

MA-540-34-1

LA REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de *Master*

En : *Chimie*

Option : *Chimie Moléculaire Des Complexes Métalliques*

Par : *fettah houria*

THEME

*Etude sur la valorisation du pouvoir oxydant de
MnO₄ dans un système hétérogène*

Soutenu le /10 /2011, devant le jury composé de :

Mr R.Belal

Professeur

président

Mr R. Aiad

Chargée de cours

Examineur

Mr Y.Bal

Professeur

Directeur de Mémoire

MA-540-34-1

Promotion 2011/2012



المخلص

يهدف هذا العمل إلى أكسدة أيونات البرمنغنات بواسطة ركائز نظام العضوية في نظام سائل-سائل غير متجانس باستخدام محفز من نوع ملح رباعي الألمنيوم من خصائصه أنه يملك سلسلة خطية طويلة. من خلال التجارب التي قمنا بها لاحظنا أن أيون البرمنغنات انتقل وبسرعة في اتجاه الطبقة العضوية المكونة من المذيبات العضوية المختلفة. تم التأكد بواسطة التحليل الطيفي مثل الأشعة فوق البنفسجية-المرئية والأشعة تحت الحمراء.

كلمات المفتاح: محفز، نظام سائل-سائل، أيون البرمنغنات البوتاسيوم، ملح رباعي الألمنيوم.

ABSTRACT

In this study, the oxidative action of the permanganate ion on some organic substrates is discussed in a liquid-liquid heterogeneous system. Indeed, a catalyst-type of long chain aliphatic quaternary ammonium salt (tri-octyl methylammonium chloride, ie, the Aliquat 336) was used.

The preliminary results show that the permanganate ion can be transferred, through the exchange catalysis, rapidly and quantitatively into the organic phase made up of various solvents such as toluene, petroleum ether or kerosene. In addition, a detailed spectroscopic analysis by FTIR and UV-Vis was undertaken on the various systems to elucidate the influence of operating factors (concentration and time) on the transfer step of the permanganate ion in organic phase, then the oxidation step of a model organic substrate: n-decanol.

Keywords:

Phase transfer catalysis (PTC), liquid-liquid systems, potassium permanganate, Aliquat 336, oxidation.

RESUME

Dans cette étude, l'action oxydative de l'ion permanganate sur certains substrats organiques est examinée dans un système hétérogène liquide-liquide. En effet, pour ce faire, un agent catalyseur de type sel d'ammonium quaternaire à longues chaînes aliphatiques (chlorure de tri-octyl methylammonium, i.e l'Aliquat 336) a été utilisé.

Les résultats obtenus au préalable montrent bien que l'ion permanganate peut être transféré, selon cette voie, rapidement et d'une manière quantitative dans la phase organique constituée de solvants variés comme le toluène, l'éther de pétrole ou le kérosène. Par ailleurs, une analyse spectroscopique détaillée par FTIR et UV-Vis a été entreprise sur les différents systèmes pour élucider l'influence de certains facteurs opératoires (concentration et temps) sur l'étape de transfert de l'ion permanganate en phase organique, ensuite sur l'étape d'oxydation d'un substrat organique modèle : le n-décanol.

Mots clés :

Catalyse de transfert de phase (CTP), systèmes liquide-liquides, permanganate de potassium, Aliquat 336, oxydation.

Introduction

Introduction générale

La catalyse par transfert de phase (CTP) est un processus utilisant des agents chimiques permettant le transfert d'espèces chimiques entre des phases immiscibles dans lesquelles des réactions chimiques seraient envisageables. Le processus CTP est largement utilisé pour la synthèse d'espèces chimiques d'intérêt incontestable, aussi bien dans des milieux liquide-liquide ou solide liquide. Dans ce contexte, il faut signaler ici la possibilité de combiner l'utilisation de la méthode CTP avec les autres techniques destinées habituellement à favoriser les cinétiques réactionnelles comme la sono-chimie, les micro-ondes ou la photochimie ; combinaison qui offre actuellement un champs d'investigation croissant pour la synthèse d'intermédiaires chimiques variés ce qui constitue un vaste domaine d'applications [1] . En relation avec l'usage potentiel d'un processus CTP, la méthodologie expérimentale est associée généralement à des conditions de réaction simple et douce pouvant être, par ailleurs, aisément extrapolées à des échelles industrielles [2].

Dans cette présente étude, nous nous sommes intéressés à la mise en oeuvre expérimentale d'un processus CTP dans un système hétérogène liquide-liquide ; un ammonium quaternaire à longues chaînes aliphatiques étant utilisé comme agent catalyseur pour le transfert de l'ion permanganate de la phase aqueuse vers la phase organique. Il s'agit là du chlorure de tri-octyl methylammonium (Aliquat 336).

Connu pour son pouvoir oxydant à l'égard de substrats organiques variés, le permanganate de potassium constitue un réactif intéressant et modèle dans notre présente contribution pour une application CTP. L'influence de certains paramètres opérationnels comme le temps ou les concentrations a été étudiée dans différentes conditions.

Ce travail se devise en deux parties; la première est dédiée à l'analyse bibliographique sur les systèmes de catalyse par transfert de phase, leur principe et leurs applications, ainsi que sur l'aptitude du permanganate de potassium en tant qu'agent réactif d'être effectivement utilisé en synthèse organique.

La seconde partie porte sur la description des protocoles expérimentaux et les techniques analytiques utilisés dans cette étude, suivie de l'analyse et des discussions sur les résultats obtenus.

Une conclusion regroupant les points essentiels de ce travail et une synthèse des résultats obtenus avec des perspectives envisagés pour la suite de ce travail.

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Figure 1 : classification des réactions dans les systèmes CTP

Figure 2.mécanisme de LLPTC.

Figure 3.mécanisme de SLPTC.

Figure 4. mécanisme d'extraction de Starks.

Figure 5. mécanisme d'interfacial de Makosza.

Figure 6. Illustration d'une réaction d'addition dans un système CTP /OH-, d'après (M. Makosza and M. Fedorynski, and A. Jonczyk).

Tableau 1.les catalyseurs généralement utilisés de PT, d'après (Sanjeev D. Naik et L. K. Doraisw).

Tableau 2. Quelques exemples d'applications industrielles des systèmes CTP, d'après (Sanjeev D. Naik and L. K. Doraisw).

Tableau 2. Quelques exemples d'applications industrielles des systèmes CTP, d'après (Sanjeev D. Naik and L. K. Doraisw). (Continue)

REMERCIEMENTS

*Avant tout, Je tiens à remercier en premier lieu **Allah** le tout puissant de m'avoir donné l'envie et la force pour achever ce travail.*

*Je tiens à adresser un grand merci à mon directeur de mémoire monsieur **Y. Bal**. Je lui suis reconnaissante de l'attention constante qu'il m'a apportée sur de nombreux aspects, du point de vue méthodologique ou théorique lors de nos différents travaux, mais aussi lors de la rédaction des écrits.*

*Monsieur le président **R. Belal** je tiens à vous exprimer toute ma gratitude car c'est un honneur pour moi de présider ce jury.*

*Je remercie également le monsieur **R. Aiad** Pour avoir fait partie de mon jury en tant qu'examineur*

*Je voudrai aussi remercier monsieur **A. Boulahouache** pour m'avoir accueillir au sein de son laboratoire et m'avoir permettre d'effectuer ce travail de recherche dans d'excellentes conditions.*

*Je tiens à remercier ensuite toutes les personnes, qui ont partagé mon quotidien au sein du laboratoire : **M. Aiet Yahya**, l'ingénieur de labo **Mme S. CHIBI**, **Mme N. Belal** et **Mlle Douba**. En effet, je tiens à remercier chaleureusement mes amies pour leur aide et tous les bons moments que j'ai pu passer pendant ses moins avec eux. Merci à vous mes amis **Lamia**, **Oum Kelthoum**, **Hadjira**, **Saliha**, **Yassmina**, et **Djillali**.*

Enfin, je tiens à remercier profondément mes parents et ma famille qui m'ont soutenu pendant mes longues études. Merci de m'avoir permis de faire ce que j'aime et de m'avoir aider à pouvoir le faire encore longtemps.

« La science est d'un goût amer à ses débuts,

mais à la fin elle est aussi douce que le miel »

SOMMAIRE

Résumé	
Remerciements	
Liste des graphiques et tableaux	
Introduction générale.....	1

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. La catalyse de transfert de phase	3
I.1. Introduction	3
I.2. Fondements de la catalyse de transfert de phase	3
Classification des systèmes CTP.....	3
I.3. Facteurs influant sur le cycle de PTC.....	4
I.4. Mécanismes de PTC.....	7
• PTC dans des conditions neutres.....	7
I.5. Les catalyseurs PT	10
I.6. Applications des systèmes CTP.....	11
II. Le Permanganate de Potassium.....	15
II-1-Introduction.....	15
II-2-Utilisation en chimie organique	17
II-3-Usage du permanganate dans les systèmes PTC	18

CHAPITRE 2

I: PARTIE EXPERIMENTALE

I-1-Introduction	20
I-2-Définition	20
I-3-Solutions d'oxydants	20
I-4-Solution extractant	21
I-5-Méthode de dilution:	21
I-6-Méthode de dosage :	22

I-7-L'extraction liquide-liquide:	24
I-7-1-Présentation :.....	24
I-7-2-Hypothèses et Mécanismes d'extraction :	25
I-7-3-Extraction avec solvants	26
I-7-3-1-La cinétique d'extraction :.....	26
I-7-3-2-Les isothermes d'extraction :	27
I-7-4-Résulta et discussions :	28
I-7-4-1-Cinétiques d'extraction.....	28
I-7-4-2-Les isothermes d'extraction :	28
I-8-Essais d'oxydation :	29

II- RESULTATS ET DISCUSSIONS

II-1-Introduction.....	30
II-2-Analyse Infrarouge :	30
II-3-Les résulta d'FTIR obtenu à déférent solvants organique :	31
II-3-1-kérosène :	31
II-3-2-Ether de pétrole :	35
II-3-3-Toluène.....	38
II-4-Résulta d'essais d'oxydation	42
Conclusion.	43

Annexe

Chapitre I

Synthese bibliographique

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I- La catalyse de transfert de phase :

I.1.Introduction :

Il est incontestable de signaler que la catalyse de transfert de phase (CTP) est une méthode de synthèse chimique qui offre un grand nombre d'atouts. En effet, il semble d'après (Stark et al.1994) [3] que plus de 500 procédés commerciaux utilisent cette voie dans des secteurs aussi différents que la pharmacie, l'agrochimie ou la synthèse des polymères. D'après ces auteurs, le chiffre d'affaire lié à cette pratique dans ces procédés étant d'au moins 10 milliards \$ par an, ce qui n'est pas du tout négligeable. Cependant, bien que les applications industrielles de la CTP soient très répandues, elles restent dans leur ensemble basées sur des connaissances empiriques sous forme de secrets bien gardés ou des savoirs brevetés. Ceci a freiné de toute évidence l'émergence d'une technologie propre à cette pratique.

Par ailleurs, malgré la production de milliers de publications sur la chimie et les applications de la CTP, un lien important à propos des cinétiques de réactions (transfert interphases et réactions propres) des modélisations mathématiques manque étonnamment [1].

1.2. Classification des systèmes CTP

Les réactions de type CTP peuvent être classés en deux catégories principales: solubles et insolubles (**figure 1**). Dans chaque classe, selon les phases réelles impliquées, les réactions sont en outre classées en tant que liquide-liquide (LLCTP), gaz-liquide (GLCTP), et solide-liquide (SLCTP). Dans certains cas, le catalyseur PT forme une phase séparée de liquide, et cette variante de CTP peut être regroupée avec les systèmes CTP insolubles traditionnels, où le catalyseur PT est immobilisé sur un support solide.

Dans les systèmes LLCTP, le réactif majeur (généralement un agent nucléophile) est dissous dans une phase aqueuse, tandis que dans les systèmes SLCTP il se trouve dans un solide en suspension dans la phase organique.

Traditionnellement, plusieurs applications de la CTP ont été signalées dans les systèmes liquide-liquide, bien qu'il y ait un avantage apparent lors d'une exploitation en mode solide-liquide dans certaines réactions du à l'élimination de la phase aqueuse, ce qui réduit le

degré d'hydratation de la paire d'ions et conduit à une augmentation de sa réactivité. Ainsi, des rendements plus élevés et des sélectivités meilleures sont parfois obtenus en mode solide-liquide par rapport à une opération conduite dans le mode plus traditionnel liquide-liquide (aqueux- organique).

Les applications GLCTP impliquent l'utilisation de la CTP dans un système plus complexe gaz-liquide-solide, où le substrat organique est sous forme gazeuse traversant un lit solide composé d'un réactif inorganique ou d'un autre Co-catalyseur solide.

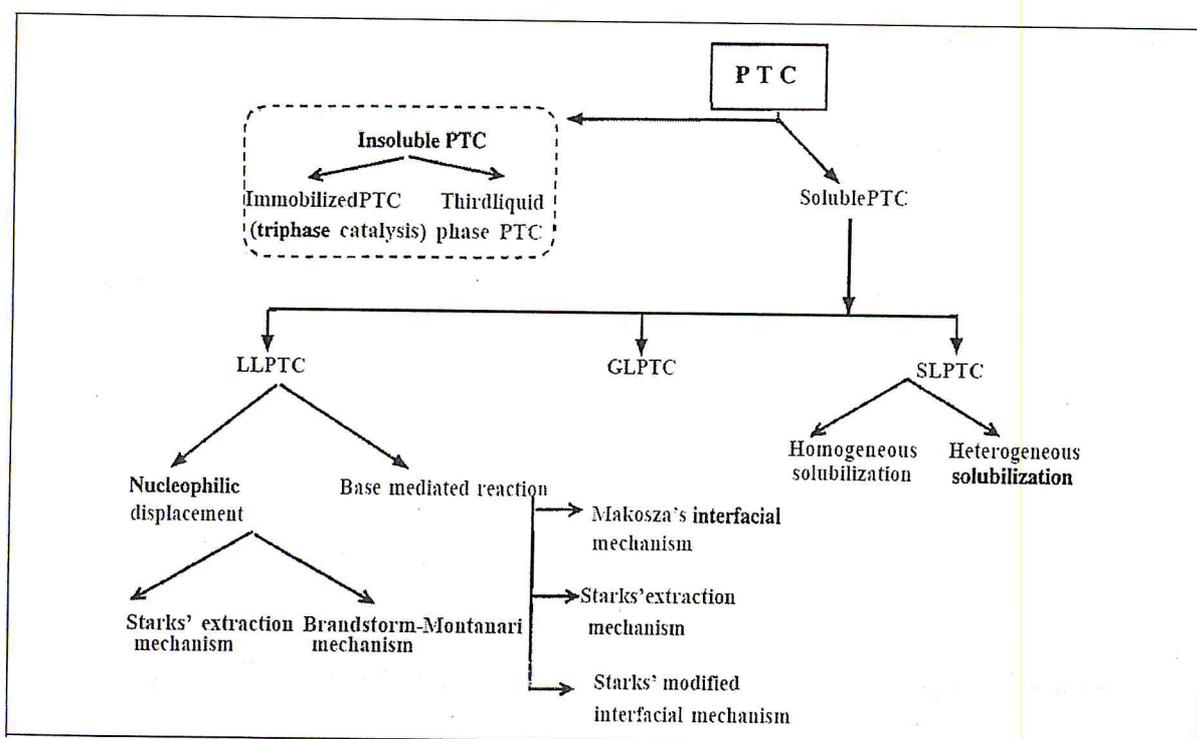


Figure 1 : classification des réactions dans les systèmes CTP

I.3. Facteurs influant sur le cycle de CTP

Outre les facteurs régissant le choix du catalyseur qui ont été discutés précédemment, divers autres facteurs affectent la réactivité d'une réaction catalysée PT. Il s'agit notamment de choix de solvant organique et d'anions facteurs catalyseurs, structurales qui déterminent la distribution des anions entre les phases organique et aqueuse, le degré d'hydratation des anions, et ainsi de suite [4,5]. Ce sont examinés en détail par (Stark et al, 1994) [3] et (Dehmlow et Dehmlow, 1993) [6] et ne sont que brièvement abordés ici. Etant donné que le cycle de PTC est un processus en plusieurs étapes, les facteurs affectant à chaque étape et

inter-relations entre les étapes sont importantes. Il est nécessaire de comprendre les facteurs qui causent un anion à prendre dans la phase organique par $Q +$ plus ou moins facilement qu'un anion second. Aussi, une fois transféré, l'anion devrait être dans une forme active dans la phase organique. Il a été suggéré que le cation quaternaire $+ Q$ sert à activer les anions, qui est le catalyseur PT ne sert pas seulement à transférer, mais aussi pour activer le Y par l'anion transférées activation d'anions. L'activation d'anions est liée à la diminution observée de l'énergie d'interaction cation-anion en allant d' $T'v + Y-Q + Y$, ce qui abaisse l'énergie libre d'activation pour la réaction de déplacement. Ainsi, les interactions électrostatiques et le transport de masse régissent la plupart de la thermodynamique et la cinétique du cycle de CTP.

Ainsi, le transfert d'anions et de l'activation d'anions sont les étapes importantes impliquées dans le transfert des anions de la phase aqueuse ou solide à la phase organique dans une forme réactive. L'étape de transfert d'anions comprend un certain nombre d'étapes de l'équilibre, et la réaction principale du réactif transféré avec le substrat organique à lieu dans la phase organique. En principe, la résistance diffusionnel (lors du transfert de réactif et de catalyseur d'une phase à l'autre) peuvent être impliqués, des rapports initiaux suggéré que le mélange réactionnel nécessite une agitation efficace pour le transfert de masse efficace mais au-delà d'un taux minimum de l'agitation (= 200 - 300 ppm) requis pour la phase contact bonne; le taux de réaction est indépendante de l'agitation et la surface de l'interface [7,5]. Cependant, il a été montré depuis que les taux de réaction peuvent augmenter avec l'agitation accrue dans les cas où le taux de transfert d'anions interphase est plus lent que la réaction organique, comme c'est souvent le cas dans les systèmes solide-liquide et dans des réactions se produisant en présence d'un de base comme NaOH.

Facteurs influant sur l'Y-extraction en phase organique comprennent les énergies d'interaction cation-anion (et donc le choix des deux cations quaternaire et anions), la concentration de OXF - (sel ajouté) dans la phase aqueuse, paire d'ions hydratation, la structure organique de cation catalyseur Pt, l'anion associé au cation catalyseur, et la polarité de la phase organique.

Solvation des anions augmente la taille des ions, diminue leur mobilité et leur coefficient de diffusion, et réduit la réactivité de l'ion de réactif et de molécules de solvant en compétition pour le site vacant de l'ion. Dans les solvants polaires liaisons hydrogène jouent un rôle important dans la solvation d'anions. En général, les anions faiblement hydratée

(grand rayon ionique) et les anions de la structure organique suffisante sont partitionnés dans la phase organique facilement. Ions dur (ceux avec une densité de charge) sont généralement difficiles à transférer, mais peut réagir rapidement une fois transféré.

Ces réactions sont limitées par le taux de transfert d'anions. Un anion mou (densité de charge faible) est facilement transféré dans la phase organique, mais les besoins en énergie significative de l'activation de réagir avec le substrat organique, ce qui confère le rôle de contrôle sur la réaction organique. Le niveau d'hydratation des ions diminue avec sel inorganique augmenté et les concentrations de base dans la phase aqueuse. Aqueuse de sel et / ou les concentrations de base aqueuse affectent non seulement les sélectivités des anions, mais aussi la réactivité de l'anion transférés [8]. Habituellement, les meilleures conditions de PTC sont obtenues lorsque la phase aqueuse est saturée avec du sel inorganique. La polarité du solvant organique affecte non seulement la solubilité, la solvation d'anions, l'état d'agrégation, et par conséquent, le coefficient de partage du quat, mais aussi la réactivité inhérente à la réaction organique. Stabilisation et le salut de l'anion dans la phase organique sont régis par la polarité du solvant. Cependant, on peut supposer que, pour toutes fins pratiques, le quat existe comme une paire d'ions et non sous forme d'ions libres dans la phase organique. Dans les systèmes solide-liquide, où la restriction de la non-miscibilité avec l'eau est détendue, les solvants polaires comme l'acétonitrile peut être utilisé pour donner des taux de réaction élevés. Une autre option intéressante est d'utiliser le substrat organique comme la phase organique. En plus de donner des conversions plus élevées en raison de concentrations plus élevées du réactif (pur), des mesures de récupération de solvant sont éliminées menant à des réductions considérables des coûts de processus [9].

Pour un quat d'être un catalyseur efficace PT, il est nécessaire que le coefficient d'extraction d'Y-être plus élevé que celui de X-[10,11]ont théoriquement dérivées des conditions pour lesquelles un étranger conterions Z - associés avec le catalyseur de transfert de phase peut empoisonner la réaction entre le RX et m. De même, les résultats expérimentaux ont montré que les catalyseurs sous forme d'iodure sont pauvres catalyseurs PT, car ils conduisent à l'empoisonnement du catalyseur dû à la tendance du sel quaternaire d'associer fortement avec l'ion iodure, par lequel le transfert de l'anion nucléophile n'est pas initié [10]. De même, (Sasson et Zahalka 1983). [12] ont rapporté des effets empoisonnement du catalyseur dans l'estérification catalysée PT des chlorures d'alkyle par hydrophilicfo rmate ions. avec l'effet d'empoisonnement réduite par l'utilisation de solutions de formiate très concentré. Ce phénomène (empoisonnement du catalyseur) ne peut être résolu

en utilisant de grandes JAE excès - [13] ou en remplaçant la phase aqueuse avec des produits frais Y-lots à plusieurs reprises. L'utilisation d'une phase aqueuse saturée du nucléophile attaquant hydrophile, qui précipite le sel du groupe partant, fournit également une solution simple à un empoisonnement du catalyseur [12].

I.4. Mécanismes de PTC

I.4.1. PTC dans des conditions neutres

Un grand nombre de réactions catalysées PT impliquant des réactions de déplacement simple, sont réalisées dans des conditions neutres, bien que certaines variantes du mécanisme typique de PTC soient possibles. Dans le cas général, le rôle du catalyseur PT ($Q + X^-$) est de fonctionner comme un véhicule pour le transfert de l'anion (Y^-) du sel de métal ($W Y^-$) de la phase aqueuse ou solide dans la phase organique où il réagit avec le substrat organique RX , ce qui donne le produit souhaité RY et régénérant $Q + X^-$, qui peut continuer le cycle de CTP.

Liquide-liquide de CTP. Pour un cycle typique LLCTP impliquant une réaction de substitution nucléophile dans des conditions neutres, (**figure 2**) montre le cycle de CTP pour les cas où le CTP est réparti entre les phases organique et aqueuse. Le Mécanisme d'extraction de Stark pour une réaction de substitution nucléophile suggère que le sel quaternaire doit se dissoudre dans la phase aqueuse dans le but de ramasser le nucléophile de la phase aqueuse et puis ferry le $Q + Y$ dans la phase organique où la réaction se produit. Ici, l'étape d'échange d'ions entre le CTP et le nucléophile se produit dans la phase aqueuse en vrac, suivie d'un transfert du pair anion CTP-réactives dans la phase organique, où la réaction s'ensuit. Toutefois, selon un autre mécanisme parallèle, le mécanisme Brandstorm-Montanari (**figure 3**), la dissolution de la quat dans la phase aqueuse n'est pas nécessaire. Le sel quaternaire pourrait être trop lipophile à se dissoudre dans la phase aqueuse et pourtant fonctionner comme un bon catalyseur PT. Dans ce cas, le PT.

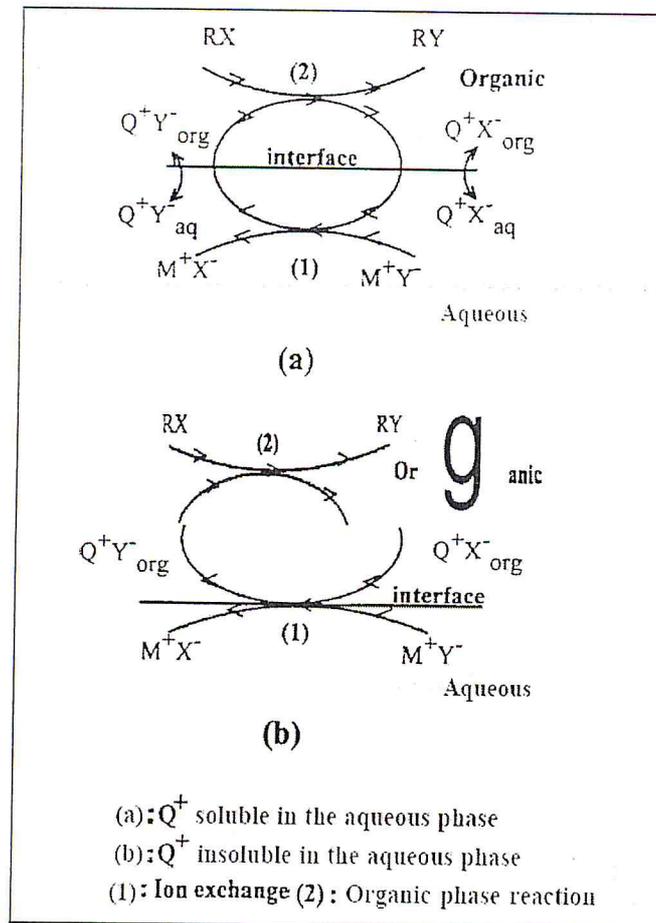


Figure 2.mécanisme de LLPTC [2]

Reste exclusivement dans la phase organique et d'échange d'anions survient à ou près de l'interface. Il n'est pas possible de distinguer entre les deux mécanismes de déterminations cinétiques seules, mais l'utilisation de membranes liquides [14] ou les indicateurs [15] montrent que l'échange d'ions à l'interface pour Q^+ insolubles dans la phase aqueuse est possible.

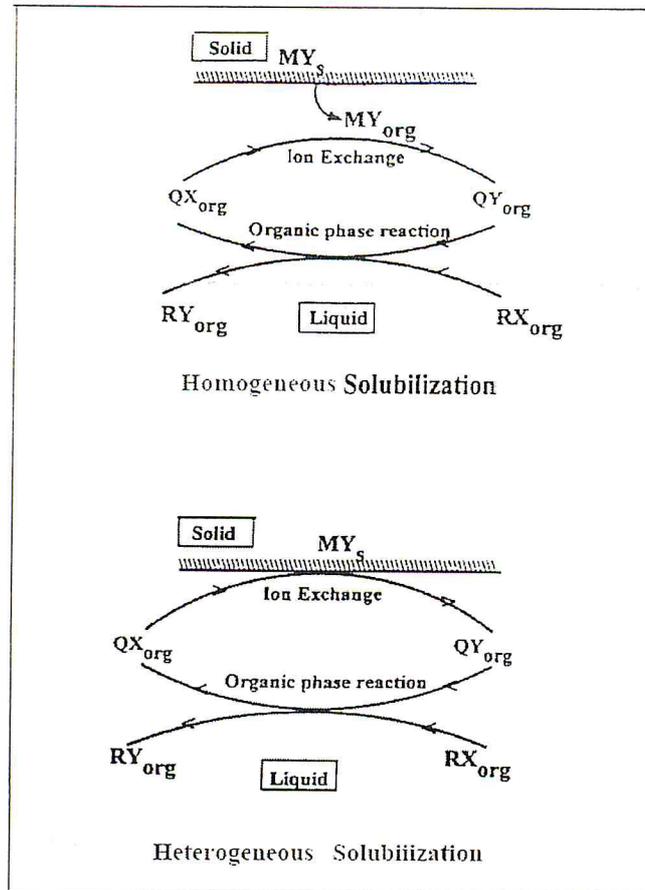


Figure 3. mécanisme de SLPTC [2]

Dans le mécanisme d'extraction de Starks, les mouvements de la phase-transfer - catalyseur à travers les phases organiques et aqueuses. Le sel d'onium équilibre la base inorganique dans la phase aqueuse, et l'hydroxyde d'extraits dans la phase organique.

L'hydroxyde d'onium soustrait alors l'hydrogène du composé d'acide organique à donner à le reactive intermediaries QR.

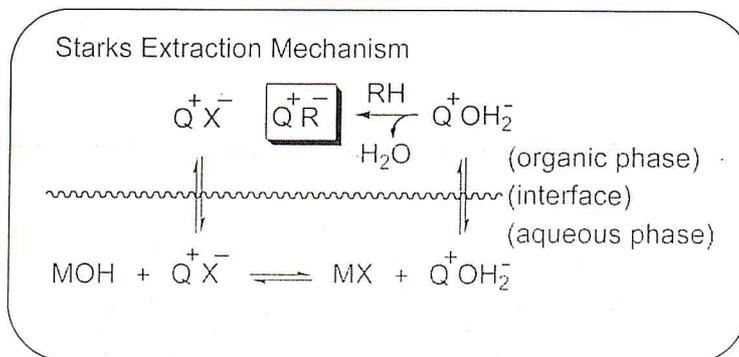


Figure 4. mécanisme d'extraction de Starks

Puisque la phase-transfer-catalyseur asymétrique contiennent normalement les cadres organiques chiraux fortement lipophiles, et sont peu disposés à écrire la phase aqueuse, le Makosza le mécanisme que dièdre semble plausible. Clairement, le secteur de l'interface et la basicité du sel inorganique affectent la quantité de carbanion disponible d'onium. IL devrait également noter que l'excessivement lipophile de la phase-transfère-catalyseur accéderait à peine à l'interface, et par conséquent l'utilisation d'un tel catalyseur aurait comme conséquence une réaction insuffisante.

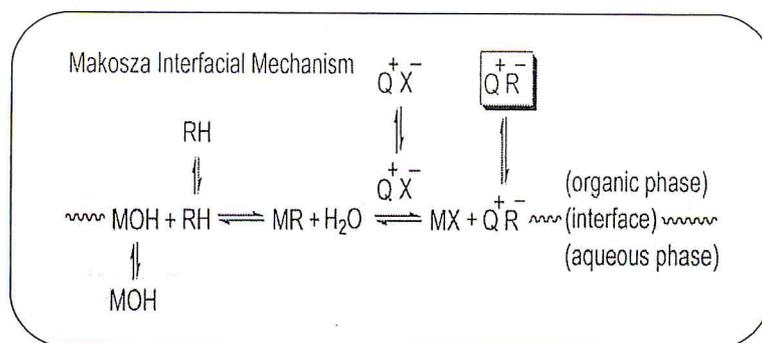


Figure5. mécanisme d'interfacial de Makosza

I.5. Les catalyseurs PT :

Les agents utilisés comme catalyseurs PT sont des sels d'omnium (ammonium et les sels de phosphonium), polyéthers macrocycliques (éthers couronnes), aza-éthers macrobicyclique (cryptands), polyéthers à chaîne ouverte (polyéthylène glycols, les chevilles, et leurs éthers diméthylque, glymes). Le tableau1 résume certaines des propriétés de catalyseurs PT couramment utilisés.

Les sels d'ammoniums quaternaire (communément appelé le quats) sont les catalyseurs les plus utilisés PT, avec les sels d'ammonium et de phosphonium être industriellement la plus faisable. Un sel d'ammonium quaternaire peut également être généré in situ dans les cas où les amines tertiaires sont utilisées comme agents de PT [16].

Macrocyclique et macrobicyclique ligands polydentés (Macrocyclique and macrobicyclic polydentate ligands like crown ethers and cryptands), comme les éthers couronnes et les cryptands sont largement utilisés comme catalyseurs PT, en particulier dans les systèmes solide-liquide, en raison de leur capacité à complexer et solubiliser les cations métalliques, avec l'anion correspondant à maintenir l'équilibre de charge, cependant, en dépit de leur forte activité aussi efficace catalyseurs PT, éthers couronne et cryptons ne sont pas

réalisables pour la plupart des applications industrielles en raison de leur coût élevé et la toxicité.

Les Polyéthers à chaîne ouverte, comme le polyéthylène glycols (PEG) et leurs nombreux dérivés sont également largement utilisées comme catalyseurs PT [17]. Bien que moins actif que les sels d'ammonium quaternaires et les éthers couronnes, elles sont relativement moins coûteux et écologiquement sans danger. Les PEG sont stables, faciles à récupérer, non toxique et facilement biodégradables, et sont facilement disponibles. Pour des réactions impliquant le transfert de l'hydroxyde de solide-liquide des systèmes dans modérément solvants organiques polaires, sont très bons catalyseurs PT avec des activités, parfois meilleures que celles des éthers couronne. Leur Solubilité dans l'eau les rend catalyseurs pauvres pour les systèmes liquide-liquide, bien que dans certains cas, les PEG peuvent former un catalyseur riches troisième phase et fonctionner comme un catalyseur actif PT.

Tableau 1. les catalyseurs généralement utilisés de PT, d'après (Sanjeev D. Naik and L. K. Doraisw) [1].

Catalyst	cost	Stability and Activity	Use and Recovery of Catalyst
Ammonium salts	Cheap	Moderately stable under basic conditions and up to 100°C. Decomposition by Hofmann elimination under basic conditions. Moderately active.	Widely used. Recovery is relatively difficult.
Phosphonium salts	Costlier than ammonium salts	More stable thermally than ammonium salts, although less stable under basic conditions.	Widely used. Recovery is relatively difficult.
Crown ethers	Expensive	Stable and highly active catalysts both under basic conditions and at higher temperatures up to even 150-200°C.	Often used. Recovery is difficult and poses environmental issues due to their toxicity.
Cryptands	Expensive	Stable and highly reactive, except in the presence of strong acids.	Used sometimes despite high costs and toxicity, due to higher reactivity.
PEG	Very cheap	More stable than quaternary ammonium salts, but lower activity.	Often used. Can be used when larger quantities of catalyst cause no problems. Relatively easy to recover.

I.6. Applications des systèmes CTP

La CTP trouve des applications dans une variété de réactions. Les principales applications sont dans les réactions de substitution nucléophile et réactions en présence de bases impliquant la déprotonation des composés organiques modérément et faiblement acide.

Les réactions réalisées à l'aide de la CTP comprennent des oxydations, des réductions, des polymérisations, des réactions co-catalysées avec des métaux de transition, la synthèse des carbènes et d'autres réactions des carbènes, des réactions d'addition, des condensations, et ainsi de suite, qui font souvent partie d'un procédé de synthèse multi-étapes pour la fabrication de produits de chimie fine.

La CTP a rendu possible l'utilisation, dans des conditions douces, des matières premières alternatives moins chères et facilement disponibles comme le carbonate de potassium ou la solution aqueuse de NaOH, éliminant ainsi la nécessité de sévères conditions, de solvants coûteux, et des bases dangereuses telles que les hydrures métalliques, alcoolates de métaux alcalins, les amides, les hydrures et les réactifs organométalliques. De plus, il semble d'après (M. Makosza, 1995) [18] que les procédés de synthèse via une procédure CTP peuvent être simples, rentables, et générant des produits de grande pureté avec un minimum de déchets.

A titre d'exemple, la C-alkylation de composés à méthylène actif sur des hydrocarbures ou des cétones activées dans des conditions PTC/OH⁻ a été initiée par (Makosza 1975, 1977) [19, 20] cette méthode est actuellement largement utilisée dans un grand nombre de réactions organiques utiles, comme le montre le schéma suivant :

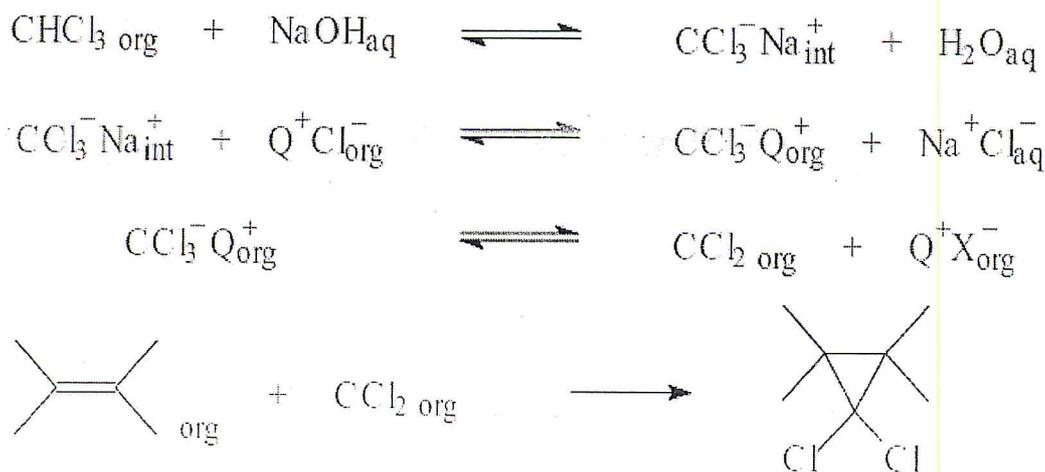


Figure 6. Illustration d'une réaction d'addition dans un système CTP /OH⁻, d'après (M. Makosza and M. Fedorynski, and A. Jonczyk) [19,21]

D'autres avantages de ces réactions est une sélectivité accrue dans certains cas [22] toutefois, les principaux inconvénients de PTC, en particulier dans les applications commerciales, est la nécessité de séparer le catalyseur de la phase de produit organique. Une autre méthode pour surmonter les problèmes associés à la récupération du catalyseur est d'immobiliser le PTC sur un support solide.

Dans le **tableau .2** suivant, nous avons présenté d'après (**Sanjeev D. Naik and L. K. Doraiswamy**) [1] quelques exemples d'applications industrielles des systèmes CTP.

Application	Reaction
<i>Chiral synthesis using cinchonidium derived optically active PT catalyst</i>	
• Synthesis of indacrinone, a diuretic drug candidate	C-alkylation of indanone derivatives and oxindoles using cinchona alkaloids.
*Synthesis of chiral α -amino acids	Alkylation of imines, glycine derivatives, and Schiff base derivatives.
<i>Polymerization reactions</i>	
*Condensation reactions	Synthesis of polycarbonates, polyester, polysulfonates, and polyethers.
Free radical polymerizations	Polymerization of acrylonitrile using potassium peroxomonosulfate as initiator.
*Anionic polymerizations	Diene polymerization in the presence of crown ethers.
*Chemical modification of polymers	Modifications of chloromethyl substituted polystyrene and poly(vinylhalides).
<i>Agrochemicals</i>	
• Synthesis of an antidote for herbicides	N-alkylation of hexamethylenetetraamine with chloromethyl ketones.
*Synthesis of herbicides and insecticides	Selective O-alkylation and O-phosphorylation of ambient pyridinates.
*Synthesis of insecticidal pyrethroid and insect pheromones	Wittig reaction of aliphatic aldehydes and alkenyl alcohols with 50% NaOH or solid K_2CO_3 .
*Synthesis of naturally occurring pellitorine, possessing insecticidal activity	PTC vinylation of (E)-1-iodo-1-heptene with vinyl acetate.
Free radical polymerizations	N-alkylation of substituted phenyl N-hydroxyurea with dimethylsulfate.
*Synthesis of a herbicide	PTC Wittig reaction of trans-coraldehyde ethyl ester with 50% NaOH and an in-situ-generated PT catalyst.
*Synthesis of an intermediate for the preparation of insecticidal pyrethroids	
<i>Perfumery and Fragrance Industry</i>	
*Enhancement and augmentation of aroma of perfumes	Alkylation of acetophenone moiety with allyl chloride.
*Intermediate step in the synthesis of a fragrance from furfural	C-alkylation of propanal and butanal by 2-chloromethylfuran.
@Synthesis of phenylacetic acid, an intermediate in the perfumery industry	Carbonylation of benzyl chloride in the presence of a palladium based catalyst.
<i>Compounds with Biological Activity</i>	
*One-pot synthesis of carboxamides and peptides	Reaction of a free acid or a carboxylic ester with an amine with KOH/ K_2CO_3 and a phenylphosphonate coupling agent.
*Synthesis of intermediates in nucleic acid chemistry	Regioselective synthesis of p-toluenesulfonyl derivatives of carbohydrates and nucleosides.
• One-pot synthesis of benzofuran derivatives, with wide ranging biological activities	Reaction of o-chloronitrobenzenes with sodium azide.
*Synthesis of aminopyrroles, intermediates in synthesis of biologically active compounds like pyrrolylriazenes	N-alkylation of N-unsubstituted 3-aminopyrrole with TDA-1 as PT catalyst.

Tableau .2 suivant, nous avons présenté d'après (Sanjeev D. Naik and L. K. Doraiswamy)[1] quelques exemples d'applications industrielles des systèmes CTP (continue).

Application	Reaction
<i>Pharmaceuticals</i>	
<ul style="list-style-type: none"> Synthesis of various drugs like dicyclonine, phenoperidine, oxaladine, ritaline, etc. • Synthesis of (R)-fluorenyloxyacetic acid, useful in the treatment of brain edema * Synthesis of commercial antibiotic, chloramphenicol * Synthesis of penicillin based compounds (Astra AB, Sweden) • Synthesis of chlorpromaine and imipramine, an antidepressant • Synthesis of lysergic acid based pharmaceuticals* and other molecules with the indole skeleton Synthesis of calcitriol derivatives * Synthesis of drugs and pharmacologically active agents 	<ul style="list-style-type: none"> Alkylation of phenylacetonitrile using NaOH, instead of expensive sodium ethoxide. Use of a nonionic surfactant, Triton X, with a cinchonidium based PT catalyst to accelerate the alkylation step. Aldol condensation in the presence of NaOH and a PT catalyst. Selective esterification of benzylpenicillin using α-chloroethyl carbonate. N-alkylation of carbazones, phenothiazines, acridanone, and indoles using alkyl halides and aqueous NaOH/solid K_2CO_3. Facile and selective monoalkylation of the indole nitrogen using PTC, instead of using K-azide in liquid ammonia at $-40^\circ C$. O-alkylation using ter-butylbromoacetate. N-alkylation of phenothiazines, carboamides, and β-lactams.
<i>Other Specialty Chemicals</i>	
<ul style="list-style-type: none"> @ Synthesis of chlorprene • Synthesis of allyltribromophenol, a flame retardant polymer • Synthesis of prepolymers based on natural resources like lignin • Synthesis of dialkyl sulfides (additives for lubricants, stabilizers for photographic emulsions) • Synthesis of spiro derivatives of tetrahydrothiophene, a characteristic fragment of many alkaloids Synthesis of β-lactams * Synthesis of dichlorovinyl carbazole, used in preparation of photoconductive polymers Synthesis of macrolides like lactones * Synthesis of dyes derived from desyl esters 	<ul style="list-style-type: none"> Dehydrohalogenation of 3,4-dichlorbut-1-ene. Etherification of hindered tribromophenol with allyl bromide Reaction of hydroxylalkyl modified lignin with epichlorohydrin and solid KOH. Reaction of sodium sulfide with benzyl chloride. Spiro-linking of tetrahydrothiophene ring to a substituted quinolizidine skeleton. Reaction of amino acids and methanesulfonyl chloride. Dichlorovinylation of carbazole in solid-liquid system. Synthesis of lactones from the conjugate base of ω-bromo carboxylic acids. Reaction of desyl alcohol with NaOH, chloroform and a PT catalyst, followed by a PEG catalyzed chloride displacement.

II. Le Permanganate de potassium

II.1. Introduction

L'ion permanganate est une entité chimique ayant un pouvoir oxydant important à l'égard de nombreux composés organiques et inorganiques. Ses réactions d'oxydo-réduction impliquent

le Mn (VII) qui est polyvalent. Le processus d'oxydation au permanganate est réputé pour être écologique et a gagné en importance, récemment, dans le secteur de la chimie verte.

En solution aqueuse, l'ion permanganate donne une couleur pourpre /violette intense et ses sels cristallins apparaissent presque noir. Il se trouve dans une conformation tétraédrique avec des liaisons de type p prononcées. Il est stable en milieu aqueux neutre ou légèrement alcalin, mais, dans un milieu fortement alcalin, il se décompose ou réagit avec l'ion hydroxyde pour former le manganèse (V) (hypomanganate) ou le manganèse (VI) (manganate). Toutefois, dans un milieu acide, les solutions de MnO_4^- sont intrinsèquement instables, se décomposant lentement, mais clairement. Le comportement du permanganate en milieu aqueux est résumé dans le tableau suivant:

Tableau 3. Comportement rédox de l'ion permanganate.

Réaction chimique	milieux
$4\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{MnO}_2$	Décomposition du permanganate en milieu acide. En milieu neutre ou faiblement alcalin et en absence de la lumière, la décomposition est extrêmement lente. La lumière peut catalyser cette réaction.
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	Dans les milieux alcalins, l'ion permanganate devient un agent oxydant puissant ($E^\circ = +1,23\text{V}$).
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	Dans un milieu fortement alcalin, avec un excès de MnO_4^- , l'ion managanate (MnO_4^{2-}) est produit.
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	En milieu acide, MnO_4^- est réduit en Mn^{2+} , en présence d'un agent réducteur se trouvant en excès. ($E^\circ = +1,51\text{V}$)
$2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	Etant donné que l'ion permanganate peut oxyder Mn^{2+} ($E^\circ = 0,46\text{V}$), le produit de cette réaction lorsque MnO_4^- est en excès est MnO_2 .

D'une manière générale, le manganèse (VII) est réduit à Mn (II) par l'intermédiaire de nombreuses espèces ayant différents états d'oxydation tels que Mn (VI), Mn (V), Mn (IV) et Mn (III). L'apparition de ces états d'oxydation intermédiaires dépend de diverses conditions de réaction, les types de substrats et leur stabilité. Cependant, bien que Mn (II) est l'état d'oxydation le plus stable, il est assez facilement oxydé notamment en solution alcaline.

II .2.Utilisation en chimie organique :

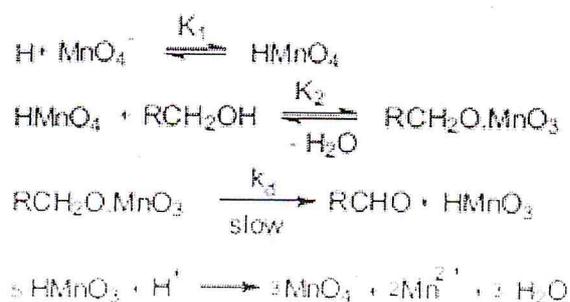
Le permanganate de potassium en tant qu'agent oxydant polyvalent, facilement disponible est utilisé pour étudier la cinétique et les mécanismes d'oxydation de nombreux substrats organiques. Ces mécanismes sont souvent variables, dépendant de la nature des espèces réactives du manganèse, des conditions de la réaction (pH, nature du solvant, ...etc.) et de la nature du substrat.

Il réagit avec les alcools, les alcènes, les aldéhydes, les composés saturés à liaisons C-H et encore avec d'autres fonctionnalités [23,26]. Le manque de sélectivité du permanganate dans ces diverses réactions est dû, au moins en partie, à sa capacité à réagir rapidement à travers la possibilité d'échanger un ou deux électrons, et sa conversion en d'autres oxydants aussi forts tels que MnO_3 ou MnO_2 .

L'utilisation de solvants organiques permet au substrat et au solvant d'être dans la même phase et d'éviter certaines des complications de réactions du permanganate aqueux, tels que la décomposition à pH élevé, [27] l'autocatalyse à faible pH, [28] ou l'implication de l'eau dans des étapes de réaction [29].

L'étape limitant la cinétique de ces réactions est le transfert de H- du substrat à un groupe oxo de manganèse. Les enthalpies d'activation sont bien corrélées avec la force de la liaison C-H. Cette corrélation comporte primaire, secondaire et tertiaire liaisons C-H, avec aucune preuve d'effets stériques qui accompagnent la formation d'une liaison métal-carbone.

Le comportement réducteur de certains alcools comme le méthanol et d'éthanol à l'égard du permanganate en milieu acide perchlorique a été étudié en présence et en absence d'un tensio-actif (Tween 20) il apparaît là [30] que l'acide permanganique est l'espèce responsable du processus d'oxydation. En effet, un complexe intermédiaire se forme dans une première étape. Sa décomposition ultérieure, cinétiquement plus lente et donc déterminante, conduit à la formation d'un aldéhyde et de Mn(V), comme le montre le schéma réactionnel suivant :



II.3. Usage du permanganate dans les systèmes PTC :

Généralement, les oxydations de substances organiques au permanganate sont réalisées en milieu aqueux avec des Co-solvants organiques, dans lequel le permanganate de

potassium montre une solubilité appréciable et de l'inertie.

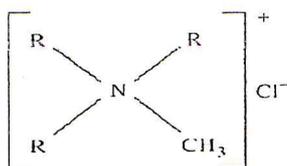
Les Co-solvants habituellement utilisés sont le ter-butanol, l'acétone, la pyridine et l'acide acétique. L'anhydride acétique a également été utilisé pour l'oxydation des alcènes pour donner un dicétone [31].

Cependant, et à titre d'exemple, bien que les alcènes sont très sensibles aux attaques oxydatives par les ions permanganate, son utilisation comme oxydant pour les alcènes ou les alcools gras insaturés a été d'une utilité limitée, en raison de sa faible solubilité dans la plupart des solvants non polaires. Toutefois, avec le constat que le permanganate de potassium pourrait être extrait de l'eau dans des solvants très peu polaires (comme le benzène ou le dichlorométhane) par l'utilisation de catalyseurs de transfert de phase, tels que les sels d'ammonium quaternaire [32,35] le dimethylpolyethylene glycol [36] ou avec des cryptates [37, 38] des oxydations dans des conditions anhydres ont été utilisées avec succès.

Weber et Shepherd [39] ont apparemment été les premiers à montrer que certains alcènes, tels que le cyclohexane, le cis-et trans-cyclooctène, le cyclooctène, pourraient être oxydés d'une manière stéréospécifique en cis-diols avec une solution alcaline diluée (et froide !) de permanganate de potassium en présence d'une quantité catalytique de chlorure de benzyltriéthylammonium comme agent de transfert de phase dans un système eau / dichlorométhane.

L'objet de notre étude se situe dans ce contexte. Dans un premier temps, nous sommes appelés à évaluer la possibilité de transférer l'ion permanganate dans différents solvants commerciaux, caractérisés tous par leur très faible solubilité dans l'eau. Il s'agit du kérosène, de l'éther de pétrole et du toluène. Un ammonium quaternaire à longues chaînes aliphatiques étant utilisé comme catalyseur pour cette étape de transfert. L'observation qualitative de phénomènes réactionnels est demandée dans une étape ultérieure à l'égard de substrat model comme le n-décanol.

Chapitre II



Puisque la structure d'ammonium a une constante charge positive, elle peut former des sels avec des anions au-dessus de a un plus grand choix de pH que primaire, secondaire et tertiaire les amines, ainsi l'Aliquat 336 trouve l'application sur le rétablissement de plusieurs métaux tels que le chrome [40 ,41], uranium [42], zinc et cadmium [43]. Molybdène et rhénium [44], etc. de dans environnements d'acide à pH légèrement alcalin (Aliquat catalogue 336). Dans ce contexte, le but de cette étude est pour proposer un modèle d'équilibre valide pour le réactif système MnO_4 (Aliquat 336 en milieu acide).

I-5-Méthode de dilution:

La dilution du permanganate de potassium s'effectue à une longueur d'onde de 525 nm sur un spectrophotomètre UV visible de type «SHIMATZU » type 1201 contrôlé par un logiciel sous Windows.

Pour tracer la courbe d'étalonnage de KMnO_4 nous déterminons les valeurs de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions étalons de KMnO_4 . La figure 2 présente la relation de corrélation entre les teneurs en des permanganates de potassium et l'absorbance en U.V à 525 nm. Elle permet de déduire la concentration des permanganates de potassium dans l'eau distillé.

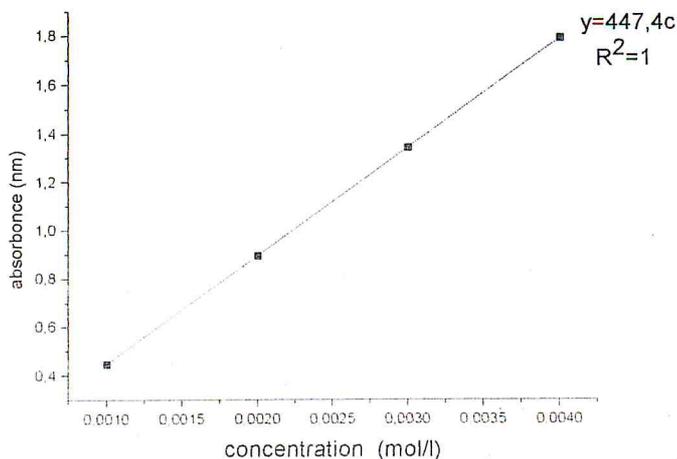


Figure 2 : La courbe d'étalonnage du degré d'absorption UV à 525 nanomètre en fonction de la concentration de permanganate de potassium (mol/L).

I-7-L'extraction liquide-liquide:

I-7-1-Présentation :

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale ingénierie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation de un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Le coût de cette séparation est plus avantageux que la distillation ou un autre procédé de séparation pour les situations où l'extraction liquide-liquide peut être applicable. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut-être ignoré.

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption... etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, commences le cas pour : [45,46]

- La séparation de constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques).
- La séparation azéotropique
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (antibiotiques)
- La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives (Figure 7):

- La mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.
- Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champs électrique... etc.

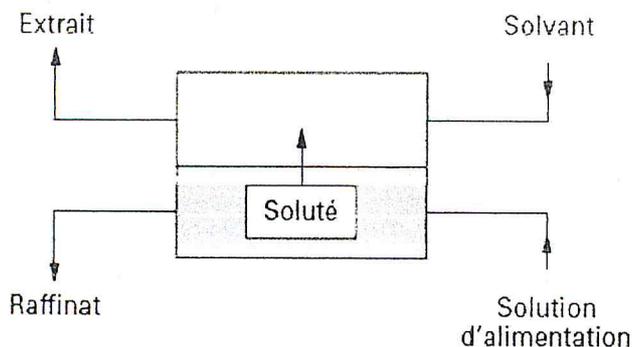


Figure 7 : Schéma de Principe de l'extraction Liquide-Liquide.

Nous présentons, dans ce chapitre, l'aspect technique de cette étude et les différents dispositifs expérimentaux utilisés. Une première partie sera consacrée aux méthodes suivies pour l'extraction, une autre partie sera destinée à l'oxydation de permanganate de potassium.

Tous les produits utilisés dans ce travail sont de grade analytique de source Fluka, Panreac, et Sigma-Aldrich, ils ont été utilisés tels quels, sans aucune purification.

Les spectres FTIR ont été enregistrés dans l'intervalle 400 à 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque JASCO-4100 munie du logiciel « Win First ».

I-7-2-Hypothèses et Mécanismes d'extraction :

La figure suivante représente le schéma du mécanisme supposé se produire lors du transfert d'un monoacide de la phase aqueuse vers la phase organique.

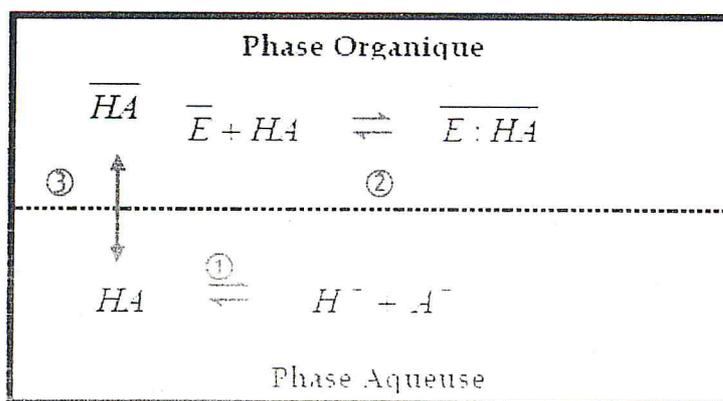


Figure 9 : Mécanisme d'Extraction Supposé lors d'un Transfert par Réaction à l'interface.

I-7-3-Extraction avec solvants :

Les différentes techniques déjà utilisés, distillation, précipitation, séparation membranaire... qui sont généralement couplées entre elles et de ce fait le procédé global devient économiquement peu rentable.

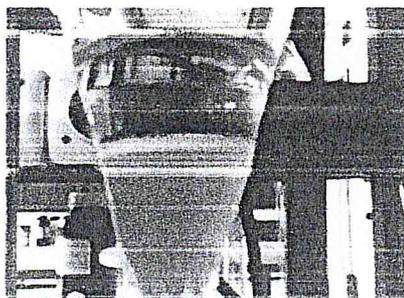
I-7 -3-1-La cinétique d'extraction :

La cinétique d'extraction permet de déterminer le temps d'agitation, pour cela on a effectué les expériences suivantes :

On prend quatre flacons et dans chaque une, on a mis 10 ml de la solution de KMnO_4 avec 10 ml de la solution aqueuse sous une agitation magnétique à température ambiante environ 22°C . On a agité la première solution pendant 5 min, la deuxième pendant 15 min, la troisième pendant 30 min et 60 min pour la quatrième solution on a utilisé une ampoule à décanter afin de séparer les deux phases (phase organique et aqueuses). Pour analyser la phase organique en utilisant un spectromètre à Transformé de Fourier (FTIR).Le même opération pour chaque solvant organique.

Toute fois il est à signalé que la couleur de KMnO_4 se transfère de la phase aqueuse à la phase organique.

On observe deux phases non miscibles, une phase aqueuse trouble, une phase organique transparente et une couche fine huileuse qui sépare les des phases.



I-7-3-2-Les isothermes d'extraction :

La méthode de pente d'analyse a été employée pour évaluer expérimental des d'ions et d'extractant de chlorure sur l'extraction de MnO_4 avec solvant organique .Les isothermes d'extractions sont ensuite construites après une durée correspondant au temps nécessaire pour atteindre un équilibre apparent, en utilisant des concentrations d'extractant qui varient entre

0,001 à 0,004ml. Le mode opératoire suivi :

Le même montage qui se fait dans la cinétique, mais le temps d'agitation fixé (une heure) et la concentration de KMnO_4 et dilué avec la loi de dilution ($N_1 V_1 = N_2 V_2$). Le calcul de taux d'extraction de KMnO_4 est donné par la formule suivante :

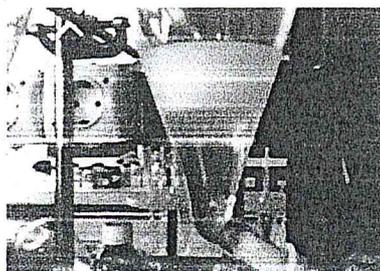
$$\tau = \frac{C_f - C_i}{C_i} * 100$$

τ : taux d'extraction.

C_f : concentration final (mol/l). (Après l'extraction).

C_i : concentration initial (mol/l). (Avant l'extraction).

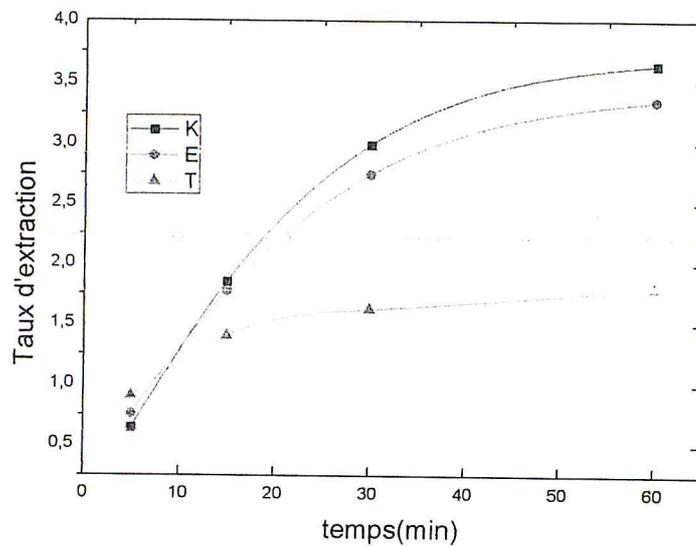
Aussi dans cette étape, on observe deux phases non miscibles une phase aqueuse transparente, une phase organique blanche très visqueuse, et une autre phase trouble entre les deux dernières.



I-7-4-Résulta et discussions :

I-7-4-1-Cinétiques d'extraction

Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbes $T = f(t)$ montrent que l'équilibre d'extraction et correspondant avec le temps d'agitation.



K : kérosène
 E : Ether de pétrole
 T : Toluène

Figure 5. Variations de taux d'extraction en fonction de temps d'agitation.

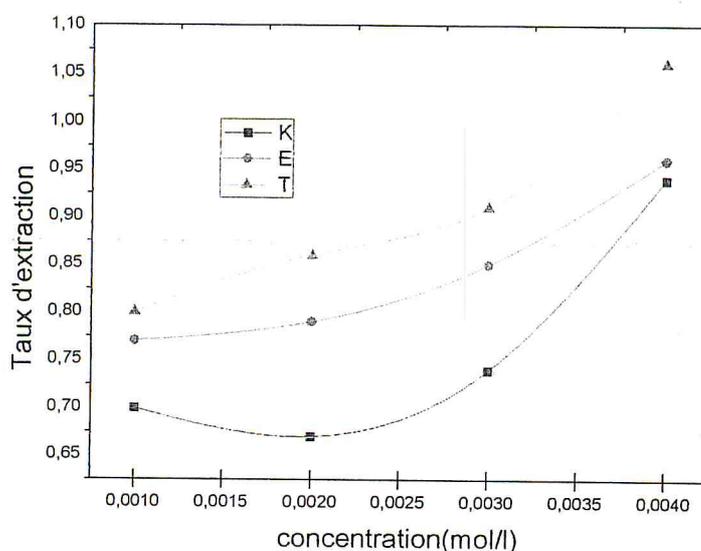
L'allure de ces courbes représentant les cinétiques d'extraction du MnO_4 sur les solvants organiques permet de mettre en évidence deux zones:

- ✓ la première partie de la courbe révèle une extraction rapide
- ✓ la deuxième et dernière partie se présente sous forme d'un plateau.

I-7-4-2- Les isothermes d'extraction :

La représentation graphique des isothermes d'extraction est schématisée par la Figure (5); elle représente le taux d'extraction en fonction de la concentration de $KMnO_4$ à l'équilibre

D'après la figure(5), le taux d'extraction de $kMnO_4$ par le kérosène élevée que l'éther de pétrole et le toluène. Le taux d'extraction elle augmente en parallèle par le temps d'agitation, que le temps d'agitation augment le taux d'extraction augment.



K : kérosène
 E : Ether de pétrole
 T : Toluène

Figure 6 : Variations de taux d'extraction en fonction de concentration initiale en permanganate de potassium.

De façon générale, les isothermes obtenues avec une différente concentration initiale en MnO_4 et temps d'agitation fixe, se divisent en deux étapes :

- La première étape est caractérisée par une extraction faible
- La deuxième étape est caractérisée par une grande variation de l'extraction montre que l'affinité de l'extractant envers le solvant devient de plus en plus importante et implique de fortes interactions entre extractant-extrait.

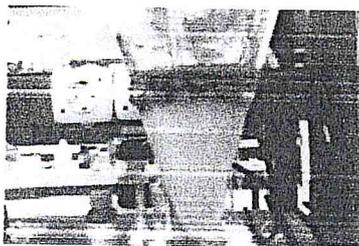
I-8-Essais d'oxydation :

L'extraction liquide-liquide du MnO_4^- en utilisant Aliquat 336 (tri-octyl methylammonium le chlorure) comme extractant dissous en solvant, a été étudié en cette partie. Afin d'éviter la formation d'une troisième phase, en ajoutant le n-décanol (10%v/v) dans la phase organique. L'étude a été effectuée à la température ambiante ($22 \pm 1^\circ C$). La méthode de pente d'analyse a été employée pour évaluer expérimental des d'ions et d'extractant de chlorure sur l'extraction de MnO_4^- avec Aliquat 336.

Dans un flacon de verre qui placé sur un agitateur magnétique en tenant 10 ml de n-décanol (10%) ,10ml du $KMnO_4$ (C=0,001mol/l) et 10ml/l de la phase organique (kérosène). Après agitation, le flacon contenant les solutions sont maintenues à l'obscurité à température

constante (température ambiante 22°C). Dans cette étape on a fixé la concentration de KMnO_4 (0,003 mol/L) et le temps d'agitation (une heure).

A la fin, on observe deux phases non miscibles une phase organique jaune, une autre aqueuse trouble.



II- RESULTATS ET DISCUSSIONS

II-1-Introduction

Cette partie présente les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette recherche, ainsi que les interprétations et discussions portant sur ces résultats.

II-2-Analyse Infrarouge :

L'étude en spectroscopie infrarouge a eu pour but de mettre en évidence l'apparition des bandes caractéristiques de l'oxydation des substrats organiques par le MnO_4^- en système hétérogène.

Afin de comprendre la consistance structurale du système étudié à différents niveaux de l'oxydation, nous avons jugé utile de procéder à une analyse spectroscopique par FTIR:

II-3-Les résultats de FTIR obtenu à différents solvants organique :

II-3-1-kérosène :

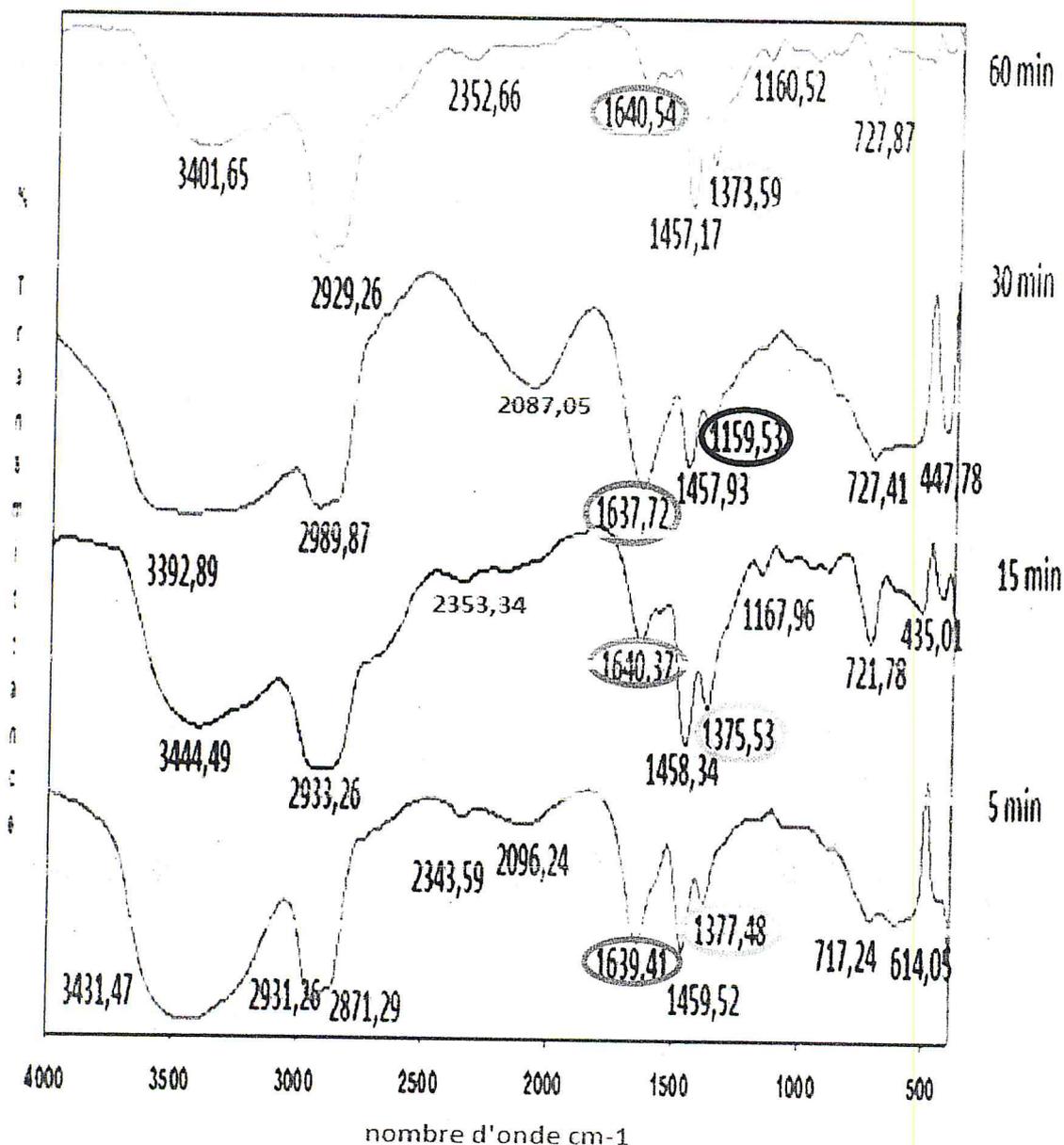


Figure 7 : Superposition d'FTIR de l'extraction de KMnO_4 par le Kérosène pour $C=0.1\text{mol/l}$, $t=5\text{min}$, 15min , 30min , 60min .

• Représentation des résultats

Dans le spectre de FTIR, on observe une bande large intense à (3440.50 et $3392.89 - 3444.49 - 3421.48\text{ cm}^{-1}$) due à la vibration d'élongation de groupements OH, des groupements

CH_2 et CH_3 (bande à 2900 cm^{-1} et 2800 cm^{-1}). Les bandes (1640.50 - 1637.72 - 1640.37 et 1639.47 cm^{-1}) indiquent la vibration de déformation de $\text{C}=\text{O}$. Le spectre FTIR montre également la bande de vibration à 1159.53 cm^{-1} caractéristique de liaison $\text{C}-\text{O}$ et $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Ce qui confirme la présence des fonctions acide, carbonyle et éther ou ester.

La présence des bandes (727.87 - 727.41 - 721.78 et 717.24 cm^{-1}) qui indiquent la vibration de déformation des groupements amines.

L'analyse IR met en évidence l'existence des groupements COO^- (bande à 1400 cm^{-1}), la bande à $1568,43\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$. Les signaux enregistrés dans la région 1400 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de déformation du groupement méthylène.

Le spectre IR montre l'apparition d'une bande vers 1377.48 cm^{-1} caractéristique d'une bande $\nu(\text{C}-\text{H})$ d'un aldéhyde confirmant l'oxydation du permanganate par les substrats organique.

Le spectre FTIR montre également les bandes de vibration à (2343.59 - 2353.80) cm^{-1} caractéristiques des liaisons $\text{C}-\text{O}$ et $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [47].

La présence de la bande (1640 cm^{-1}) indique la vibration de déformation de $\text{C}=\text{O}$, confirmé la transfère de l'oxydant KMnO_4 a la phase organique et qui a oxydée le solvant organique (kérosène).

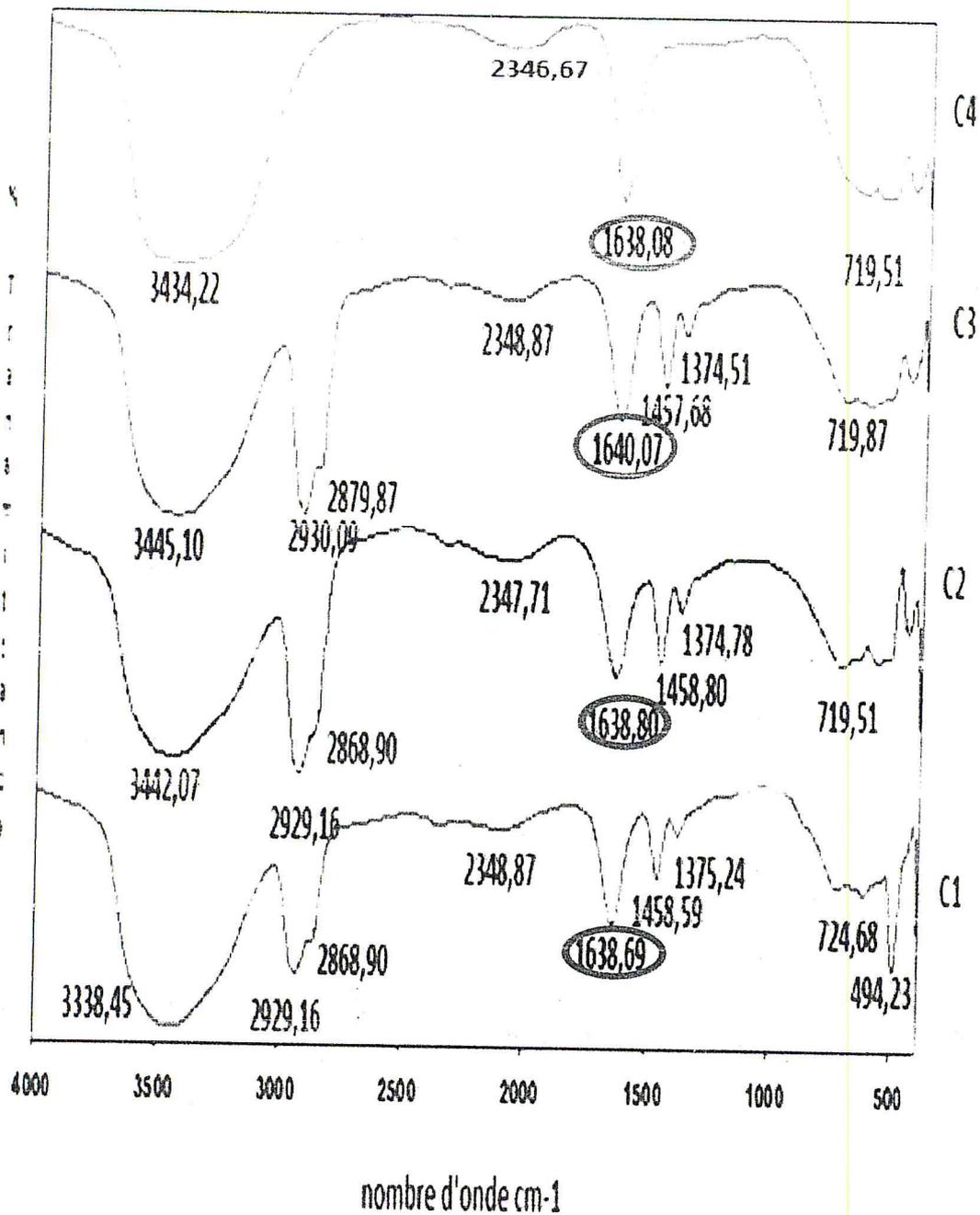


Figure 8: Superposition d'FTIR de l'extraction de KMnO_4 par kérosène pour C1, C2, C3, C4, (mol/l), t=60min.

$C_1=0,001\text{mol/L}$

$C_2=0,002\text{mol/L}$

$C_3=0,003\text{mol/L}$

$C_4=0,004\text{mol/L}$

- **Représentation des résultats**

Dans le domaine des grandes énergies. On observe une bande large intense à 3400 cm^{-1} due à la vibration d'élongation de la liaison O-H d'alcool.

L'analyse IR met en évidence l'existence des groupements COO^- (bande à 1400 et 1300cm^{-1}),

Les bandes ; 1638.08 - 1640.07 - 1638.80 et 1638.69 cm^{-1} indiquent la vibration de déformation de C=O. la bande à 1500cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C=C. La présence des bandes 654.84 - 719.87 - 719.51 et 724.68 cm^{-1} qui indiquent la vibration de déformation des groupements amines. On observe aussi deux bande à $2348, 87\text{ cm}^{-1}$ et 2340.07cm^{-1} due à la vibration d'élongation de la liaison C-O et C-O-C. Les deux bands d'absorptions aux environs de 2860 cm^{-1} et de 2930 cm^{-1} correspondent aux vibrations (ν) de groupe alkyles CH_2 et CH_3 . Ces bandes sont superposées avec la bande OH des alcools [47].

On observe le même déplacement de la bande de vibration C=O pour tout les concentrations, sauf que C_3 il ya un déplacement plus faible, indiqué que aucun influence de la concentration sur l'extraction de KMnO_4 par phase transfert catalyseur.

II-3-2-Ether de pétrole :

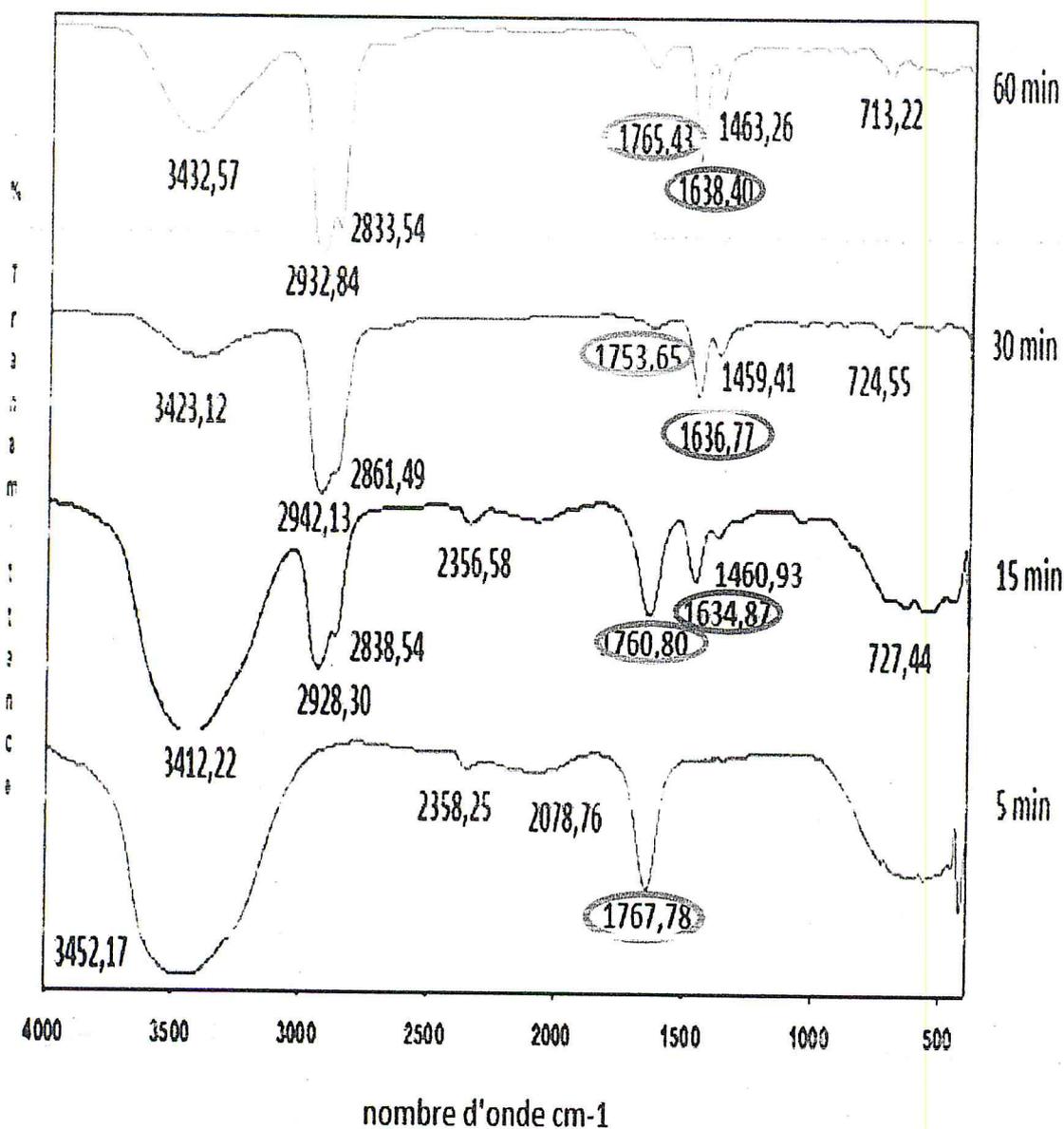


Figure 9 : Superposition d'FTIR de l'extraction de $KMnO_4$ par d'éthéré de pétrole pour $C=0.1\text{ mol/l}$, $t=5\text{ min}$, 15 min , 30 min , 60 min .

• Représentation des résultats

Dans le spectre de FTIR, on observe une bande large intense à 3440 cm^{-1} due à la vibration d'élongation de groupements OH. Les deux bands d'absorptions aux environs de 2800 cm^{-1} et de 2900 cm^{-1} correspondent aux vibrations (ν) de groupe alkyles CH_2 et CH_3 , Ces bandes sont superposées avec la bande OH des alcools. Les bandes 1760 cm^{-1} indiquent la vibration de déformation de $C=O$ (ester aliphatique). La présence la bande 720 cm^{-1} qui indiquent la

vibration de déformation des groupements amines. Le spectre FTIR montre également la bande de vibration à $(2078.60\ 51\text{cm}^{-1})$ caractéristiques des liaisons C-O et C-O-C [47].

La présence de la bande $1760\ \text{cm}^{-1}$, qui indique le transfert du KMnO_4 à la phase organique qui a oxydé le solvant organique (éther de pétrole) pour former un ester aliphatique pour le premier temps d'agitation.

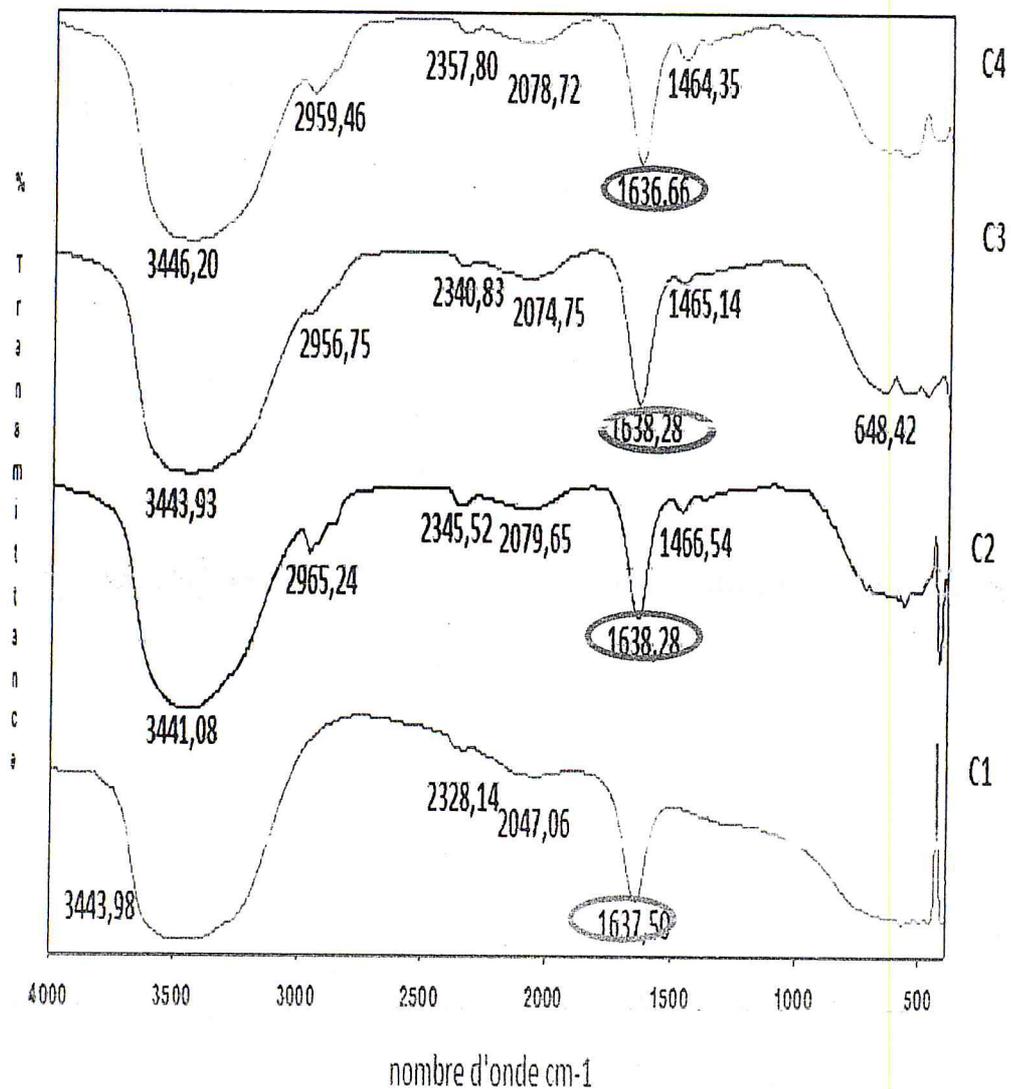


Figure 10: Superposition d'FTIR de l'extraction de KMnO_4 par d'éthéré de pétrole pour C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , (mol/l), $t=60\text{min}$.

- **Représentation des résultats**

L'analyse IR met en évidence l'existence des groupements OH (bande à 3400 cm^{-1}), des groupements CH_2 et CH_3 (bande à 2900 cm^{-1}).

Les bandes ; 1634.37 cm^{-1} et 1644.1 cm^{-1} indiquent la vibration de déformation de $\text{C}=\text{O}$. Le spectre FTIR montre également les bandes de vibration à ($2328.14\text{-}2345.52\text{-}2340.83\text{-}2357.80\text{ cm}^{-1}$) caractéristiques des liaisons $\text{C}-\text{O}$ et $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Ce qui confirme la présence des fonctions acide, carbonyle et éther ou ester. Les signaux enregistrés dans la région 1400 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de déformation du groupement méthylène. Le spectre FTIR montre également les bandes de vibration à ($2047.06\text{-}2079.65\text{-}2074.75\text{-}2078.72\text{ cm}^{-1}$) caractéristiques aussi des liaisons $\text{C}-\text{O}$ et $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [47].

Le déplacement de la bande $1636,66\text{ cm}^{-1}$ (pour $C=0,004\text{ mol/L}$) vers les plus hautes fréquences (pour $C=0,001\text{ mol/L}$) à $1638,28\text{ cm}^{-1}$ indique l'augmentation de l'oxydation de KMnO_4 par transfert phase catalyseur système hétérogène. On observe un déplacement de la bande $1466,54\text{ cm}^{-1}$ vers $1465,14\text{ cm}^{-1}$, que la concentration de KMnO_4 diluée.

II-3-3-Toluène :

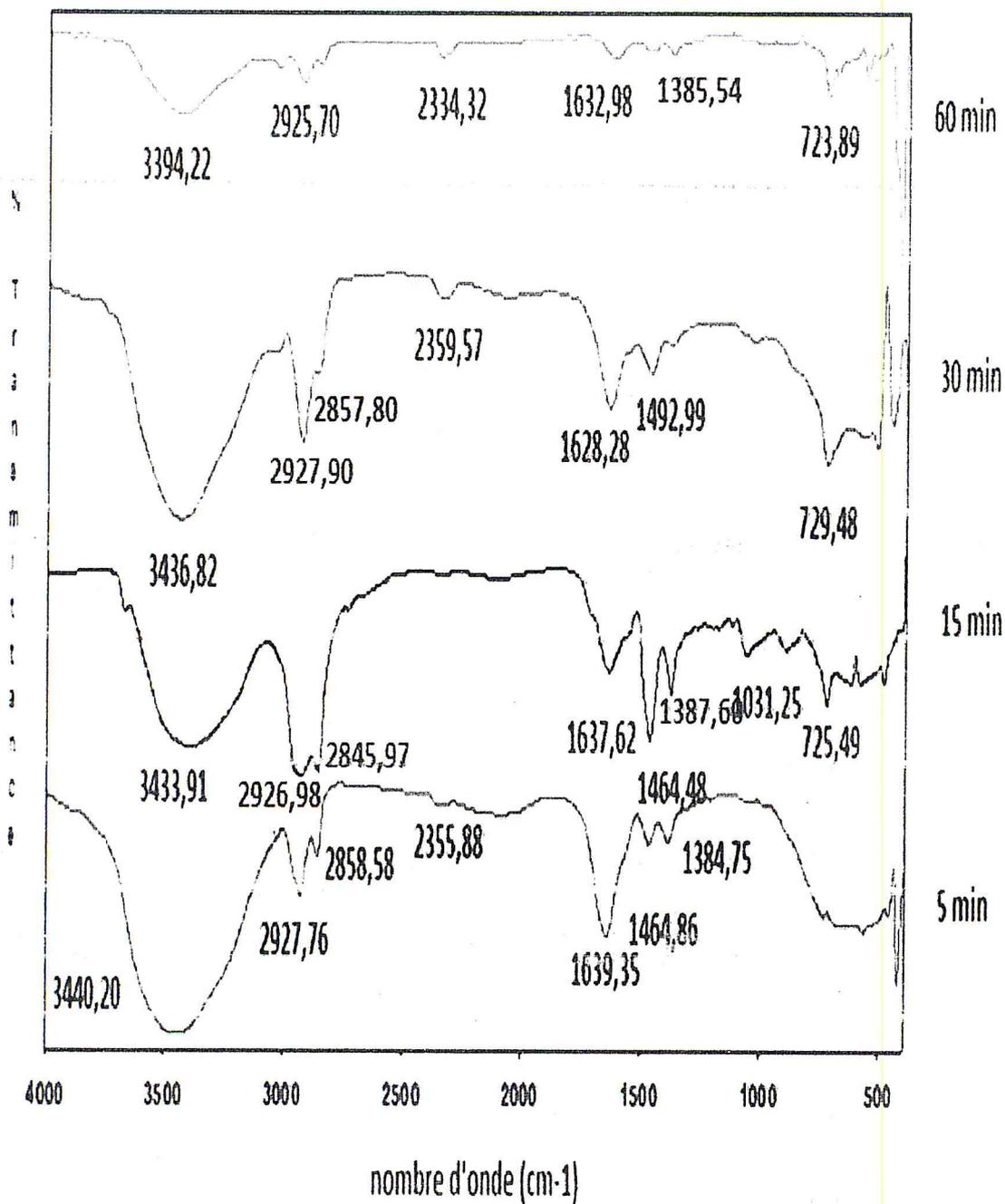


Figure 11 : Superposition d'FTIR de l'extraction de KMnO_4 par le toluène pour $C = 0,1 \text{ mol/l}$, $t = 5 \text{ min}, 15 \text{ min}, 30 \text{ min}, 60 \text{ min}$.

• Représentation des résultats

La large bande présentant un maximum aux environs de 3400 cm^{-1} correspond aux groupements hydroxyles d'alcools. les deux d'absorption aux environs de 2850 cm^{-1} et 2920

cm^{-1} sont attribuables à la vibration (δCH) de groupement alkyles CH_2 et CH_3 . ces bands sont très intenses ce qui indique un caractère aliphatique.

Les bandes ; 1634.37 cm^{-1} et 1644.1 cm^{-1} indiquent la vibration de déformation de $\text{C}=\text{O}$.

La bande à 1384.75 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison d'aldéhyde $\nu(\text{C-H})$. Les signaux enregistrés dans la région 1460 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de déformation du groupement méthylène. La bande $\nu(\text{C-H})$ vers 1380 cm^{-1} indique un aldéhyde

Une bande de moyenne intensité à 1031.25 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-N . La bande 720 cm^{-1} , qui indiquent la vibration de déformation des groupements amines.

Le spectre FTIR montre également les bandes de vibration à ($2355.88-2359.57 \text{ cm}^{-1}$) caractéristiques des liaisons C-O et C-O-C [47].

La bande 1630 cm^{-1} , reste stable pour chaque concentration. Aucune influence de la concentration de KMnO_4 pour l'extraction. La présence de deux bandes $1460.45 - 1377.08 \text{ cm}^{-1}$, pour une concentration très diluée, qui indique l'existence des groupements COO^- . Confirmée l'oxydation de substrat organique dans système transfert par phase catalyseur.

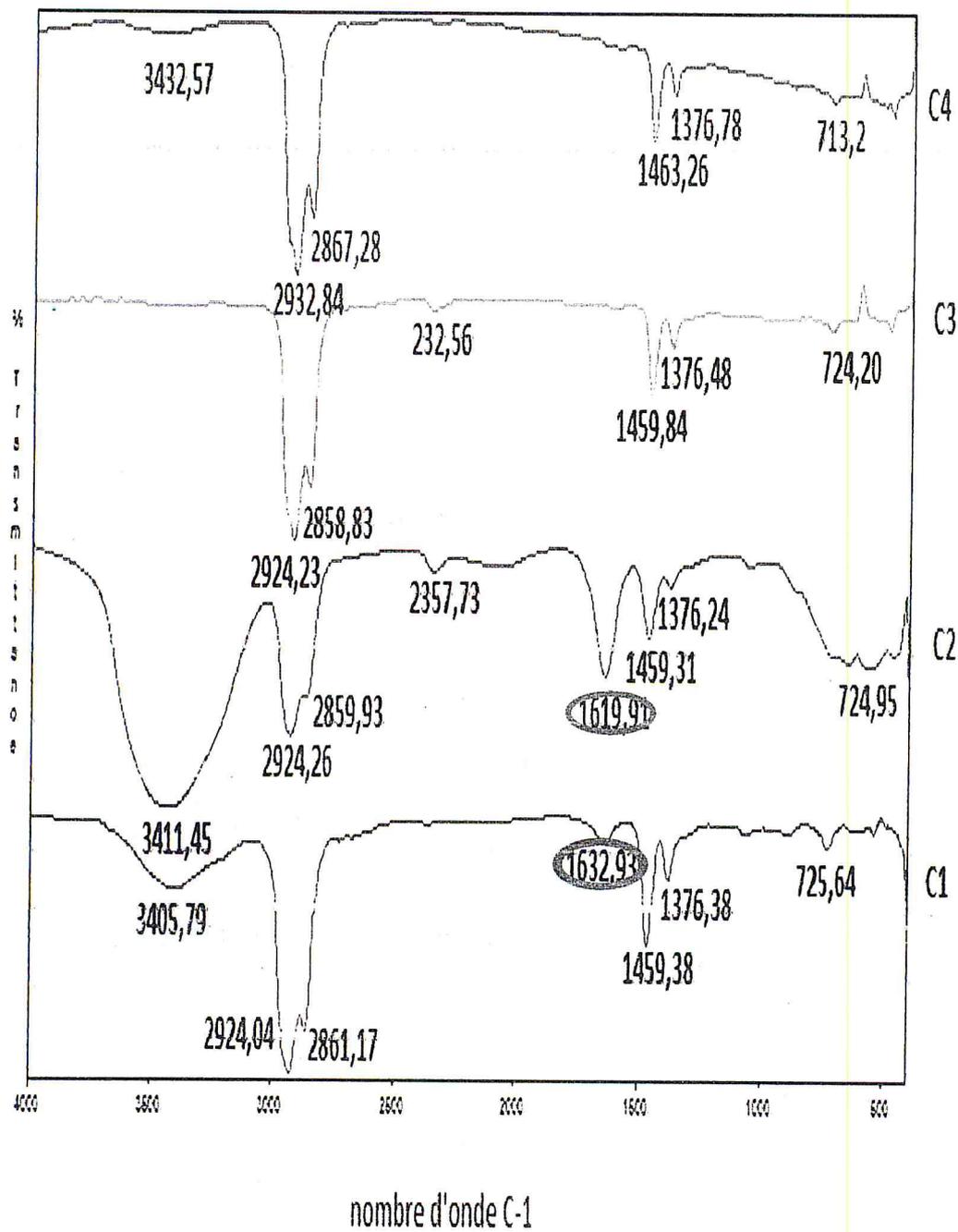


Figure 12 : Superposition d'FTIR de l'extraction de KMnO₄ par le toluène pour C1, C2, C3, C4, (mol/l), t= 60min.

- **Représentation des résultats**

Dans le domaine des grandes énergies. On observe une bande large intense à 3400cm^{-1} due à la vibration d'élongation de la liaison O-H d'alcool. Les bandes ($1619\text{-}1632\text{cm}^{-1}$) indiquent la vibration de déformation de C=O, des groupements CH_2 et CH_3 (bande à 2900cm^{-1}).

La présence de la bande (724cm^{-1}), qui indiquent la vibration de déformation des groupements amines.

L'analyse IR met en évidence l'existence des groupements COO^- (bande à 1400 et 1300cm^{-1}). Les aldéhydes ont aussi une bande $\nu(\text{C-H})$ vers 1376cm^{-1} [47].

L'absence des bandes (C=O) pour (C_3 et C_4) et sa présence pour (C_1 et C_2), indique que l'oxydation est bien fait pour une solution de faible concentration de KMnO_4 .

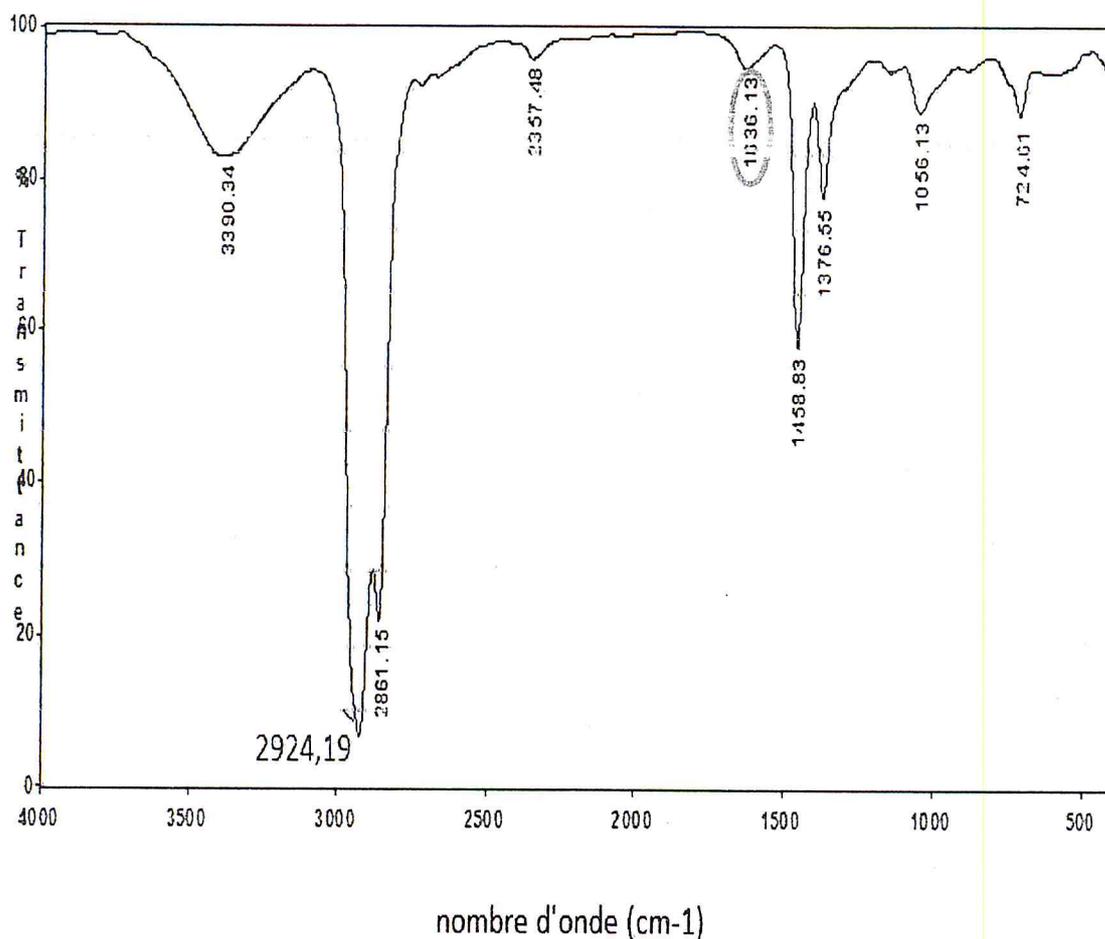
II-4- -Résulta d'oxydation de KMnO_4 par n-décanol :

Figure 13: Spectre FTIR de phase organique pour $c = 10^{-3} \text{ mol/l}$.

- **Représentation des résultats**

On observe une bande large intense à 3400 cm^{-1} due à la vibration d'élongation de la liaison O-H d'alcool. Les vibrations d'élongation asymétrique (CH_2) et symétrique (CH_2) du groupement méthylène apparaissent vers 2900 cm^{-1} faible intensité et 2800 cm^{-1} de forte intensité. Le bande ; 1636.313 cm^{-1} indique la vibration de déformation de C=O

La présence la bande 724.61 cm^{-1} qui indique la vibration de déformation des groupements amines. L'analyse IR met en évidence l'existence des groupements COO^- (bande à 1400 et 1300 cm^{-1}). La bande à 1056.13 cm^{-1} sont attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-N ou C-O de l'acide.

Le spectre FTIR montre également la bande de vibration à (2357.48 cm^{-1}) caractéristiques des liaisons C-O et C-O-C [47].

La présence des bandes 1400 et 1300 cm^{-1} qui caractérisent les groupements COO^- , confirme l'oxydation du n-décanol.

Conclusion

CONCLUSION

L'étude expérimentale montre que :

L'utilisation de l'ammonium quaternaire aide à transférer l'ion MnO_4^- de la phase aqueuse vers la phase organique.

□ Le temps d'agitation et la concentration ont un effet sur le phénomène d'extraction.

La mesure des taux d'extraction a montré que l'oxydation du solvant organique par le permanganate de potassium. Ce qui peut être dû au fait que le milieu de la réaction est hétérogène.

Les analyses en FTIR ont permis de montrer dans tous les cas l'existence de fonctions carboxyliques, issues de l'oxydation des fonctions aldéhyde, et des fonctions alcool. Nous pouvons conclure que la réaction d'oxydation provoque également l'apparition en quantité non négligeable de structures de type diol.

Références

References bibliographiques

- [1] D. Sanjeev Naik and L. K. Doraiswamy, *Journal March*, Vol. 44, No. 3(1998).
- [2] T. Hashimoto and K. Maruoka. Edited by Keiji Maruoka Copyright -WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-31842- (2008).
- [3] C.M.Starks, C. L. Liotta, and M. Halpem, *Chapmanand Hall*, New York (1994).
- [4] D. Landini, A.Maia, and F. Montanari, *J. Amer. Chem. Sot.* 100, 2796 (1978).
- [5] A. W. Herriot, and D. Picker, *J. Amer. Chem. Sot.* 97, 2345 (1975).
- [6] E. V.Dehmlow, and S. S. Dehmlow, *ed.Verlag Chemie*, Weinheim (1993).
- [7] C. M. Starks, and R. M. Owens, *J. Amer. Chem. Sot.*95, 3613 (1973).
- [8] D. Landini, A. Maia, and F. Montanari, *J. Chem.*26, 263 (1985).
- [9] G. A. Bram, and J. Sansoulet, *Israel J. Chem.* 26, 291 (1985).
- [10] J. E.Gordon, and R. E. Kutina, *J. Amer. Chem. Sot.*99, 3903 (1977).
- [11] R. Bar, J. Zerda, and Y. Sasson *J. Chem. Sot. Perkin Trans. 2*, 1875 (1984).
- [12] Y. Sasson, and H. A. Zahalka, *J. Chem. Sot, Chem. Commun.* 1347 (1983).
- [13]D. Landini, A. Maia, and F. Montanari, and F. Rolla, *Synthes*, 428 (1974).
- [14] D. Landini, A. Maia, and F. Montanari, *J. Chem. Sot, Chem. Comm.* 112 (1977).
- [15]A .Brandstorm, *Adv. Phys. Chem.*15, 267 (1977).
- [16]D. H. Hwu, C. Hwang, Y. P. Shih, M. Y. Yeh, and C. L. Chao, *Ind. Eng. Chem. Res*, 31, 177 (1992).
- [17]G. E. Totten, and N. A. Clinton, *J. Macromol. Sci. Rev. Makromol Chem.* C28, 293 (1988).
- [18]M. Makosza and M. Fedorynski. In *Handbook of Phase Transfer Catalysis*, Y. Sasson, R. Neumann (Eds.), *Chapman & Hall, London* (1995).
- [19]M .Makosza, *Pure.Appl. Chem.* 43, 439 (1975).
- [20]M.Makosza, and E. Bialecka, *Tetr. Lett*, 2, 1983 (1977).
- [21]M. Makosza and A. Jonczyk. *Org. Synth.* 55, 91 (1976).
- [22]E. V. Dehmlow, *Russ. Chem. Bull.* 44, 1998 (1995).
- [23]R.Stewart, K. B.Wiberg, *Ed.; Academic:New York, NY and London;*(1965).
- [24] R. Stewart, *Benjamin: New York, NY; Chapter 5;* (1964).
- [25] D.Arndt, *Open Court: La Salle, IL ;*(1981).
- [26] B. M.Trost, *Ed.; Pergamon: New York, NY; Vol. 7;* (1991).
- [27] J.Veprek-Siska, V.Ettel,A.Regner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1476; (1964).
- [28] C. F.Cullis, J. W. Ladbury,*J. Chem. Soc.*, 555; (1955).

- [29] K. A. Gardner; J. M. Mayer, *Science* 269, 1849 ;(1995).
- [30] P. K.Sen, Samaddar, P. R.Das, K. Transition Met. Chem30, 261 ; (2005)
- [31] K. B. Sharpless, R. F. Laner, O. Repic, A. Y.Teranishi, D. R. William, *J. Am.Chem. Soc.* 93, 3303 ;(1979).
- [32] D. J.Sam, H. F. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4024; (1972)
- [33] D. J.Sam, H. F. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*96, 2256; (1974)
- [34] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*89, 2495; (1967)
- [35] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem.Soc.* 92, 391; (1970)
- [36] D. G.Lee, V. S. Chang, *J. Org. Chem.* 43, 1532;(1978)
- [37] B.Dietrich, J. M. Lehn, *Tetrahedron Lett.*1225;(1973)
- [38] B. Viski, Z.Szeverenyi, L. I. Simandi, *J. Org. Chem.* 51, 1218;(1986)
- [39] W. P. Weber, J. P. Shepherd, *Tetrahedron Lett.* 4907;(1972)
- [40] C.A.Kozlowski, W. Walkowiak, *J. Science* 266 (1–2), 143–150. ;(2005)
- [41] B.Wionczyk, W., Apostoluk,. 78 (1–2), 116–128 ;(2005)
- [42] S. Mishra, V.Chakravorty, *Hydrometallurgy* 44 (3), 371–376 ;(1997).
- [43] B.Wassink, D. Dreisinger, J. Howard, *Hydrometallurgy* 57 (3), 235–252 ;(2000)
- [44] L.Karagiozov, C.Vasilev, *Hydrometallurgy* 4 (1), 51–55 ; (1979)
- [45] J.M. Coulson And J.F. Richardson. *Chemical Engineering* Vol.2, 3rd Edition, 585-602 Pergamon Press Oxford – New York – Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt ; (1977)
- [46] R.Treybal ,2nd Ed. New York: Mc Graw-Hill ;(1963)
- [47] M.Silverstien, G.C.Basler et T.C.Marill,boek et larcier,5éme ED .Paris ;(1998).

Liste des abréviations

- KMnO_4 : permanganate de potassium.
- PTC : Phase-transfère catalyse.
- FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
- UV : Spectroscopie d'absorption.
- Aliquat 336 : tri-octyl methylammonium chloride.
- Toluène : méthylbenzène ou phénylméthane.
- + Q : cation quaternaire.
- LLPTC : Phase-transfère catalyse liquide-liquide.
- GLPTC : Phase-transfère catalyse gaz-liquide.
- SLPTC : Phase-transfère catalyse solide-liquide.

Annexe

Partie expérimentale générale

Expression des résultats :

- La quantité de matières organiques est calculée et exprimée par convention en grammes ou milligrammes de KMnO_4 utilisés par litre d'eau.

$$C_{\text{KMnO}_4} = [(V'_{\text{KMnO}_4} + V''_{\text{KMnO}_4}) \times N_{\text{KMnO}_4} - (V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4})] \times 8$$

Où :

V' : volume de KMnO_4 initial (en ml) = 10 ml.

V'' : volume de KMnO_4 utilisé pour le dosage (en ml) = 3.5 ml. $N_{\text{KMnO}_4} = 0,1 \text{ N}$.

$V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 10 \text{ ml}$.

$N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,1 \text{ N}$.

Le volume d'eau à analyser = 50ml

Alors :

$$C_{\text{KMnO}_4} = [(10 + 3.5) \times 0,01 - (10 \times 0,01)] \times 8 C_{\text{KMnO}_4} = 0,28 \text{ mg de } \text{KMnO}_4 / \text{l}$$

$$C_{\text{KMnO}_4} = 0,28 \text{ mg de } \text{KMnO}_4 / \text{l}$$

- Techniques expérimentales

Les analyses telles que la spectrophotométrie d'absorption électronique UV-Visible et la spectroscopie infrarouge ont été faites au niveau de notre laboratoire de chimie-physique moléculaire et macromoléculaire.

1. Spectroscopie infrarouge

Les spectres de vibration dans l'infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR de la société MATTSON type GENISIS II, équipé d'un logiciel Winfirst, dans la gamme spectrale 4000-400 cm^{-1} . Les échantillons sont analysés sous forme de pastilles de KBr renfermant environ 1% de produit à une résolution de 1 cm^{-1} , le nombre de balayages étant pris égale à 40.

2. Spectrophotométrie d'absorption électronique uv-visible

Les spectres électroniques d'absorption ont été enregistrés en solution dans l'eau dans des cuves en quartz de trajet optique 1cm, dans la gamme spectrale de 400 à600 nm. L'appareil utilisé étant de marque SHIMATZU type 1201 contrôlé par un logiciel sous Windows.

Produits utilisés et traitement :

Cette partie contient l'information concernant l'origine et la pureté des produits chimique utilise dans cette étude.

Tous les produits utilisés dans ce travail sont de garde analytique de source Fluka , Panreac, et Sigma-Aldrich, ils sont été utilisées tels quels sans aucune purification.

Les réactifs : le principal réactif utilise également récapitulés dans le tableau suivant.

Les réactifs	Formule	provenance
Permanganate de potassium	KMnO_4	PA PANREAC
1-Décanol 99%	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$	ALFA AESAR

ANNEXE

Aliquat 336	$C_{25}H_{54}CLN$	-
-------------	-------------------	---

Les solvants : nous avons rassemble dans le tableau suivant les solvants utilisés durant ce travail.

Les solvants	Formule	provenance
Ethéré de pétrole	$C_4H_{10}O$	SIGMA-ALORICH
Kérosène	$C_{10}H_{22}$ à $C_{14}H_{30}$	FLUKA
Toluène	C_7H_8	PANREAC

Figure1: résultat de l'absorbances de $KMnO_4$ dilué.

<i>Concentration (mol/l)</i>	<i>Absorbances (nm)</i>
0,001	0,447
0,002	0,895
0,003	1,342
0,004	1,790

tableau 2 : résultat de l'isotherme d'extraction la concentration de l'extractant varie de 0,001 à 0,004mol/l.

<i>Concentration De $KMnO_4$ (ml)</i>	<i>Absorbances (nanomètre)</i>		
	<i>Kérosène</i>	<i>Toluène</i>	<i>Éthéré de pétrole</i>

ANNEXE

0,001	0,444	0,443	0,443
0,002	0,888	0,887	0,887
0,003	1,332	1,330	1,132
0,004	1,772	1,772	1,770

Tableau3: résultat de la cinétique l'extraction de KMnO_4 :

<i>Temps (min)</i>	<i>Absorbances (nanomètre)</i>		
	<i>Kérosène</i>	<i>Toluène</i>	<i>Éthéré de pétrole</i>
5	0,099	0,444	0,443
15	0,098	0,439	0,441
30	0,092	0,434	0,440
60	0,010	0,431	0,039

ANNEXE

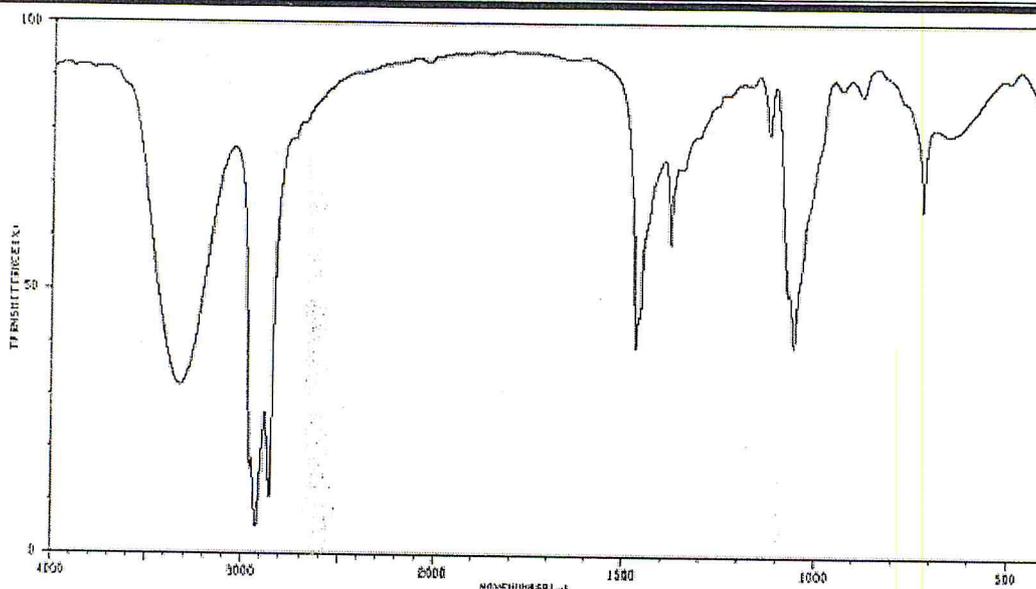


Figure 3 : Spectre FTIR de n-décanol.

FTIR: $\nu_{\text{O-H}} = 3324 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 2956\text{-}2925\text{-}2864 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-H}} = 1467 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-O}} = 1378 \text{ cm}^{-1}$;
 $\nu_{\text{C-O}} = 1122 \text{ cm}^{-1}$

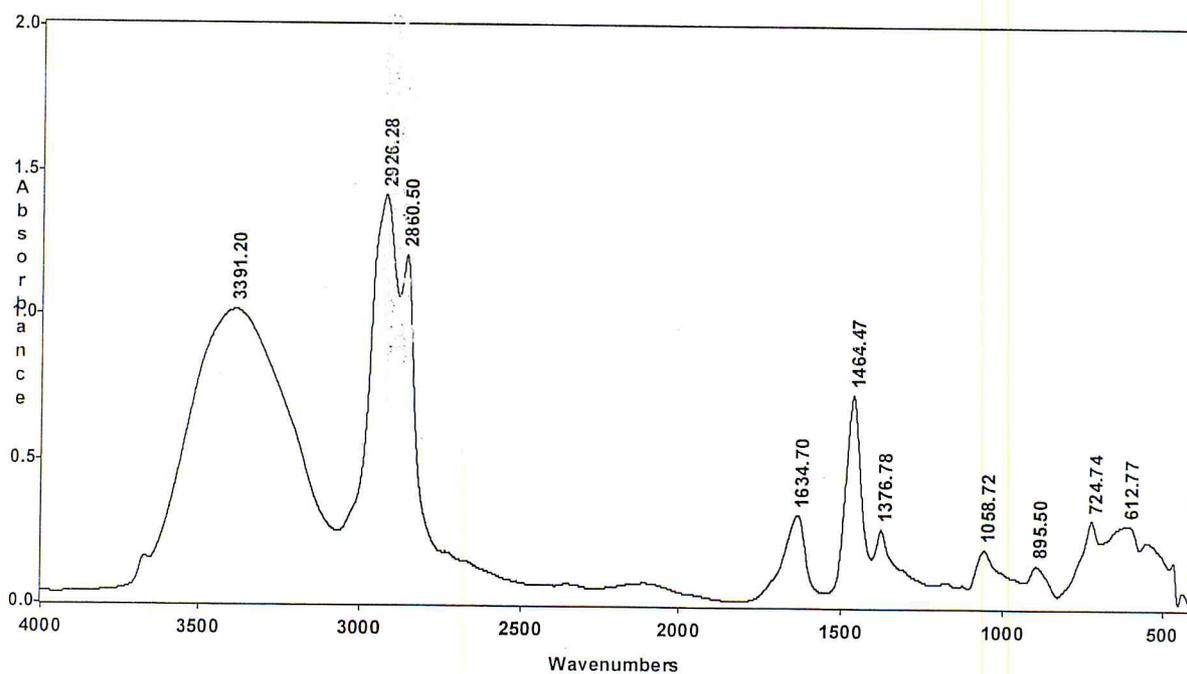


Figure 4 : Spectre FTIR d'aliquat 336.

FTIR : $\nu_{\text{O-H}} = 3391 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 2926\text{-}2860 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=C}} = 1634 \text{ cm}^{-1}$; $\delta_{\text{N-H}} = 724 \text{ cm}^{-1}$

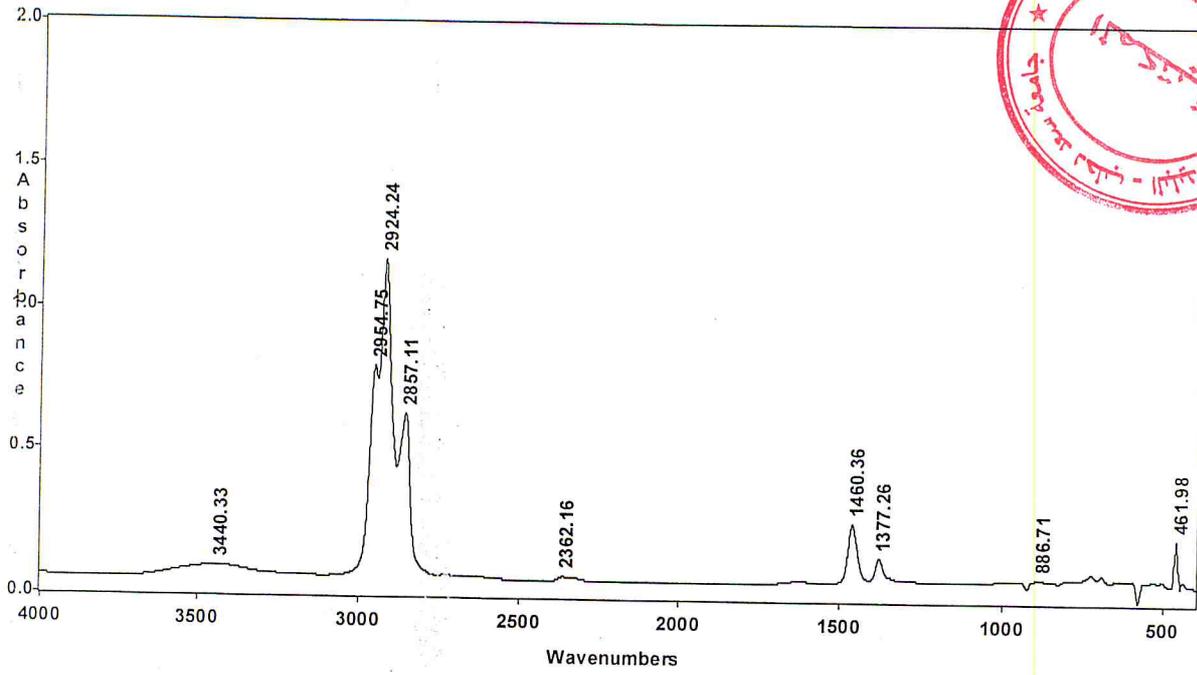
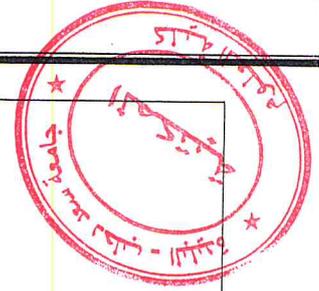


Figure 5: Spectre FTIR de kérosène.

FTIR : $\nu_{O-H} = 3440 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{CH_2, CH_3} = 2954-2857 \text{ cm}^{-1}$;

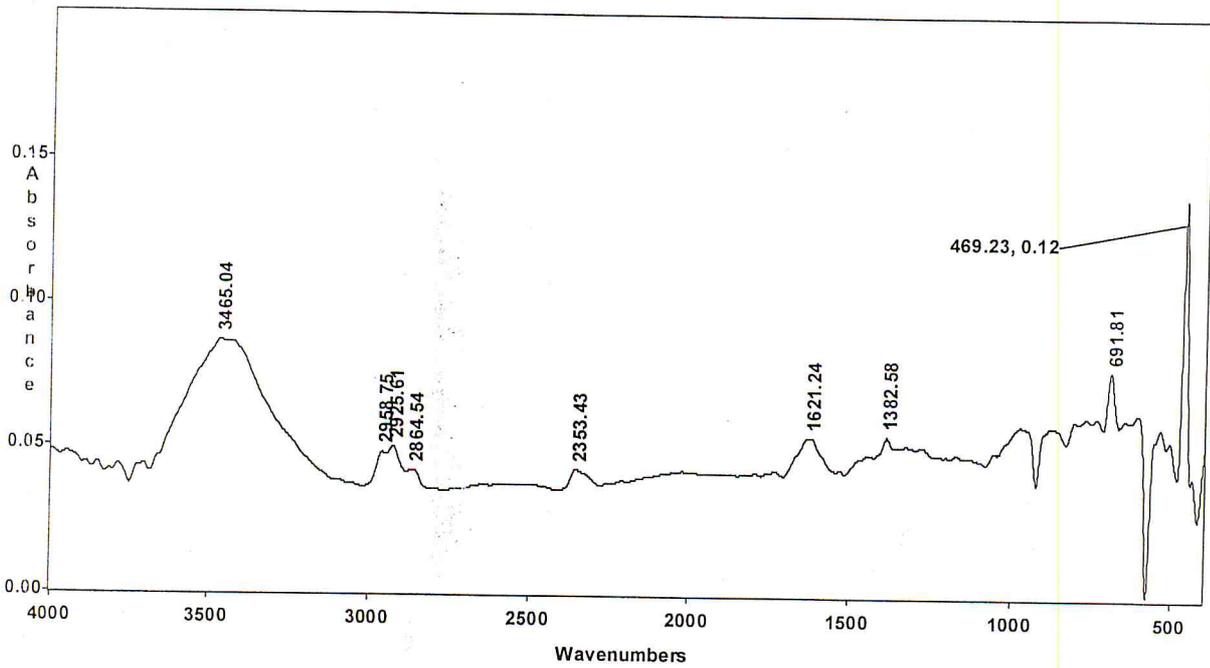


Figure 6: Spectre FTIR d'éthéré de pétrole.

FTIR: $\nu_{O-H} = 3455 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{CH_2, CH_3} = 2958-2864 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1621 \text{ cm}^{-1}$; $\delta_{N-H} = 691 \text{ cm}^{-1}$