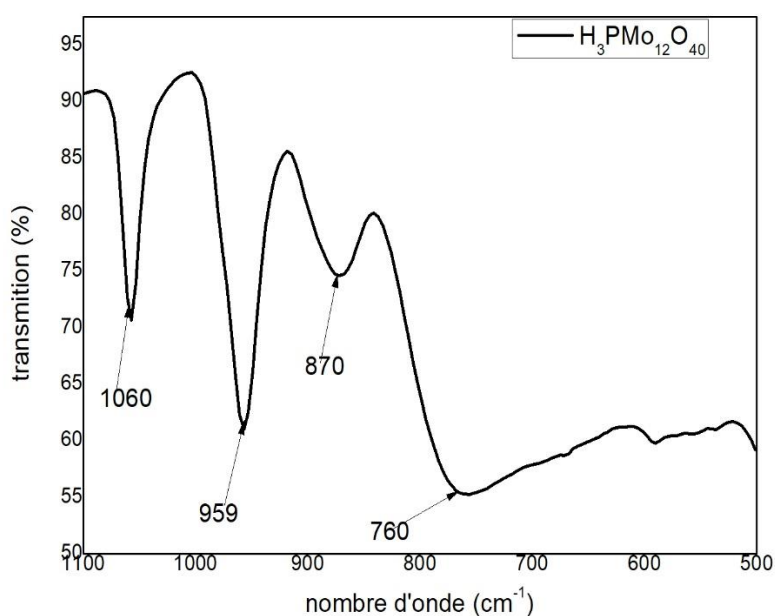


Figure III.1 : Spectre IR de H₃PMo₁₂O₄₀

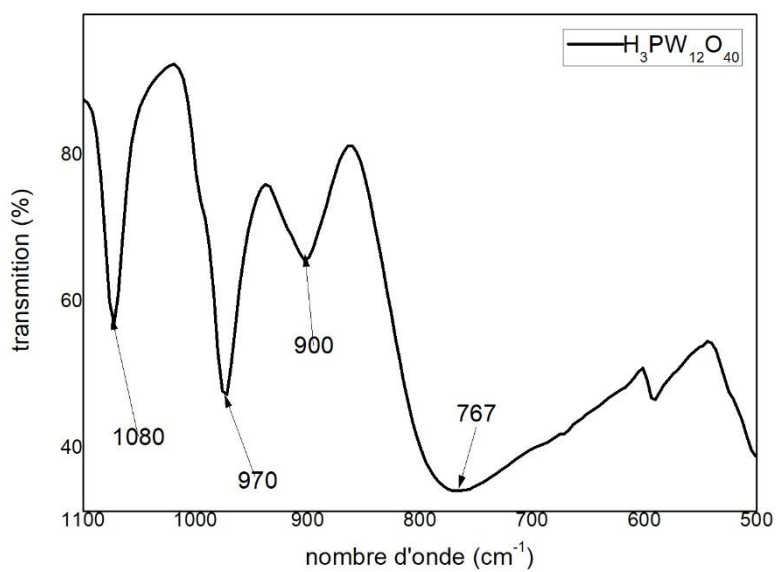


Figure III.2 : Spectre IR de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

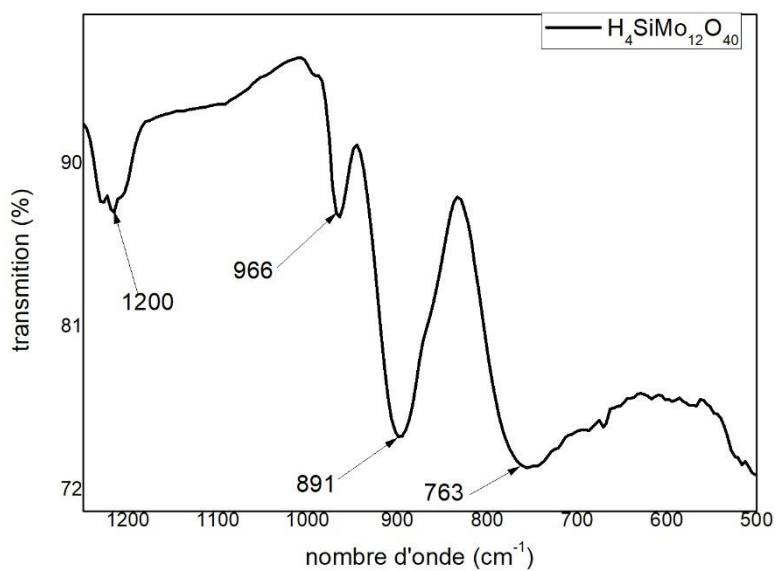


Figure III.3 : Spectre IR de $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$

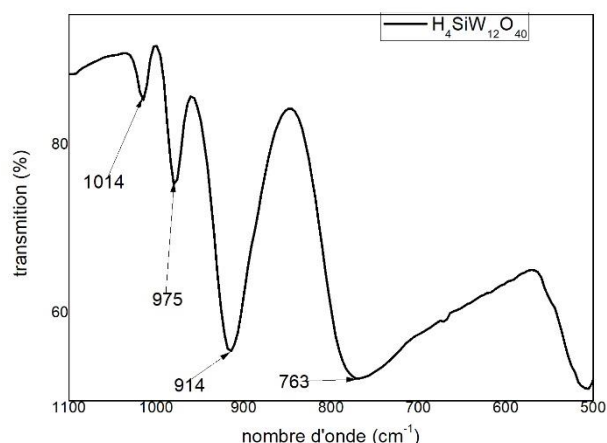


Figure III.4 : Spectre IR de $H_4SiW_{12}O_{40}$

Il en ressort des résultats du tableau III.1 et des figures (III.1-III.4) que l'ensemble des hétéropolyacides analysés présentent les bandes caractéristiques de l'anion de Keggin qui apparaissent dans la région spectrale située entre 300 et 1200 cm^{-1} selon Rocchiccioli-Deltcheff et coll [81] ce qui confirme la pureté des acides préparés d'une part et leur bonne conservation d'autres part. Quant à l'attribution des différentes fréquences des bandes de vibrations des liaisons hétéroatome-oxygène (X-Oa) ou métal- oxygène (M=Od, M-Ob-M, M-Oc-M), elle a été faite en accord avec les données de la littérature [28-29].

I.2 Spectroscopie UV-Visible

Sur les figures (III.5-III.8) sont reportées les spectres UV visible enregistrés en présence des divers hétéropolyacides étudiés. Ils présentent tous une large bande de transfert de charge O–Mo(VI), O–W(VI) dans le domaine spectral 200-300nm, composé d'une ou deux constituantes comme illustrées dans le tableau III.2. Ces différentes composantes seraient associées aux différents types d'atomes d'oxygène de l'anion de Keggin, aux transitions de transfert de charge interanion [30].

Tableau III.2 Principales bandes d'absorption UV-visible des HPAs étudiés

| HPA | M=O _d | M-O _b /O _c |
|----------------------|------------------|----------------------------------|
| $H_3PMO_{12}O_{40}$ | 215 | 270 |
| $H_3PW_{12}O_{40}$ | 262 | / |
| $H_4SiMO_{12}O_{40}$ | 208 | 315 |
| $H_4SiW_{12}O_{40}$ | 262 | / |

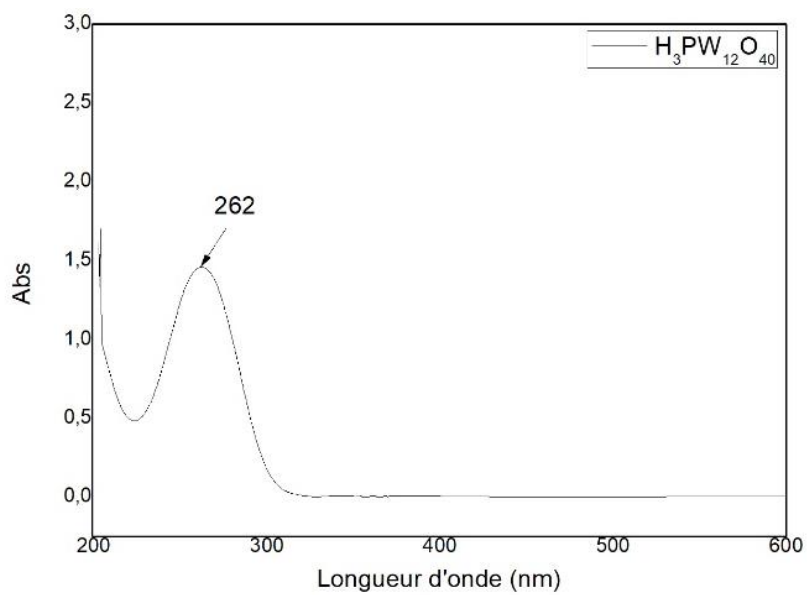


Figure III.5 : Spectre UV-vis de $H_3PMo_{12}O_{40}$

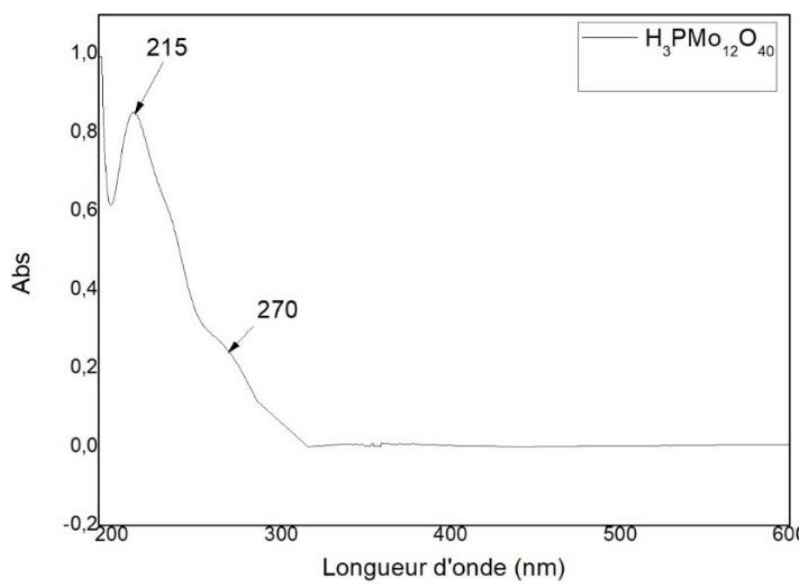


Figure III.6 : Spectre UV-vis de $H_3PMo_{12}O_{40}$

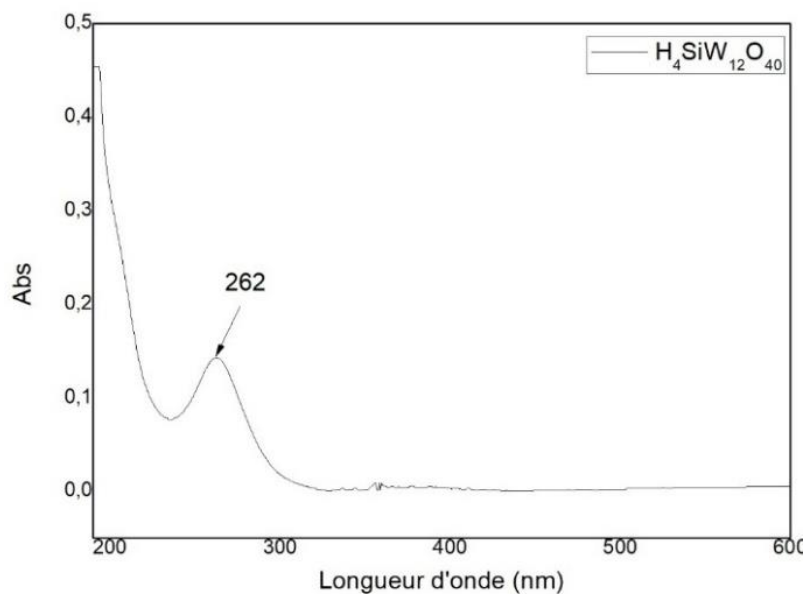


Figure III.7 : Spectre UV-vis de $H_4SiW_{12}O_{40}$

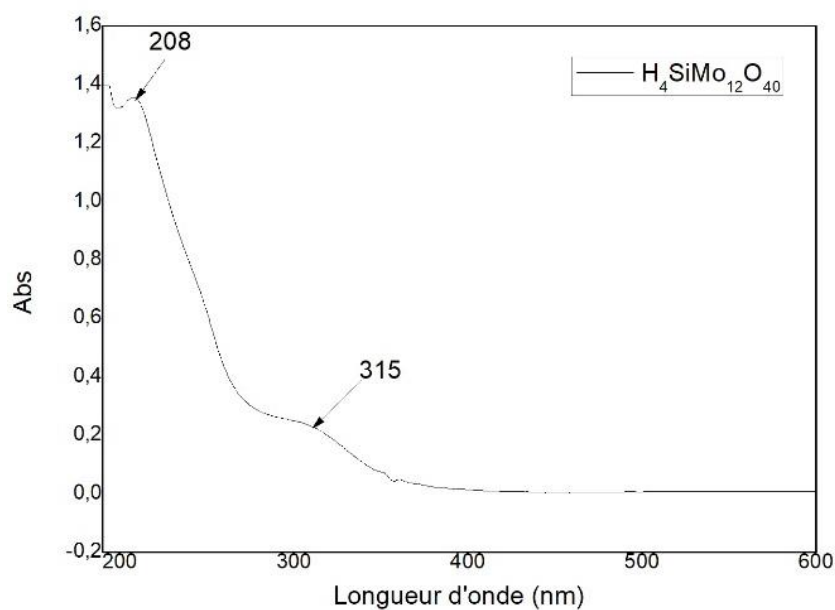


Figure III.8 : Spectre UV-vis de $H_4SiMo_{12}O_{40}$

I.3 L'analyse thermique différentielle ATD

Les HPAs ainsi étudiés ont également été analysés par une technique thermique (ATD). Cette technique indique les différentes étapes de transformation des échantillons en fonction de la température, notamment la perte d'eau, les transitions structurales et la décomposition thermique de la structure de Keggin. Les résultats ainsi obtenus sont résumés dans le tableau III.3. Ce dernier regroupe les températures des principaux pics thermiques (endo et

exothermique), leurs intensités et leur interprétation ou leur attribution. Les thermogrammes correspondants sont représentés dans les figures III.9-III.13.

Tableau III.3 :Résumé des résultats ATD des échantillons HPAs

| HPA | Température(°C) | Nature du pic | Interprétation |
|---|-----------------|---------------|---|
| H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ | 99,8 | Endothermique | Perte d'eau d'hydratation |
| | 131,8 | Endothermique | Perte de l'eau de constitution et formation de l'anhydre |
| | 427 | Exothermique | Début de formation des oxydes (début de décomposition) |
| | 535,4 | Exothermique | Décomposition totale de la structure de l'anion de Keggin |
| H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ | 74,9 | Endothermique | Évaporation d'eau, début de déshydratation |
| | 222,1 | Endothermique | Transition vers la forme anhydre stable |
| | 580 | Endothermique | Début de décomposition |
| | 600 | Exothermique | Décomposition totale en oxydes |
| H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ | 100,4 | Endothermique | Perte d'eau d'hydratation |
| | 123,7 | Endothermique | Perte d'eau de constitution |
| | 230,7 | Endothermique | Réorganisation du réseau de Keggin |
| | 515,5 | Exothermique | Décomposition thermique |
| | 538 | Exothermique | Formation des oxydes |
| H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀ | 109,4 | Endothermique | Perte d'eau d'hydratation |
| | 138,1 | Endothermique | Formation de l'anhydre (perte d'eau de constitution) |
| | 359,6 | Exothermique | Décomposition en oxydes |

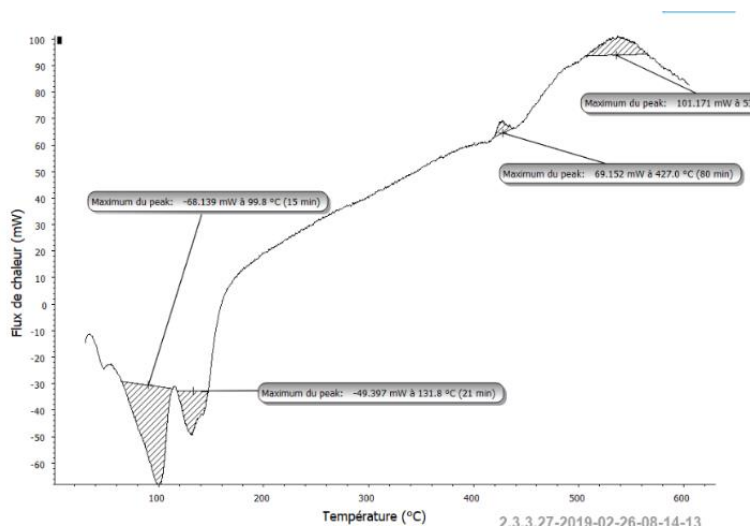


Figure III.9 : Analyse thermique différentielle de H₃PMo₁₂O₄₀

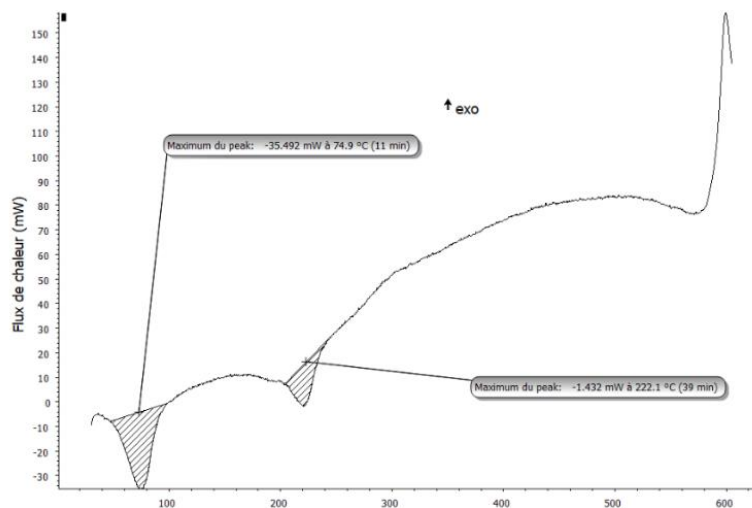


Figure III.10 : Analyse thermique différentielle de $H_3PW_{12}O_{40}$

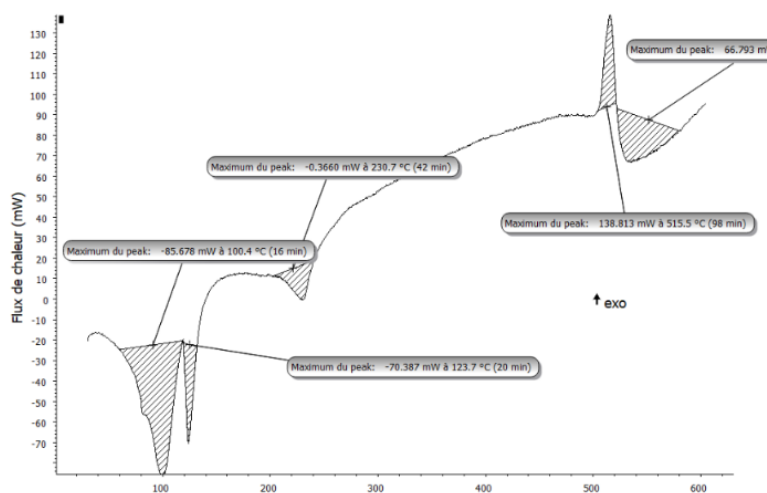


Figure III.11 : Analyse thermique différentielle de $H_4SiW_{12}O_{40}$

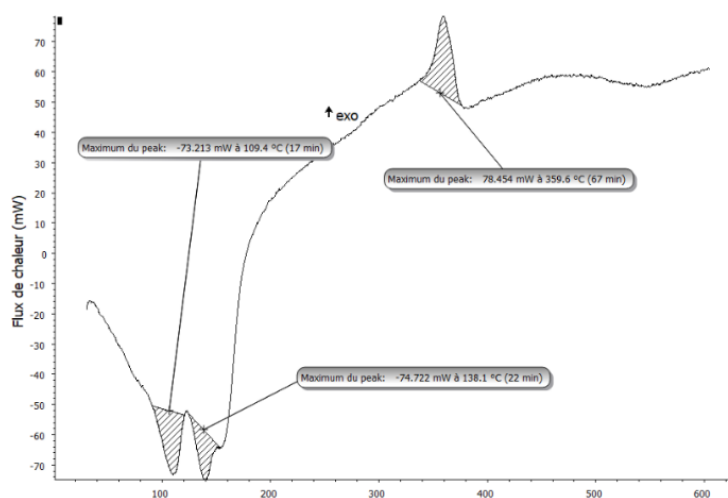


Figure III.12 : Analyse thermique différentielle de $H_4SiMo_{12}O_{40}$

Au final, d'après ces différentes caractérisations, on peut conclure que la structure de l'anion de Keggin est conservée pour l'ensemble des hétéropolyacides étudiés. Ces derniers sont stables thermiquement jusqu'à des températures supérieures à 300°C. Autrement dit, les HPAs analysés conservent bien leurs structures dans le domaine réactionnel choisi.

VOLET II : RÉSULTATS CATALYTIQUES

Ce second volet est consacré à l'examen de l'activité catalytique des hétéropolyacides étudiés dans la réaction d'estérification de l'alcool isoamylique en acétate d'isoamyle, connu sous le nom d'arôme banane.

Avant d'entamer cette étude, il est important d'abord d'effectuer l'estérification sans catalyseur dans un premier temps, puis en présence des acides minéraux comme références, pour pouvoir comparer les résultats par la suite.

II.1 TESTS DE RÉFÉRENCE

Des acides minéraux ont été choisis pour reproduire la réaction classique de formation de l'arôme banane. Trois acides forts ont été choisis à savoir : un monoacide (l'acide chloridrique), un diacide (l'acide sulfurique) et un triacide (l'acide phosphorique). Les rendements en acétate d'isoamyle obtenus sont regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Rendements en acétate d'isoamyle en présence des acides minéraux

| Catalyseur | Rendement % |
|--------------------------------|-------------|
| Aucun | 18 |
| HCl | 66 |
| H ₂ SO ₄ | 74 |
| H ₃ PO ₄ | 50 |

*Conditions : Quantité du catalyseur= 3ml, Température=150°C, Temps=45min,
Alcool isoamylique/Acide acétique=20mL/25mL*

Il en ressort des résultats de ce tableau, les principaux points suivants :

- En absence de catalyseur, la formation de l'ester a eu lieu. Toutefois, son rendement est relativement très bas, il est de l'ordre de 18% dans ces conditions opératoires,
- La présence d'un acide minéral, indépendamment de sa nature, conduit à une nette amélioration du rendement en arôme. Ce dernier, passe ainsi du simple (18%) au triple (~50%) ou au quadruple (~74%) en présence des acides phosphorique et chloridrique respectivement.

Ces résultats mettent l'accent sur l'intérêt d'un catalyseur acide fort pour activer la réaction d'estérification et atteindre des rendements élevés.

II.2 ACTIVITES CATALYTIQUES DES HPAs

Pour ce faire, l'étude de la faisabilité de la réaction d'estérification en présence d'un HPA est la première étape à entreprendre, suivit de l'optimisation des conditions opératoires conduisant au meilleur rendement en ester.

L'acide phosphomolybdique, $H_3PMo_{12}O_{40}$, est choisi pour réaliser ce test dans les mêmes conditions opératoires que celles des acides minéraux. Le résultat obtenu est montré dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Rendement en acétate d'isoamyle en présence de $H_3PMo_{12}O_{40}$

| Catalyseur | Température(°C) | Temps(min) | Rendement (%) |
|---------------------|-----------------|------------|---------------|
| $H_3PMo_{12}O_{40}$ | 150 | 45 | 78 |

*Conditions : Quantité du catalyseur= 0,15g, Température=150°C, Temps=45min,
Alcool isoamylique/Acide acétique=20mL/25mL*

Avec un rendement en acétate d'isoamyle de 78%, $H_3PMo_{12}O_{40}$ apparaît comme un système catalytique très efficace dans cette réaction, il est même plus actif que les acides minéraux testés précédemment (78 contre 50-74%).

II.3 OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES

Après avoir démontré la fiabilité de système hétéropolyacide dans la réaction d'estérification, l'étape suivante est l'optimisation des conditions opératoires de cette réaction en présence des HPAs. Ainsi, l'effet de plusieurs paramètres sur le rendement de la réaction a été examiné à savoir :

- ❖ La composition de l'HPA;
- ❖ La masse du catalyseur ;
- ❖ La température de réaction ;
- ❖ Le temps de réaction ;
- ❖ Le rapport des réactifs : alcool isoamylique / acide acétique

II.3.1 Effet de la composition du catalyseur hétéropolyacide

La réaction d'estérification a été réalisée en présence de différents hétéropolyacides, phosphomolybdique, phosphotungstique, silicomolybdique et silicotungstique. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.6.

Tableau III.6:Influence de la composition de l'HPA sur le rendement en ester

| Catalyseur | Température(°C) | Temps(min) | Rendement (%) |
|---|-----------------|------------|---------------|
| H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ | 150 | 45 | 78 |
| H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ | 150 | 45 | 60 |
| H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀ | 150 | 45 | 68 |
| H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ | 150 | 45 | 76 |

*Conditions : Quantité du catalyseur= 0,15g, Température=150°C, Temps=45min,
Alcool isoamylique/Acide acétique=20mL/25mL*

Ces résultats montrent que :

- L'ensemble des hétéropolyacides testés sont très actifs dans l'estérification de l'alcool isoamylique avec des rendements allant de 60 à 78% ;
- Certains HPAs sont plus efficaces que les acides minéraux déjà testés. Cas de H₃PMo₁₂O₄₀ et H₃PW₁₂O₄₀, dont les rendements sont supérieurs à 75% en arôme banane ;
- Les acides ayant un hétéroatome phosphorique sont nettement plus actifs que les siliciques. Ainsi, on note 78 contre 68% de rendement dans le cas des molybdates et 76 contre 68 dans le cas des tungstates respectivement.

Cette observation est accord avec la variation de l'acidité des HPAs en fonction des hétéroatomes. Ainsi, les phosphoriques sont plus acides que les siliciques, donc cette réaction nécessite une forte acidité.

- Le catalyseur H₃PMo₁₂O₄₀ a été le plus actif avec 78% de rendement en ester, il a été donc sélectionné pour l'optimisation des conditions opératoires.

II.3.2 Effet de la masse du catalyseur

La quantité de H₃PMo₁₂O₄₀ introduite dans le milieu rationnel a été variée de 0,025g à 0,5g. Les rendements obtenus sont traduits par la figure III. 13. Elle montre la variation du rendement en acétate d'isoamyle en fonction de la masse du catalyseur.

Il en ressort ainsi, que ce dernier augmente progressivement avec l'augmentation de la quantité de l'HPA introduit, pour atteindre un maximum de 86% en arôme pour une masse optimum de 0,225g de catalyseur. Au-delà de cette masse, le rendement subit une baisse considérable, pour atteindre 47% en présence de 0,5g d'HPA. Cette variation pourrait s'expliquer par une probable réaction inverse en cas d'excès d'HPA. En effet, la réaction se ferait dans la phase pseudo liquide de l'HPA d'une part. D'autre part, avec 0,225g de catalyseur la formation de l'arôme est maximale, donc la quantité de réactifs mise en jeu ne nécessiterait que cette masse. Ainsi, une masse supplémentaire réagirait avec l'ester formé pour produire la réaction inverse, celle

de l'hydrolyse de l'ester (l'estérification est un équilibre), ce qui expliquerait la baisse de rendement observé.

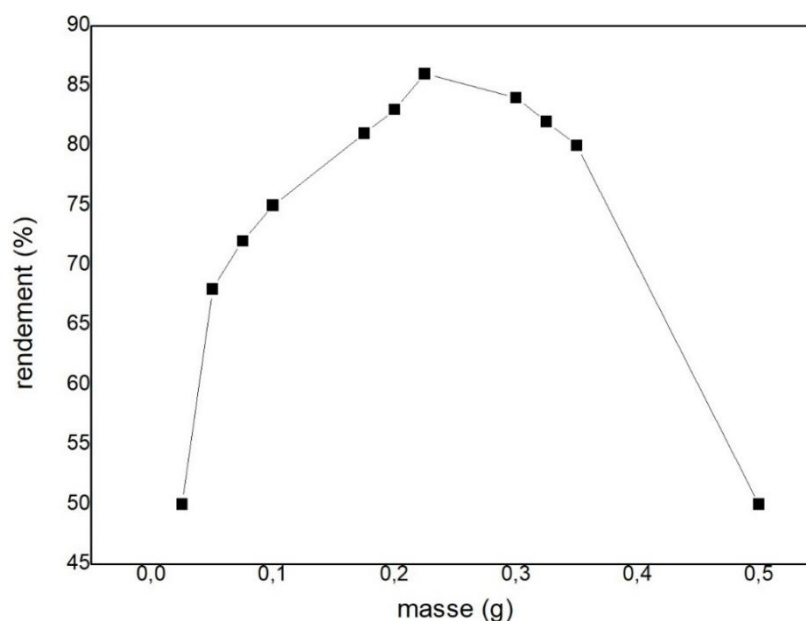


Figure III.13 : Influence de la quantité du catalyseur sur le rendement en ester

Conditions : Température=150°C, Temps=45min, Alcool isoamylique/Acide acétique=20mL/25mL

II.3.3 Effet de la température de réaction

Différentes températures ont été mises à l'épreuve pour juger de leur effet sur l'efficacité de la réaction allant de l'ambiante à 180°C par pas de 25 ou 30°C, voir tableau III.7.

Tableau III.7: Influence de la température de réaction sur le rendement en ester

| Température(°C) | Ambiante | 50 | 75 | 100 | 120 | 150 | 180 |
|-----------------|----------|----|----|-----|-----|-----|-----|
| Rendement (%) | 44 | 56 | 62 | 70 | 75 | 86 | 86 |

*Conditions : Quantité du catalyseur= 0,225g, Temps=45min,
Alcool isoamylique/Acide acétique=20mL/25mL*

D'après les données de ce tableau, on constate que le rendement de la réaction augmente progressivement avec l'élévation de la température de réaction, il passe ainsi de 44 à 86% quand la température varie de l'ambiante à 150°C. Au-delà, le rendement reste constant même pour des températures plus élevées (180°C), voir figure III.14. 150°C est donc la température optimale.

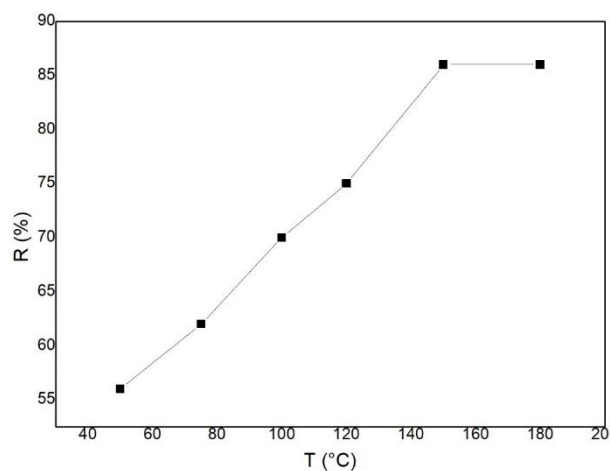


Figure III.14 : Variation du rendement en fonction de la température

II.3.4 Effet du temps de la réaction d'estérification

Le temps de réaction a été varié de 15min à 3h (Tableau III.8 et Figure III.15).

Tableau III.8: Influence du temps de réaction sur le rendement

| Temps (min) | Rendement (%) |
|-------------|---------------|
| 15 | 54 |
| 30 | 66 |
| 45 | 86 |
| 60 | 84 |
| 120 | 78 |
| 180 | 78 |

*Conditions : Quantité du catalyseur= 0,225g, Température=150°C,
Alcool isoamylique/Acide acétique=20mL/25mL*

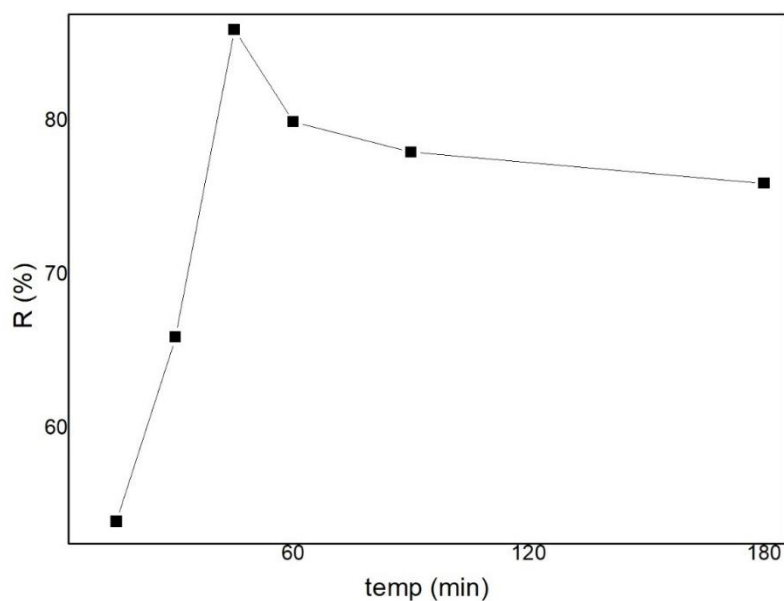


Figure III.15 : Variation du rendement en ester en fonction du temps

Le rendement de la réaction augmente graduellement avec le temps de réaction pour atteindre un maximum de 86% après environ 45 minutes. Au-delà de cette durée, une légère diminution est observée de 86 à 78% après 2h de temps, puis reste stable à 78% après une heure supplémentaire, soit de 3heures de réaction. Ainsi, un temps plus long pourrait conduire à un léger déplacement de l'équilibre réactionnel, autrement dit à l'hydrolyse de l'ester.

II.3.5 Effet du rapport Alcool/Acide

Le dernier paramètre examiné est celui du rapport des réactifs alcool isoamylique /acide acétique. Ainsi, plusieurs rapports ont été examinés, voir tableau III.9

Tableau III.9: Influence du rapport 3-methylbutan-1-ol / Acide acétique sur le rendement

| Rapport (Alcool/Acide) | Rendement (%) |
|------------------------|---------------|
| 1/1 | 51 |
| 1/1,2 | 60 |
| 1/1,25 | 86 |
| 1/1,3 | 62 |
| 1/2 | 70 |
| 1/3 | 70 |
| 1/4 | 70 |
| 1,25/1 | 62 |

Conditions : Quantité du catalyseur= 0,225g, Température=150°C,

Il en ressort des résultats du tableau III.9 les principales observations suivantes :

- Pour un rapport équimolaire alcool/acide (1/1), le rendement en ester est de l'ordre de 50%. Ce résultat est prévisible, car la réaction d'estérification est un équilibre chimique. Le déplacement de ce dernier vers le sens de formation de l'ester, nécessite de mettre un des réactifs en excès.
- Pour les autres rapports, un excès de l'acide ou de l'alcool conduit à une amélioration du rendement. Il passe de 51 à 62 et 86% pour des rapports de 1,25/1 et 1/1,25 alcool/acide respectivement.
- Au-delà du rapport 1/1,25, un surplus d'acide acétique, conduit à une baisse de rendement. Ce qui peut être expliqué par le fait que l'excès de l'acide acétique peut conduire à l'hydrolyse de l'ester avec l'eau produite de la réaction.
- Le meilleur rapport alcool/ acide conduisant au rendement en acétate d'isoamyle le plus élevé 86% est 1/1,25.

Au final, d'après l'examen des effets des différents paramètres étudiés sur le rendement de la réaction d'estérification de l'alcool isoamylique par l'acide acétique en présence d'un

hétéropolyacide phosphomolybdique $H_3PMO_{12}O_{40}$, les conditions optimales arrêtés sont les suivantes :

- ❖ Quantité de catalyseur utilisé : $m=0,225g$.
- ❖ Temps de la réaction : $t=45minutes$.
- ❖ Température : $T=150^{\circ}C$
- ❖ Rapport 3-méthylbutan-1-ol / acide acétique = 1/1,25

II.4 IDENTIFICATION ET CARACTÉRISATION DE L'ACÉTATE D'ISOAMYLE

La vérification de la formation de l'ester se fait d'abord par une technique d'identification classique, qui est la mesure de l'indice de réfraction.

II.4.1 Détermination de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction a été mesuré afin de confirmer l'identité et la pureté de l'acétate d'isoamyle obtenu.

Il est à noter que l'indice de réfraction de l'acétate d'isoamyle commercial est d'environ (1,399-1,404)

Les indices de réfraction sont tabulés à $20^{\circ}C$: pour comparer la valeur expérimentale mesurée à la température t (exprimée en $^{\circ}C$) avec la valeur tabulée, il convient d'appliquer la formule suivante :

$$n^{20} = n^t + 0,00045(t-20)$$

n^{20} : Indice de réfraction à $20^{\circ}C$

t : Température en $^{\circ}C$

n^t : Indice de réfraction mesuré à la température ' t '

n : La valeur moyenne des mesures effectuées

Ainsi, les valeurs obtenues sont (1,40 1,398 1,399 1,399), donc la moyenne $n= 1,399$

$$n^{20} = 1,399 + 0,00045(21-20)$$

L'indice de réfraction ainsi obtenu : $n^{20}=1,399 \in (1,399-1,404)$, ce qui confirme la nature et la pureté de l'acétate d'isoamyle obtenu.

II.4.2 Caractérisation des réactifs et du produit de la réaction par FT-IR

Les spectres FT-IR de l'alcool isoamylique (Fig. III.16), de l'acide acétique (Fig.III.17) et celui de l'acétate d'isoamyle (III.18) sont enregistrés sur le même appareil que les HPAs.

L'attribution des fréquences des bandes de vibrations caractéristiques de ces différents composés est détaillée dans les tableaux III.10-III.12.

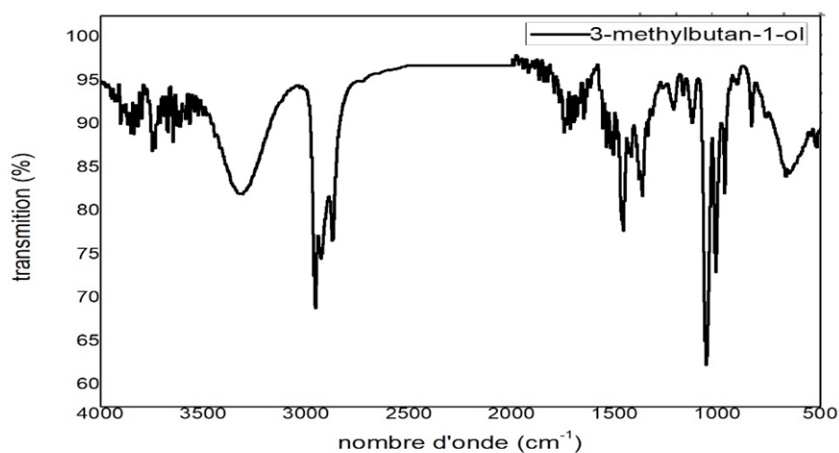


Figure III.16: Spectre IR de l'alcool isoamylique

Tableau III.10: Fréquences des bandes de vibrations caractéristiques (cm⁻¹) de l'alcool isoamylique

| Alcool isoamylique | $\nu(\text{O-H})$ | $\nu(\text{C-H})$ | $\nu(\text{C-O})$ |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Littérature [4] | 3200-3550 | 2850-2960 | 1000-1260 |
| Ce travail | 3300 | 2960 | 1054 |

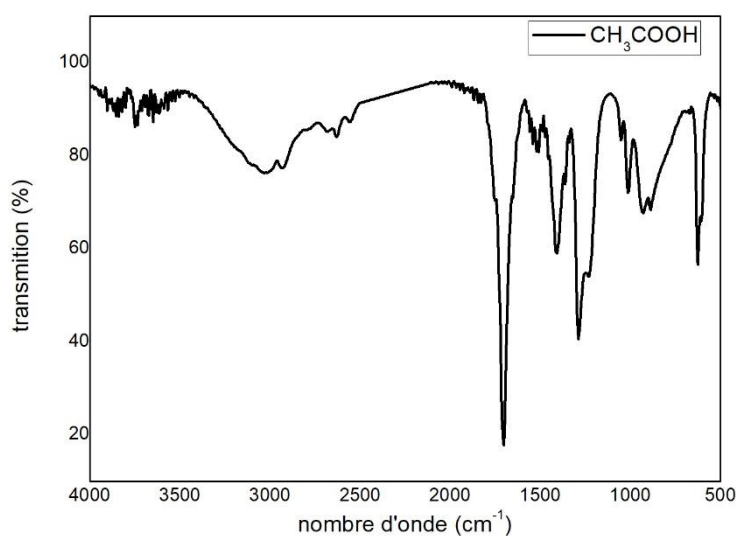
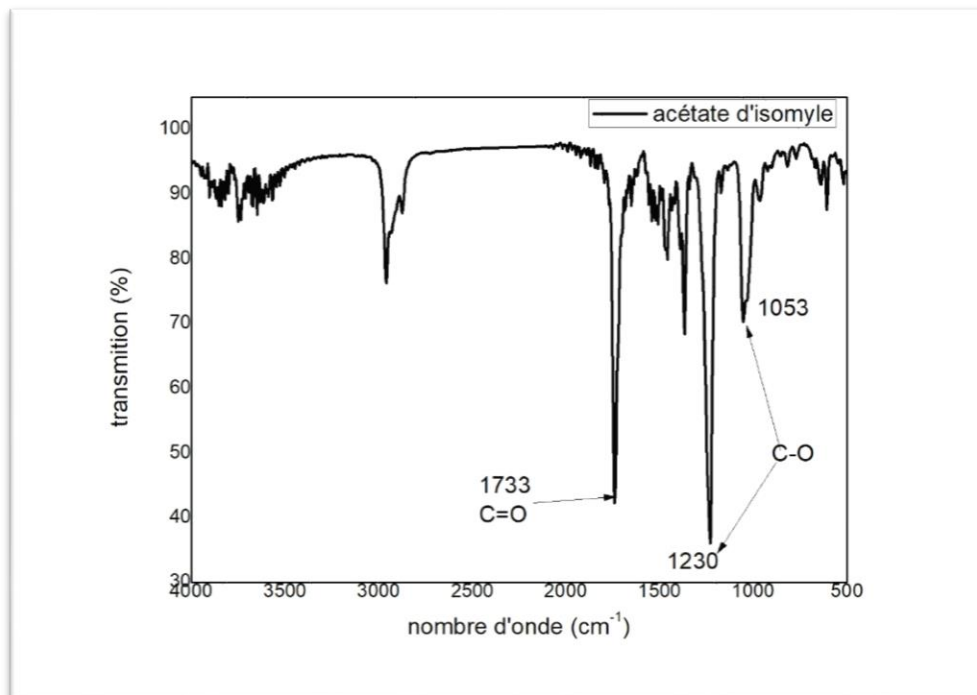


Figure III.17 : Spectre IR de l'acide acétique

Tableau III.11 :Fréquences des bandes de vibrations caractéristiques (cm⁻¹) de l'acide acétique

| Acide acétique | ν (O-H) | ν (C=O) | ν (C-O) | ν (C-H) |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Littérature [31] | 2500-3300 | 1700-1725 | 1210-1290 | 1375-1450 |
| CH ₃ COOH | 3032 | 1700 | 1284 | 1404 |

**Figure III.18** : Spectre IR de l'acétate d'isoamyle**Tableau III.12** :Fréquences des bandes de vibrations IR caractéristiques (cm⁻¹) de l'acétate d'isoamyle

| Acétate d'isoamyle | ν (C=O) | ν (C-O) | ν (C-H) | ν (CH ₃ , CH ₂ (alkyle)) |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|--|
| Littérature [32] | 1730-1750 | 1050-1300 | 2850-2960 | 1370 et 1450 |
| Ester | 1733 | 1060 | 2851 | 1370 |

Les résultats de l'analyse par spectroscopie IR, confirment la pureté des réactifs utilisés d'une part, par l'apparition des bandes de vibrations caractéristiques soit de l'alcool ou de l'acide dans la bonne région spectrale en accord avec la littérature.

D'autre part, ces données spectrales confirment aussi la formation de l'ester et sa pureté, par l'apparition de la bande de vibration (intense) de la liaison C=O d'un groupe ester à 1733cm⁻¹. De plus, par la disparition de la bande (O-H) de l'alcool et de la bande (C=O) de l'acide.

II.5 ESTERIFICATION DU PENATANOL ET DE L'HEXANOL

Afin d'élargir et de généraliser l'étude de l'efficacité du catalyseur $H_3PMO_{12}O_{40}$ dans les réactions d'estérification des alcools en arômes, deux alcools linéaires à 5 et 6 carbones ont été testés à savoir : le pentanol et l'hexanol. Les réactions d'estérifications ont été menées dans les mêmes conditions optimales que celles de l'alcool isoamylique. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.13 suivants.

Tableau III.13 : Rendements en esters en presence du pentanol et de l'hexanol

| Ester | Rendement (%) |
|--------------------|---------------|
| Acétate de pentyle | 80 |
| Acétate d'hexyle | 74 |

*Conditions : quantité du catalyseur= 0,225g, température=150°C, temps=45min,
Alcool/acide acétique=10mL/12,5mL*

Ces résultats confirment l'hypothèse de l'efficacité de l'acide phosphomolybdique dans les réactions d'estérification des alcools, les rendements obtenus sont très satisfaisants 74 et 80% en acétate d'hexyle (odeur poire) et de pentyle (odeur pomme) respectivement.

II.6 IDENTIFICATION ET CARACTERISATION DE L'ACETATE DE PENTYLE ET L'ACETATE D'HEXYLE

De même que l'acétate d'isoamyle, les nouveaux esters obtenus (acétate de pentyle et acétate d'hexyle) ont été identifiés et caractérisés par mesure de leurs indices de réfractons et l'enregistrements de leurs spectres infrarouges.

II.6.1 Détermination de l'indice de réfraction

Les indices de réfraction ont été déterminés suivant la même procédure que dans le cas de l'acétate d'isoamyle et les valeurs obtenus ont été comparés aux données de la littérature. Ils sont de 1,402 (acétate de pentyle) et 1,410 (acétate d'hexyle), valeurs conformes à celles rapportées dans la littérature [31]

II.6.2 Caractérisation des acétates de pentyle et d'hexyle par FT-IR

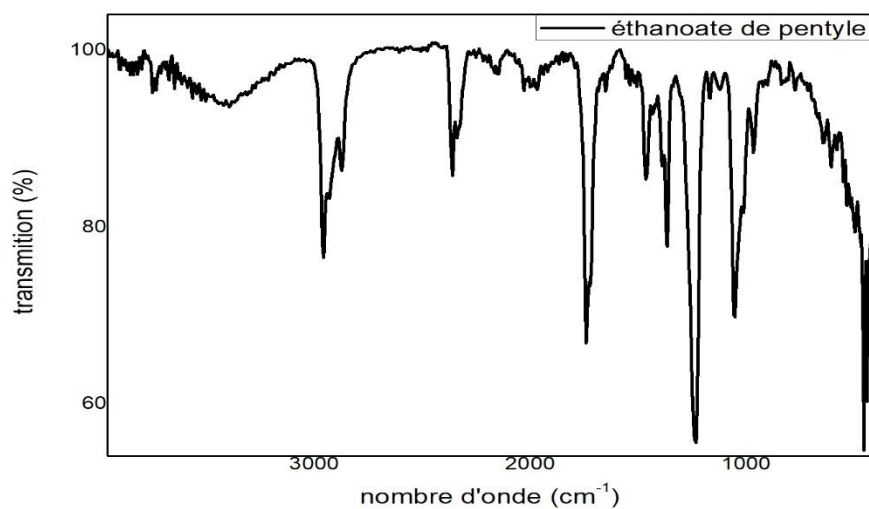
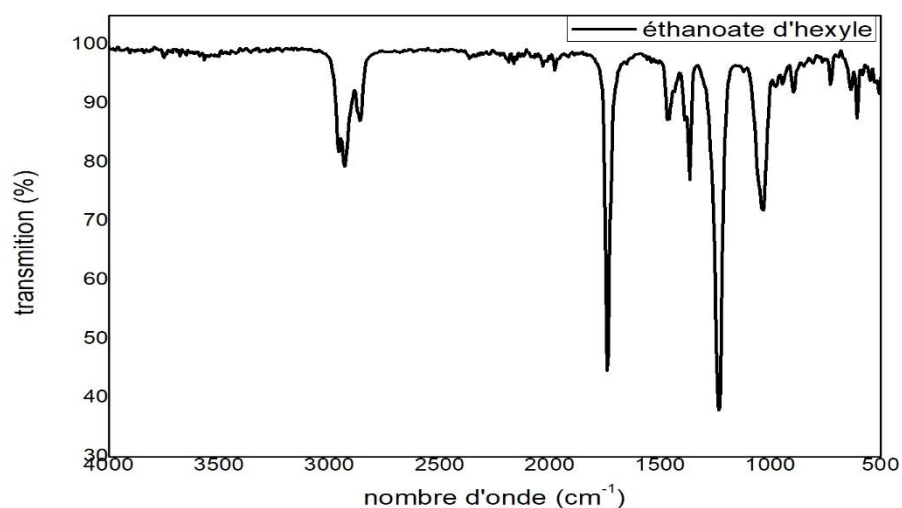
Pour l'analyse par spectroscopie infrarouge, une petite goutte de chaque ester obtenu (acétate de pentyle et acétate d'hexyle) a été déposée directement sur la surface de la cellule ATR (Attenuated Total Reflectance) de l'appareil FT-IR. Les spectres ont ensuite été enregistrés dans la gamme spectrale de 4000 à 400 cm^{-1} (Figures III.20- III.21).

Sur le tableau III.14 sont reportées les fréquences des bandes de vibration caractéristiques des esters formés.

Tableau III.14: Fréquences des bandes de vibrations caractéristiques (cm^{-1}) des esters formés

| Ester | C=O | C-O | C-H | CH ₃ ,CH ₂ (alkyle) |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|---|
| Littérature | 1730-1750 | 1050-1300 | 2850-2960 | 1370 et 1450 |
| Acétate de pentyle | 1739 | 1053 | 2951 | 1300 |
| Acétate d'hexyle | 1736 | 1240 | 2920 | 1370 |

Les données IR en accord avec les mesures des indices de réfractons confirme la pureté des esters formés.

**Figure III.19 :** Spectre IR de l'éthanoate de pentyle**Figure III.20 :** Spectre IR d'éthanoate d'hexyle

Conclusion générale

L'étude menée a permis de mettre en évidence l'efficacité catalytique de plusieurs hétéropolyacides (HPAs) de type Keggin dans la réaction d'estérification entre l'acide acétique et le 3-méthylbutan-1-ol, réaction modèle choisie pour la synthèse de l'acétate d'isoamyle. La stratégie expérimentale adoptée s'est articulée autour de deux axes principaux : d'une part, la caractérisation physico-chimique des catalyseurs utilisés (FT-IR, UV-Visible, ATD), et d'autre part, l'évaluation de leur activité catalytique à travers une série d'essais systématiques.

Les HPAs testés – $H_3PMO_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiMO_{12}O_{40}$ et $H_4SiW_{12}O_{40}$ – ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (FT-IR), UV-Visible et analyse thermique différentielle (ATD). Ces analyses ont confirmé la conservation de la structure de type Keggin, essentielle à la stabilité et à l'activité des catalyseurs. L'ensemble des données spectroscopiques a validé la pureté des matériaux et la présence des bandes caractéristiques des liaisons M=O, M–O–M et P–O.

Sur le plan catalytique, les essais d'estérification ont été réalisés sous diverses conditions expérimentales afin d'optimiser les paramètres influençant le rendement. Il a été démontré que le catalyseur $H_3PMO_{12}O_{40}$ conduit au **meilleur rendement**, atteignant **86 %**, obtenu à une température de **150 °C**, pour une durée de réaction de **45 minutes**, une masse de **0,225 g** de catalyseur, et un **rapport molaire alcool isoamylique/ acide acétique de 1 /1,25**. Au-delà de ces valeurs, une diminution du rendement a été observée, traduisant la nécessité d'un équilibre entre activité catalytique et conditions opératoires. En effet, certaines variations (temps plus long, masse du catalyseur plus élevée, rapport des réactifs non adéquat, ...) conduisent automatiquement à l'hydrolyse de l'ester réduisant ainsi son rendement.

La reproductibilité des résultats et la possibilité d'adapter ce protocole à d'autres alcools, comme le pentanol et l'hexanol, confirment la polyvalence des HPAs dans ce type de transformation organique. Cette approche met en évidence l'intérêt des polyoxométallates comme catalyseurs solides efficaces, stables et adaptables dans des procédés de synthèse organique, tout en offrant une alternative crédible aux acides minéraux classiques.

Au final, les résultats obtenus au cours de cette étude sont particulièrement prometteurs sur les plans **économique** et **écologique**. En plus de démontrer une efficacité catalytique supérieure à celle des acides minéraux conventionnels dans les réactions d'estérification, les hétéropolyacides (HPAs) présentent plusieurs avantages notables : ce sont des **acides solides**

peu polluants, faciles à synthétiser, et offrant la possibilité d'être **récupérés et réutilisés**, notamment lorsqu'ils sont **supportés, encapsulés** ou incorporés dans des matériaux solides appropriés.

Ainsi, les HPAs s'imposent comme des catalyseurs d'avenir, réunissant les exigences de la chimie moderne : performance, sélectivité, sécurité et durabilité. Leur potentiel continue d'inspirer de nombreux travaux de recherche visant à améliorer les procédés existants ou à en développer de nouveaux, plus verts et plus efficaces.

Références

- [1] Müller, C. Serain, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 2–10.
- [2] P. Gouzerh, A. Proust, *Coord. Chem. Rev.* 247 (2003) 23–38
- [3] D.L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 105–121
- [4] J.-C.G. de Marignac, *Compt. Rend.* 55 (1862) 888 ; *Ann. Chim. Phys.* 125 (1862) 366
- [5] I.V. Kozhevnikov, *Catalysis Reviews – Science and Engineering*, 37 (1995) 311.
- [6] J. F. Keggin, *Nature* 131 (1933) 908; *Proc. Roy.Soc.A*, 134 (1934) 75-100.
- [7] A. J. Bradley, J. W. I. lingroth, *Proc. Roy.Soc.A* 157, (1936), 113
- [8] P. Putaj, F. Lefebvre, *Coord.Chem.Rev.* 255(15), (2011), 1642–1685
- [9] J. Zhang, S. Yin, *Coord. Chem. Rev.* 378 (2019) 395–414
- [10] Y. Song, R. Tsunashima, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7384–7402
- [11] J. Mater. Chem. A, Feature Article, *J. Mater. Chem. A* (2013) 1–23
- [12] E.N.W. Holmes, Univ. KwaZulu-Natal, Ph.D. Thesis (2012)
- [13] D. Hueber, Univ. Strasbourg, Ph.D. Thesis (2015)
- [14] W. El Nadjar, Thèse de Doctorat de l'Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou (2013)
- [15] S. Delphine, Thèse de doctorat université PARIS-SUD 11 (2010).
- [16] S. Cheknoun, Thèse de doctorat université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2019).
- [17] A. Troupis, T.M. Triantis, E. Gkika, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Appl. Catal. B: Environ* (2009) 86-98.
- [18] N. Nadji, Thèse doctorat en science université Badji Mokhtar-Annaba (2018).
- [19] T.W. Graham Solomons, Craig B. Fryhle, Scott A. Snyder, *Organic Chemistry*, 12th Edition, Wiley, 2016, p. 858-860
- [20] R. Bimbong, Thèse de Doctorat, Univ. Paris 11 Orsay (2011).
- [21] L.G. Wade, *Organic Chemistry*, Pearson, 8th ed., (2012), 565.
- [22] L.G. Wade, *Chimie Organique*, Pearson, 7e éd., (2009), 830.
- [23] S. Bajpai, V. Negi, R. Jain, *J. Food Sci. Technol.* 53 (2016) 3345–3352
- [24] S. Prat, A. Pardigon, H. Flemming et al., *Green Chem.* 15 (2013) 1351–1357.
- [25] G. Rosu, C. Petcu, *Prog. Org. Coat.* 72 (2011) 609–614
- [26] M. Rahman, C.S. Brazel, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 1223–1248.
- [27] Mazari, T., Communication personnelle, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,
- [28] Youn et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 241 (2005) 227–232.

[29] da Silva et al., *Catalysts*, 11(4) (2023) 162.

[30] Chen et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 14(9) (2014) 7293–7299.

[31] Natl. Inst. Adv. Ind. Sci. Technol. (AIST), *SDBSWeb: Spectral Database for Organic Compounds*, Japan (2025)

[32] W.M. Haynes, D.R. Lide, T.J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97^e éd., CRC Press, 2016–2017

Résumé

Cette étude met en évidence l'efficacité catalytique d'hétéropolyacides (HPAs) de type Keggin dans l'estérification de l'acide acétique avec le 3-méthylbutan-1-ol pour synthétiser l'acétate d'isoamyle. Quatre HPAs ont été étudiés ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$). Après vérification de leur pureté et de la conservation de leur structure par analyse physicochimique, ils ont été testés dans la synthèse de l'acétate d'isoamyle. Le meilleur rendement (86 %) a été obtenu avec $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à 150 °C pendant 45 min, avec 0,225 g de catalyseur et un rapport alcool/acide de 1 / 1.25, conditions optimales. Des conditions plus sévères favorisent l'hydrolyse de l'ester et réduisent le rendement. La reproductibilité et l'adaptation du protocole à d'autres alcools (pentanol, hexanol) soulignent la polyvalence des HPAs. En tant qu'acides solides stables, récupérables et peu polluants, ils constituent une alternative plus verte et économiquement intéressante aux acides minéraux classiques, ouvrant la voie à de nouveaux procédés durables en chimie organique.

Abstract

This study highlights the catalytic efficiency of Keggin-type heteropolyacids (HPAs) in the esterification of acetic acid with 3-methylbutan-1-ol to synthesize isoamyl acetate. Four HPAs were investigated ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$). After verifying their purity and structural integrity through physico-chemical analysis, they were tested in the synthesis of isoamyl acetate. The highest yield (86%) was achieved with $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ at 150 °C for 45 minutes, using 0.225 g of catalyst and an alcohol/acid molar ratio of 1 / 1.25, identified as optimal conditions. Harsher conditions led to ester hydrolysis and lower yields. The reproducibility of results and the adaptation of the protocol to other alcohols (pentanol, hexanol) underline the versatility of HPAs. As stable, recoverable, and low-pollution solid acids, they represent a greener and economically viable alternative to conventional mineral acids, paving the way for new sustainable processes in organic chemistry.