

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique

جامعة غرداية

**Faculté des Sciences et de
la technologie**

**Département des Sciences et
de la technologie**



كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم العلوم و التكنولوجيا

**Université de
Ghardaïa**

**Mémoire de l'obtention du diplôme de
Master académique en génie des procédés
Spécialité : génie chimie**

THEME

**Synthese de Triphénylphosphonium Bromide
(Methoxycarbonylmethyl) et leur oxyde**

Présenté par

Imane DERBALI.

Devant le jury composé de :

- | | | | |
|--------------------------|------------|---------------|-----------|
| • Mr. Fouzi BEN BRAHIM | M.C.B | univ.Ghardaia | Président |
| • Mr. Lakhdar Sekhri | Professeur | univ.Ouargla | Examineur |
| • Mr. Abd Hakim LAKHDARI | M.A.A | univ.Ghardaia | Examineur |
| • Mr. Salah AGOUNE | M.A.A | univ.Ghardaia | Examineur |
| • Mlle. Amel GUERDOUH | M.C.B | univ.Ouargla | Inviter |
| • Mr. Khaled MANSOURI | M.C.B | univ.Ghardaia | Encadreur |

Année universitaire : 2017/2018

Remerciement

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

J'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse,

Mr : Dr. **Khaled MANSOURI** pour l'aide compétente qu'elle m'a apportée, pour sa patience et son encouragement. Son œil critique m'a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections.

Je veux vraiment le remercier car j'ai eu beaucoup de chance d'avoir comme directeur de thèse.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs remarques et propositions.

Je veux remercier aussi Mr : Dr. **Abdelkader HADJ SAEID**,

Mr : Pr. **Lakhder SAKHRI**, Mr. **Ahmed TABCHOUCHE** et Mlle : Dr. **Amel GUERDOUH** pour leur disponibilité, Je suis reconnaissante pour le temps qu'il m'ont consacré tout le long de l'expérience enrichissante sachant répondre à mes questions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

À MES CHERS PARENTS Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive

Résumé :

Au cours du présent travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux composés de types sels phosphonium. Ces derniers sont obtenus essentiellement à partir de triphényl phosphine respectivement.

Trois composés ont été synthétisés, 1,2-Methoxy diphenyle phosphine oxide (**DPPO**) **98%**, méthyle triphenylphosphine bromide (**TPPBr**) **97%** et leur oxide (**TPPBrO**) **96%**.

Globalement, les trois composés ont présenté d'après des plusieurs procédées pour assurer le développement des réactions transfert ainsi que la séparation des constituants du mélange comme la distillation, l'extraction liquide liquide, filtration, cristallisation et recristallisation.

Ces composés synthétisés sont identifiés et caractérisés au moyen des méthodes physicochimiques habituelles comme point de fusion, CCM, l'ultraviolet et l'infrarouge. Lors de la mise en œuvre de ces techniques d'analyse, nous avons pu mettre en évidence les structures des composés synthétisés, tout en appréciant leur pureté.

Les mots clés : sel phosphonium, triphénylphosphonium, opérations unitaires, cristallisation, l'ultraviolet, l'infrarouge.

ABSTRACT

During the present work, we are interested in the synthesis of new compounds of phosphonium salt types. These are essentially obtained from triphenyl Phosphine respectively.

Three compounds were synthesized, 1, 2-methoxy diphenyl Phosphine oxide (**DPPO**) **98%**, methyl triphenylphosphine bromide (**TPPBr**) **97%** and their oxide (**TPPBrO**) **96%**.

Overall, the three compounds have been shown according to several processes to ensure the development of the transfer reactions as well as the separation of the constituents of the mixture such as distillation, liquid liquid extraction, filtration, crystallization and recrystallization.

These synthesized compounds are identified and characterized using the usual physicochemical methods such as melting point, TLC, ultraviolet and infrared. During the implementation of these analysis techniques, we were able to highlight the structures of the synthesized compounds, while appreciating their purity.

Key words: phosphonium salt, triphénylphosphonium, unit operations, crystallization, ultraviolet, infrared.

الملخص:

خلال العمل الحالي ، نحن مهتمون بتوليف المركبات الجديدة لأنواع ملح الفوسفونيوم. يتم الحصول على هذه أساسا من ثلاثي فينيل الفوسفين.

تم توليفها ثلاث مركبات، 1،2-ميثوكسي أكسيد ثنائي الفوسفين 98% (DPPO) بروميد الميثيل ثلاثي فينيل الفوسفين 97% (TPPBr) واكسيده .

وعموما، كل المركبات الثلاث عرضت لعدة عمليات لضمان تطوير تفاعلات نقل وفصل مكونات الخليط مثل التقطير، استخلاص سائل من سائل، الترشيح، بلورة والتبلور

يتم تحديد هذه المركبات وتمييزها باستخدام الطرق الفيزيائية الكيميائية المعتادة مثل نقطة الانصهار، كروماتوغرافيا طبقة رقيقة، الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء.

أثناء تنفيذ هذه تقنيات التحليل تمكننا من تسليط الضوء على هياكل هذه المركبات المركبة مع تقدير نقاوتها.

الكلمات المفتاحية: ملح الفوسفونيوم ، ثلاثي فينيل الفوسفونيوم ، عمليات الوحدة ، التبلور ، الأشعة فوق البنفسجية ، الأشعة تحت الحمراء.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I.....	3
Synthèse bibliographique	3
I.1.Introduction :.....	4
I.2. sels phosphonium:.....	5
I.2.1.Halogénures de phosphonium :.....	6
I.3. Triphénylphosphine :	6
I.3.1.Préparation de triphénylphosphine:	8
I.3.2.Principales réactions organiques :.....	8
I.3.3.Réactions avec les composés inorganiques et les organométalliques :.....	10
I.3.4.Utilisation en chimie organophosphorique :	10
I.4. Methoxy méthylène triphénylphosphine :	11
I.4.1. (Methoxymethyl) triphénylphosphonium chloride (97%):	13
I.4.2. (Methoxycarbonylmethyl) triphénylphosphonium bromide (98%):.....	14
I.5.conclusion 1 :	15
Chapitre II	16
Opérations unitaires.....	16
II.1. Introduction:	17
II.2. Extraction liquide-liquide	18
II.2.1.Introduction :	18
II.2.2. Principe de l'extraction liquide-liquide :	19
II.2.3.Types d'extraction liquide-liquide:	19
II.2.4. Diluants et leur rôle :	20
II.2.5.Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide :	21
II.3. Distillation :	22
II.3.1.Principe de distillation:	23
II.4. Filtration :	25
II.4.2.Méthodes de filtration :.....	26
II.4.3. Ultrafiltration :	28
II.5. Cristallisation :.....	28
Définition :	28
II.5.1.Principe :.....	28
II.5.2.Les objectifs de la cristallisation :	29
II.5.3.Les modes de cristallisation :.....	29
II.5.4.Avantages et les désavantages de la cristallisation :.....	30
II.6. Recristallisation:	30

II.6.1.Introduction:	30
II.6.2.Principe de Recristallisation avec un seul solvant :.....	31
II.6.3.Choix du solvant :.....	32
II.6.4.Conduite de la manipulation en pratique :.....	35
II.7.Conclusion 2:.....	36
Chapitre III	37
Matériel et méthodes	37
III.1 Partie synthèse :.....	39
III.2. Différentes techniques utilisées :.....	39
III.2.1. Point de fusion :.....	39
III.2.2. Chromatographie Sur Couche Mince (CCM) :	41
III.2.3 .Ultraviolet - Visible (UV/Vis) :	42
III.2.4. Spectrométrie infrarouge :.....	46
Chapter IV: Resultas et dissection	50
VI.1 synthèse des sels phosphonium :.....	51
VI.1.1 synthèse de méthyle triphenyl phosphonium chloride :.....	51
VI.2. synthèse d'oxydation méthyle triphenyl phosphonium chloride :	52
Pour faire cette oxydation il existe un très grand nombre d'agents d'oxydation d'après les réactions faisant intervenir le départ d'atomes d'hydrogène d'alcool primaire comme indiqué dans la figure suivante :..	
VI.2.1. Propriétés physiques de DPPPO :	52
VI.3.2. caractérisations spectrales et identification des structures :.....	53
VI.3.synthèse de méthyle triphenyl phosphonium bromide :.....	55
VI.3.1. Propriétés physiques de TPPBr :.....	56
VI.3.2. caractérisations spectrales et identification des structures :.....	56
VI.4. synthèse d'oxydation méthyle triphenyl phosphonium bromide :.....	58
VI.4.1. Propriétés physiques de TPPBrO:.....	59
VI.5.Les Matériaux utilisés:	61
Conclusion général :.....	62

Liste des figures

Figure. 1: Structure chimique détaillé de phosphonium [2].	4
Figure. 2: Halogénure de phosphonium a partir de triphénylphosphine et halogénure d'alkyle (Où Ph désigne un groupe phényle et X un atome d'halogène).	5
Figure. 3: Synthés d` acétate de phosphonium a partir de alcool benzylique (Où Ac désigne le groupe acétyle, le groupe ester est hydrolysé en phénol) [4].	6
Figure. 4: Structure chimique de Triphénylphosphine [8].	7
Figure. 5: Réaction d` addition O ₂ sur triphénylphosphine.	8
Figure. 6: Préparation de sel de phosphonium [7].	9
Figure.7: Formules semi-développées de la préparation d'ylure de phosphore à partir de sel de phosphonium+base.	9
Figure. 8: Réaction de Wittig [9].	9
Figure. 9: Structure de méthoxyméthylènetriphénylphosphine.	11
Figure. 10: Formation de méthoxyméthylènetriphénylphosphine (1a4) et réaction d` homologation d` un aldéhyde.	12
Figure.11: Homologation de tigogénone.	12
Figure.12: Structure de (Methoxymetheyl) triphénylphosphonium chloride (97%).	13
Figure.13: Photo de flacon de (Methoxymetheyl) triphénylphosphonium chloride (97%) [ID, 2018].	13
Figure 14: Structure de (Methoxycarbonylmethyl) triphénylphosphonium bromide (98%).	14
Figure.15: Photo de flacon de (Methoxycarbonylmethyl) triphénylphosphonium bromide (98%) [ID, 2018].	14
Figure 16: Les étapes d` extraction liquide liquide.	18
Figure 17: Différents types d` ampoule à décanter.	20
Figure 18: Distillation simple sans la colonne à fractionner, souvent utilisée par les chimistes.	22
Figure 19: La filtration simple par gravité.	26
Figure 20: Filtration sous vide [33].	27
Figure 21: Organigramme général de la procédure expérimentale des sels phosphonium.	38
Figure 22: Appareil à point de fusion, Digital, SMP10.	40
Figure 23: Plaque CCM.	42
Figure 24 : Spectre visible.	43
Figure 25: Types des énergies des transitions.	44
Figure 26: Spectrométrie infrarouge (IR).	46
Figure 27: Trois régions avec les longueurs d` onde de domaine infrarouge.	47
Figure 28: Zones de domaine infrarouge.	47
Figure 29 : Mode de vibration d` élancement.	48
Figure 30: Réaction de la synthèse de méthyle triphenyl phosphonium.	51
Figure 31: Réaction d` oxydation de la synthèse de méthyle triphenyl phosphonium chloride.	52
Figure 32: Réaction d` oxydation de la synthèse de méthyle triphenyl phosphonium chloride.	52
Figure 33: Spectre infrarouge de diphenylphosphonium oxide.	54
Figure 34: Spectre UV-vis de diphenylphosphonium oxide.	55
Figure 35: Réaction de la synthèse de méthyle triphenyl phosphonium Bromide.	55
Figure 36: Spectre infrarouge de triphénylphosphonium bromide.	57
Figure 37: Spectre UV-vis de triphénylphosphonium bromide.	58
Figure 38: Réaction de la synthèse d` oxydation de méthyle triphenyl phosphonium Bromide.	58
Figure 39: Spectre infrarouge de l` oxydation de triphénylphosphonium bromide.	60
Figure 40: Spectre UV-vis d` oxydation de triphénylphosphonium bromide.	61

Liste des tableaux

Tableau 1: Structure chimique et caractéristiques de certains solvants [40].	34
--	----

Tableau 2: Propriétés physiques et chimiques de TPPBr.....	52
Tableau 3: Propriétés physiques et chimiques de TPPBr.....	56
Tableau 4: Propriétés physiques et chimiques de TPPBrO.....	59
Tableau 5: Caractéristiques des composés utilisés dans la préparation.....	61

Liste des abréviations :

MeOH	: méthanol
EtOH	: éthanol
NaOH	: hydroxyde de sodium
CCM	: Chromatographie sur couche mince
UV/VIS	: L'ultraviolet - visible
IR	: Infrarouge
RMN	: Résonance magnétique nucléaire
THF	: Tétrahydrofurane
PPh₃	: triphénylphosphine ou triphénylphosphane
DPPO	: diphényle phosphine oxide
TPPBr	: méthyle triphenylphosphine bromide
TPPBrO	: méthyle triphenylphosphine bromide oxide
TPPCL	: méthyle triphenylphosphine chloride



INTRODUCTION

GENERALE

Les sels phosphonium constituent une classe importante de composés qui ont reçu beaucoup d'intérêts ces dernières années, à cause de leurs effet inhibiteur contre la corrosion, pour ce raison nous nous somme intéressés dans notre travail à un sel phosphonium et deux oxydes phosphines.

Le travail se structure en deux parties. La première partie est constituée de trois chapitres, où le premier chapitre comprend une synthèse bibliographique, quelque propriétés physiques et chimiques, la diversité des méthodes de synthèse des sels phosphonium, et la préparation de leur oxydations. Le deuxième chapitre consiste à présenter les opérations unitaires utilisées dans notre travail, leur applications et de déterminer le principe fondamental de toute opération unitaire à savoir la préparation pour assurer le développement des réactions. Le troisième chapitre, est consacré à la description des techniques et protocoles expérimentaux mis en œuvre pour réaliser ce travail.

La deuxième partie est consacrée pour présenter les résultats obtenus de la synthèse, de la caractérisation spectrale et l'identification des structures de nos composés.



Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1.Introduction :

Le cation **phosponium** (plus rarement **phosphinium**) est un cation polyatomique de formule PH_4^+ , mais le terme désigne également ses dérivés substitués PR_4^+ [1].

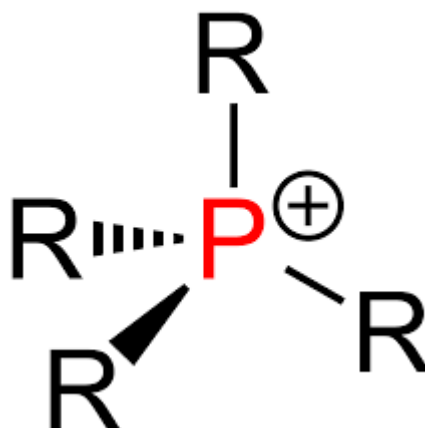
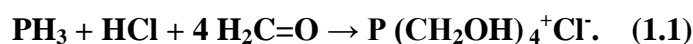


Figure. 1: Structure chimique détaillé de phosphonium [2].

Les sels du composé parent de phosphonium sont peu courants, mais cet ion est un intermédiaire dans la préparation industrielle du chlorure de tétrakis (hydroxyméthyl) phosphonium, un composé important :



Les sels de phosphonium organiques sont des réactifs communs en laboratoire. Ceux avec une liaison P-H sont produits par protonation des phosphines :



Beaucoup de cations de phosphonium organiques quaternaires (P^+R_4) sont produits par alkylation des organophosphines. Par exemple, la réaction entre la triphénylphosphine et l'iodométhane donne l'iodure de méthyltriphenylphosphonium, un précurseur d'ylure de phosphore :



Le cation tétraphénylphosphonium (PPh_4^+) est un agent de précipitation utile, analogue aux sels d'ammonium quaternaire utilisés comme catalyseurs de transfert de phase.

I.2. sels phosphonium:

Un sel de **phosphonium** est un sel contenant l'ion phosphonium (PR_4^+), comme l'iodure de phosphonium (PR_4^+I^-). Plus couramment, le terme fait référence à un dérivé organique quaternaire tel que le chlorure de tétraphénylphosphonium $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+\text{Cl}^-$, ou l'iodure de tétraméthylphosphonium $([\text{P}(\text{CH}_3)_4]^+\text{I}^-)$.

Les sels d'alkyltriphénylphosphonium sont très utilisés pour préparer les ylures de phosphore (« réactifs de Wittig ») utilisés dans la réaction de Wittig. De tels sels peuvent être produits par réactions entre la triphénylphosphine et un halogénure d'alkyle :

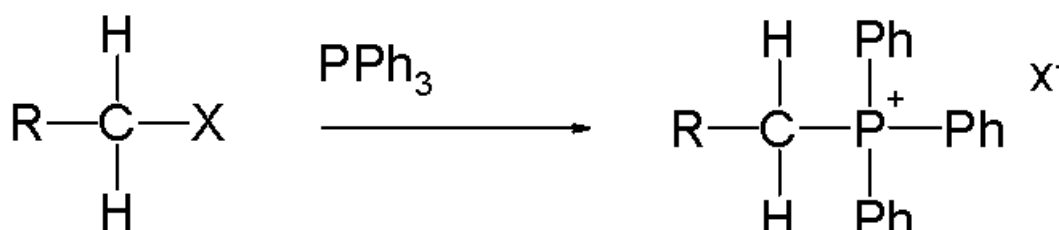


Figure. 2: Halogénure de phosphonium a partir de triphénylphosphine et halogénure d'alkyle (Où Ph désigne un groupe phényle et X un atome d'halogène).

Cette réaction fonctionne bien si le groupe alkyle est un groupe méthyle ou un alkyle primaire sans entrave, mais a en général un faible rendement avec un halogénure d'alkyle secondaire, les groupes tertiaires ne pouvant pas former d'ylure.

Les sels de phosphonium sont en général stables, et peuvent souvent être purifiés par recristallisation dans l'éthanol.

Pour former l'ylure, le sel de phosphonium est mis en suspension dans un solvant tel que l'éther di éthylique ou le THF ou l'on ajoute une base forte telle que le phényllithium ou le *n*-butyllithium.

L'étude a montré qu'en partant d'un dérivé de l'alcool benzylique pour la synthèse d'un acétate de phosphonium, l'arène pouvant porter des groupes activant, [3]:

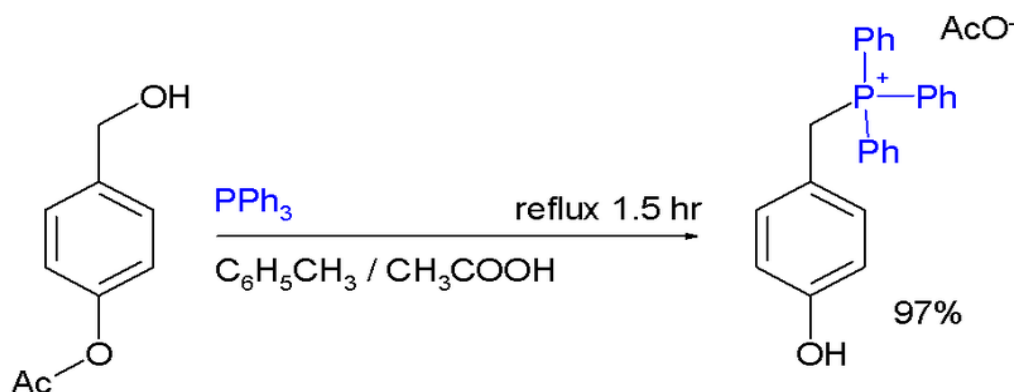


Figure. 3: Synthés d` acétate de phosphonium a partir de alcool benzylique (Où Ac désigne le groupe acétyle, le groupe ester est hydrolysé en phénol) [4].

Le groupe acétate de phosphonium n'a pas d'impact sur la réaction de Wittig qui suit (**Figure.8**).

I.2.1.Halogénures de phosphonium :

Les phosphines (R₃P) peuvent réagir avec des dihalogènes (X₂) pour former des halogénures de phosphonium (R₃PX₂). Le composé Ph₃PBr₂ issu de la réaction entre la triphénylphosphine et le dibrome est appelé bromure debromotriphényl phosphonium ou dibromotriphénylphosphorane (à présent défini comme « phosphorane ») ou simplement dibromure de triphénylphosphine. Le dibromure et le dichlorure sont disponibles dans le commerce comme réactifs pour halogénéation, comme l'halogénéation des alcools et des phénols [5].

Le dichlorure de triphénylphosphine, Ph₃PCl₂, a été rapporté comme composé ionique (PPh₃Cl)⁺Cl⁻ dans les solutions polaires et comme espèce moléculaire avec une géométrie trigonale bipyramidale dans les solutions apolaires et à l'état solide [6].

I.3. Triphénylphosphine :

Définition :

La triphénylphosphine ou triphénylphosphane (IUPAC), est un composé organophosphoré de formule P(C₆H₅)₃ - parfois abrégé en PPh₃ ou Ph₃P. Il est largement utilisé dans la synthèse de composés organiques et d'organométalliques. C'est un composé relativement stable qui existe sous la forme d'un solide cristallin à température ambiante et qui se dissout dans les solvants non-polaires comme le benzène [7].

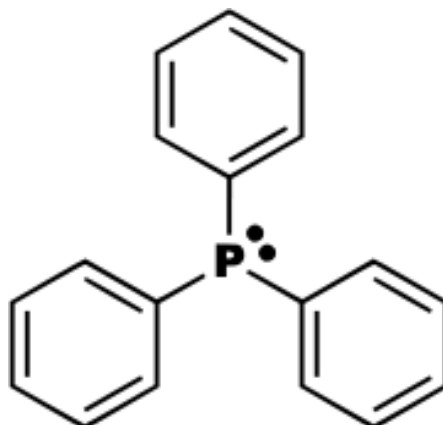


Figure. 4: Structure chimique de Triphénylphosphine [8].

Triphenylphosphine propriété physique et chimique :

Point de fusion	79-81 °C (lit.)
point d'ébullition	377 °C (lit.)
Densité	1.132
densité de vapeur	9 (vs air)
la pression de vapeur	5 mm Hg (20 °C)
Fp	181 °C
Solubilité	L'eau: soluble 0.00017 g/L at 22°C
Forme	Cristaux, poudre cristalline ou flocons
couleur	Blanc
Solubilité de l'eau	Insoluble
Merck	14,9743
BRN	610776
	Stable. Incompatible avec les

Stabilité:	agents oxydants, les acides.
Formule brute	$C_{18}H_{15}P$ [Isomères]
Masse molaire	$262,2855 \pm 0,0155$ g/mol C 82,43 %, H 5,76 %, P 11,81 %
EPA Substance Registré System	Phosphine, triphenyl-(603-35-0)

I.3.1.Préparation de triphénylphosphine:

Même si elle n'est pas chère, la triphénylphosphine peut être préparée en laboratoire par traitement du trichlorure de phosphore avec le bromure de phényl magnésium ou le phényllithium. La synthèse industrielle met en jeu la réaction de Friedel-Crafts entre le trichlorure de phosphore et le benzène. La triphénylphosphine peut être recristallisée soit dans l'éthanol chaud soit dans l'isopropanol chaud. Cette purification est parfois conseillée pour enlever l'oxyde de triphénylphosphine, de formule $OP(C_6H_5)_3$, qui s'est formé par oxydation lente par l'air.

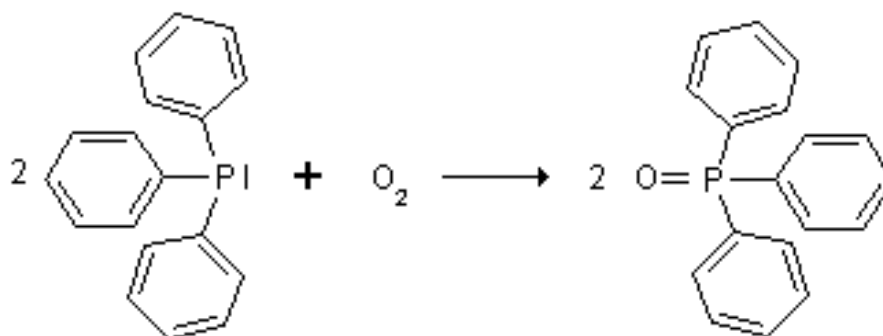


Figure. 5: Réaction d'addition O_2 sur triphénylphosphine.

I.3.2.Principales réactions organiques :

$P(C_6H_5)_3$ est largement utilisé en synthèse organique. La réaction du $P(C_6H_5)_3$ sur les halogénoalcane conduit à des sels phosphoriques appelés aussi sels de phosphonium.



Figure. 6: Préparation de sel de phosphonium [7].

Ces sels réagissent avec des bases fortes (type organométalliques par exemple les organolithiens, ions amidures -NH_2^- ou hydrure H^- , des bases moins fortes pouvant être utilisés dans certain cas) pour former des ylures de phosphore, appelés aussi phosphoranes.

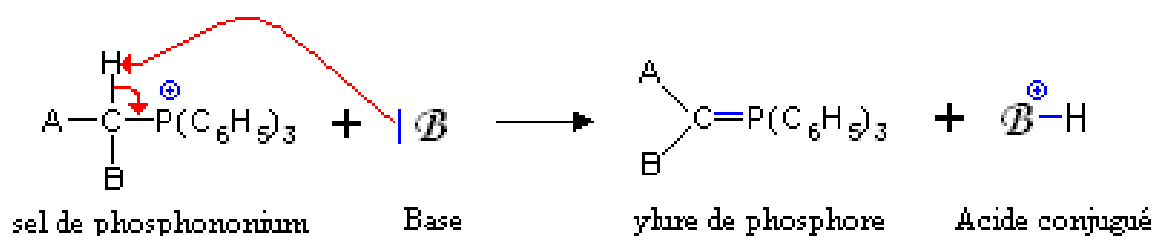


Figure.7: Formules semi-développées de la préparation d'ylure de phosphore à partir de sel de phosphonium+base.

Ces molécules sont utilisées en particulier dans la Réaction de Wittig, elles réagissent avec des composés carbonylés, aldéhydes ou cétones, pour former des dérivés éthyléniques, voire des alcènes.

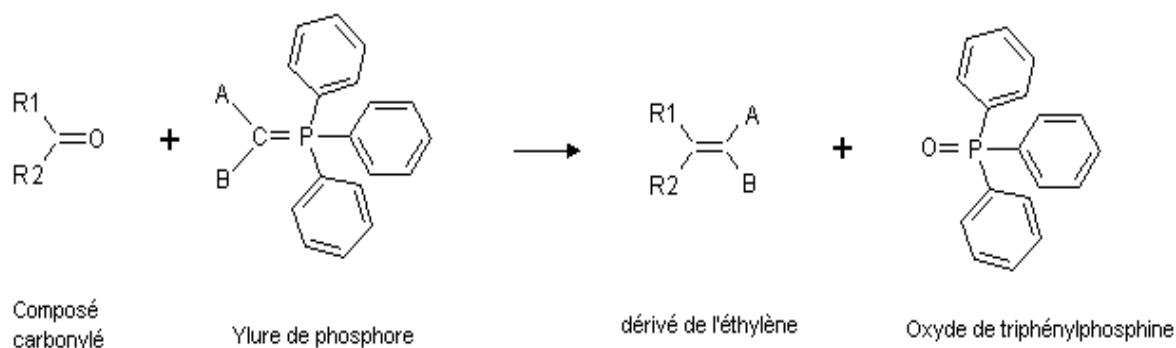


Figure. 8: Réaction de Wittig [9].

La réaction de $P(C_6H_5)_3$ sur le dichlore donne $Cl_2P(C_6H_5)_3$, créée in situ pour transformer les alcools en dérivés chlorés, formant par la même occasion HCl et un oxyde de triphénylphosphine $O=P(C_6H_5)_3$ [7].

I.3.3. Réactions avec les composés inorganiques et les organométalliques :

La triphénylphosphine est souvent utilisée comme ligand d'un cation métallique pour former un complexe de coordination. Elle se lie à la plupart des métaux de transition, en particulier aux métaux du milieu et de la fin du bloc *d* comme le palladium, le platine, le ruthénium, le nickel et l'osmium. Exemple : le Tetrakis (triphénylphosphine) de palladium(0). Les triphénylaminés correspondants ont une faible affinité pour les métaux de transition. Cette différence s'explique par la plus petite taille de l'atome d'azote, ce qui entraîne un plus grand gêne stérique limitant l'approche du ligand vers le centre métallique.

Les composés de type métal- $P(C_6H_5)_3$ sont caractérisés par spectroscopie RMN du ^{31}P . Le PPh_3 a un signal entre -5 et -6 ppm.

La triphénylphosphine capte le soufre à partir de nombreux composés sulfurés, y compris du soufre élémentaire. Le produit phosphoré est $SP(C_6H_5)_3$. Cette réaction peut être utilisée pour analyser les taux de soufre [10].

I.3.4. Utilisation en chimie organophosphorique :

La triphénylphosphine est couramment employée comme précurseur pour d'autres organophosphines. Du lithium dans du THF et du sodium (Na) ou potassium (K) dans de l'ammoniac NH_3 réagissent pour donner $(C_6H_5)_2PM$ ($M = Li, Na, K$). Un des défauts de ces réactions est de générer autant de phényllithium (ou sodium, ou potassium) C_6H_5M , mais ces espèces peuvent être sélectivement converties en benzène par utilisation attentive d'acide. Le traitement du diphénylphosphure de métal alcalin par un agent d'alkylation RX donne $PRC_6H_5)_2$.

Cette méthode peut être utilisée pour préparer des ligands comme $PMe(C_6H_5)_2$ (méthyldiphénylphosphine). La réaction avec les dihalogénoalcanes correspondante donne des bis (diphénylphosphino) alcanes. Par exemple, le dibromure d'éthylène et Ph_2PM réagissent pour donner $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$, appelé 1,2-bis (diphénylphosphino) éthane ou dppe. L'addition d'acide, même faibles comme le chlorure d'ammonium, convertit $(C_6H_5)_2PM$ en $(C_6H_5)_2PH$, ou diphénylphosphine. La sulfonation de $P(C_6H_5)_3$ donne la tris (3-sulfophényl)

phosphine, $P(C_6H_4-3-SO_3^-)_3$. Cette phosphine anionique est habituellement isolée comme sel de trisodium et est connu comme **TPPTS**. Contrairement à $P(C_6H_5)_3$, TPPTS est soluble dans l'eau, comme ses dérivés métalliques. Les complexes TPPTS de rhodium sont utilisés dans certaines réactions industrielles d'hydroformylation en raison d'un catalyseur hydrosoluble séparable des composés organiques [10].

I.4. Méthoxy méthylène triphénylphosphine :

La méthoxyméthylènetriphénylphosphine est un réactif de Wittig utilisé comme réactif dans pour l'homologation des aldéhydes et cétones en aldéhydes allongés, un réaction organique rapportée pour la première fois en 1958[11].

Ce réactif est assez instable, même à des températures douces et dans l'eau. Il doit ainsi être généré in situ, prenant une couleur rouge sang caractéristique des ylures déstabilisés.

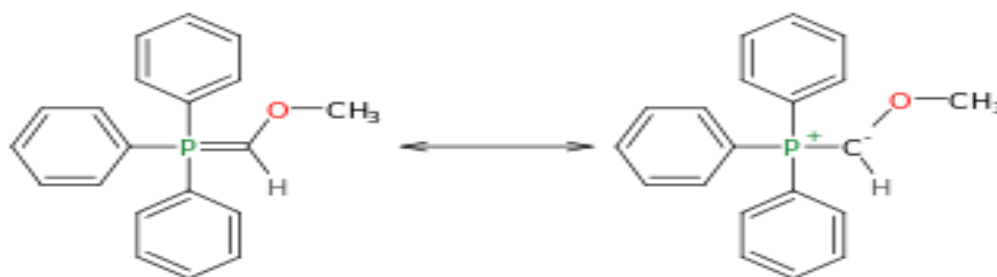


Figure. 9: Structure de méthoxyméthylènetriphénylphosphine.

La méthoxyméthylènetriphénylphosphine peut être préparée par une série de deux réactions :

- réaction entre la triphénylphosphine (1) et le méthoxychlorométhyle (2) dans l'éther diéthylique, formant un sel de phosphonium (3). Ce dernier peut également être préparé à partir dans la triphénylphosphine, du méthylal et du chlorure d'acétyle, une réaction qui évite d'utiliser un éther de chloroalkyle coûteux et cancérigène, et qui est spécialement utile dans la production à grande échelle.

Déprotonation du sel par le phényllithium en phosphore, la méthoxyméthylènetriphényl phosphine(4).

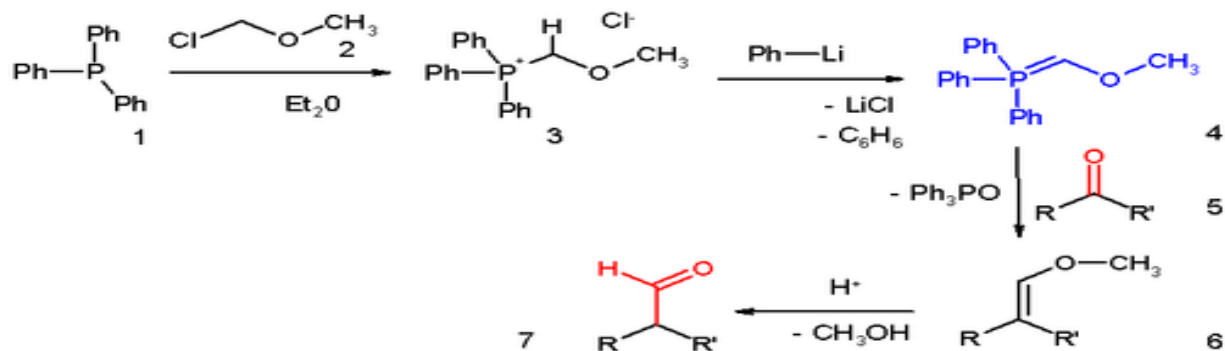


Figure. 10: Formation de méthoxyméthylènetriphénylphosphine (1a4) et réaction d'homologation d'un aldéhyde.

Elle peut ensuite réagir avec une cétone ou un aldéhyde (5) par une réaction de Wittig en éther d'énol (6), qui peut ensuite être converti en aldéhyde (7) par réaction avec un acide.

Cette réaction a notamment été appliquée à une stéroïde, la tigogénone (schéma ci-dessous), dans la synthèse total du Taxol de Wender et dans la synthèse totale de la quinine de Stork.

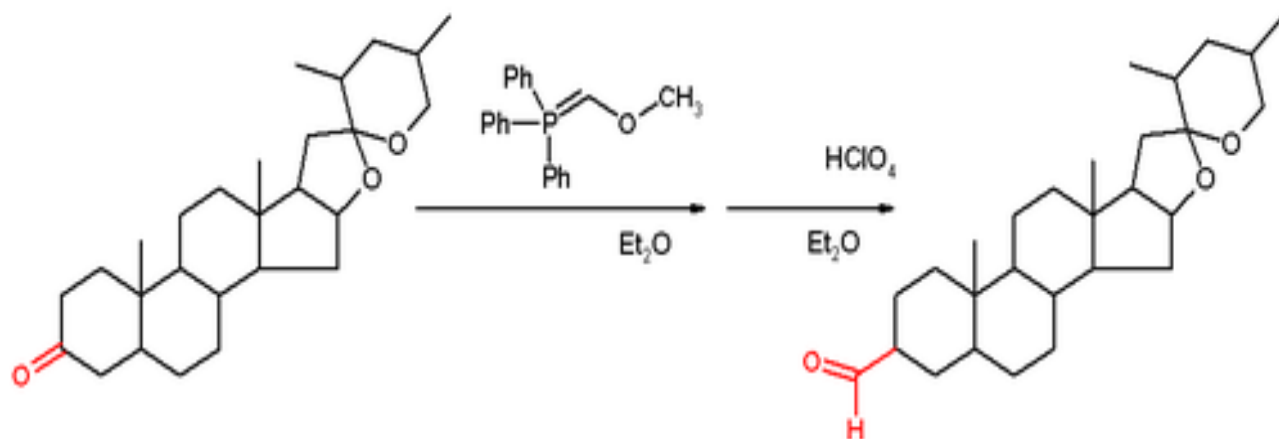


Figure.11: Homologation de tigogénone.

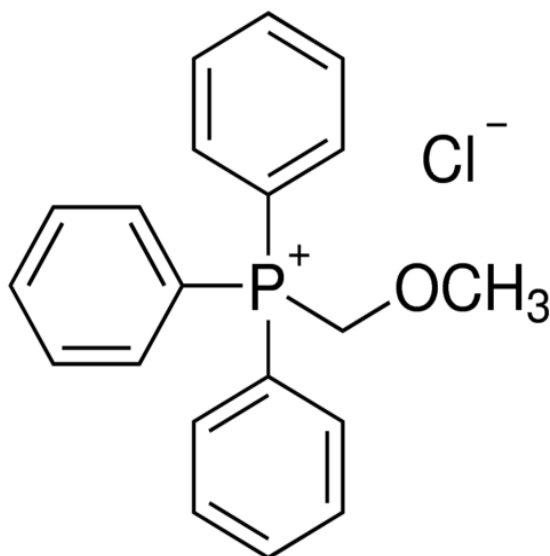
I.4.1. (Methoxymethyl) triphénylphosphonium chloride (97%):

Figure.12: Structure de (Methoxymethyl) triphénylphosphonium chloride (97%).

- Formule lineaire: $(C_6H_5)_3P(Cl)CH_2OCH_3$.
- Masse moléculaire : **342.80 g/ mol.**
- Assay : **97%**.
- MP : **185-195 °C (dec.) (lit.) [12].**



Figure.13: Photo de flacon de (Methoxymethyl) triphénylphosphonium chloride (97%) [ID, 2018].

I.4.2. (Methoxycarbonylmethyl) triphénylphosphonium bromide (98%):

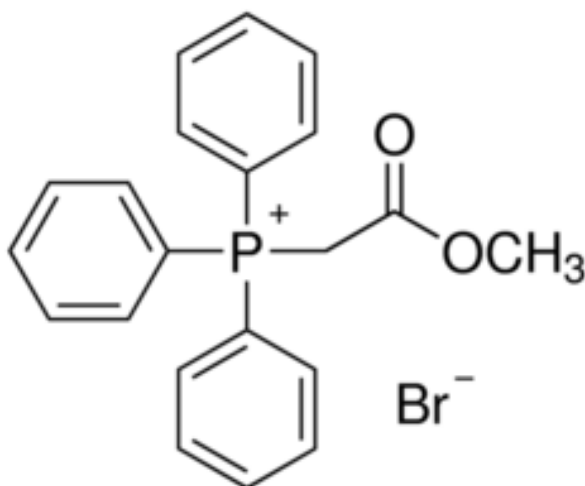


Figure 14: Structure de (Methoxycarbonylmethyl) triphénylphosphonium bromide (98%).

- Formule lineaire: $\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{P}(\text{Br})(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
- Masse moléculaire : 415.26 g/ mol.
- Assay : 98%.
- MP : 165-170°C (dec.) (lit.)[12].



Figure.15: Photo de flacon de (Methoxycarbonylmethyl) triphénylphosphonium bromide (98%) [ID, 2018].

I.5.conclusion 1 :

Au cours de cette étude bibliographique nous avons montré la diversité des méthodes des synthèses des sels phosphonium qu'ont été largement explorées pour des applications industrielles.

Toutefois, les synthèses des sels phosphonium mérite une étude plus approfondie. Bien que la recherche sur ce sujet soit à son début, les composés des sels phosphonium ont été révélés comme des pistes prometteuses pour la conception d'agents antioxydant plus efficace.



Chapitre II

Opérations unitaires

II.1. Introduction:

De la matière première au conditionnement du produit fini, toute production chimique fait appel, quelle que soit l'échelle, à une suite coordonnée d'opérations fondamentales distinctes et indépendantes du procédé lui-même que l'on appelle opérations unitaires. Tout procédé peut se ramener à une combinaison d'un nombre restreint d'opérations unitaires.

Le principe fondamental de toute opération unitaire est toujours le même, à savoir la préparation et la mise en contact intime des phases en présence pour assurer le développement des réactions, les mécanismes de transport et de transfert de masse (ou matière), de chaleur et de quantité de mouvement qui ont lieu durant la chaîne de transformation, ainsi que la séparation des constituants du mélange résultant.

Les opérations unitaires représentent donc un concept utilisé par les ingénieurs chimistes afin de permettre de façon optimale la transformation des substances brutes déterminées en un ou plusieurs produits (naturels ou artificiels) commercialisables ou en produits de base destinés [13].

II.2. Extraction liquide-liquide

II.2.1.Introduction :

Les méthodes d'extraction sont parmi les plus utilisées en analyse immédiate. Elles sont utilisées depuis de nombreuses années à des fins de la récupération, séparation et purification d'un composé en utilisant les différences de solubilités mutuelles de certains liquides au laboratoire et dans les domaines de l'industrie chimique, pharmaceutique et nucléaire. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement. D'autre part elle nécessite une dépense d'énergie moins importante.

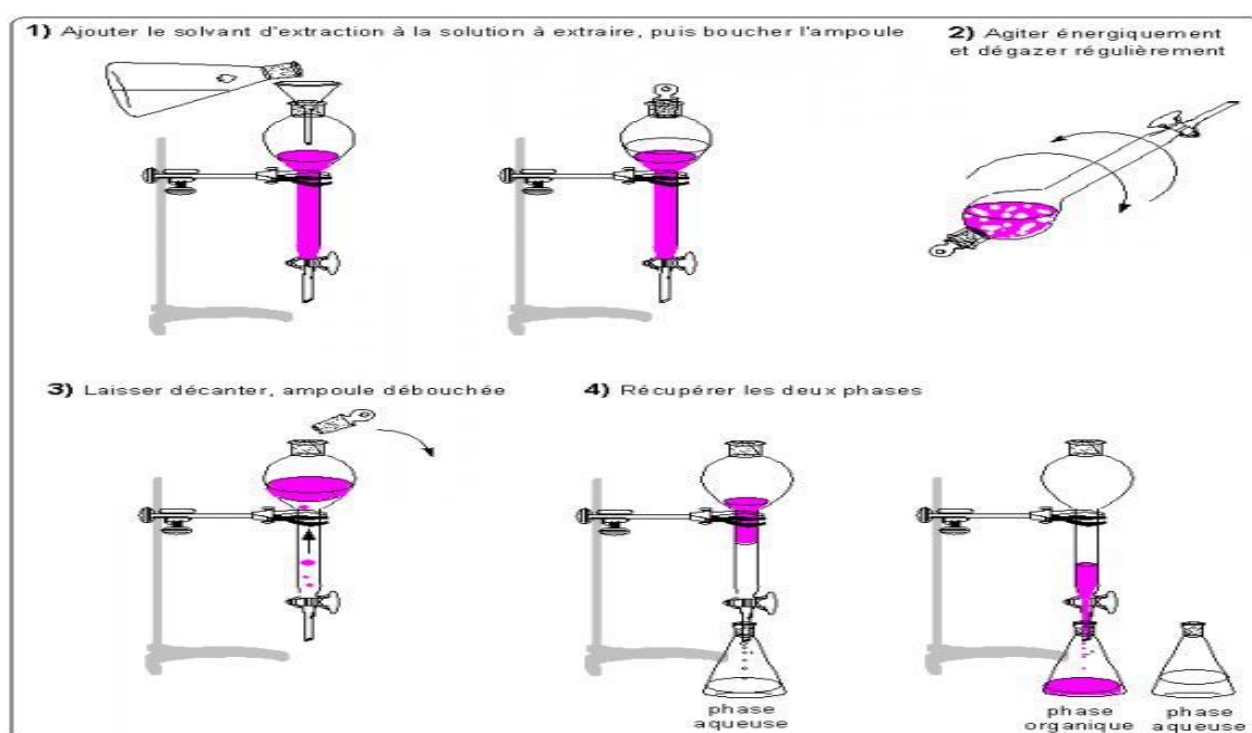


Figure 16: Les étapes d'extraction liquide liquide.

Définitions :

- **Extraction:** l'extraction liquide-liquide des métaux est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces métallique (solutés), jouant sur leur distribution inégale entre deux phases liquides non miscibles.
- **Extractant :** c'est un composé qui possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique [14].

- **Diluant** : c'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extractibilité des ions métalliques que par ces propriétés physiques conformément à la règle de Taube [15].

Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extraction, minimise et stabilise la formation d'émulsions [16].

Le diluant peut aussi changer la nature de l'extraction. Comme exemple, les acides organophosphorés sont dimères dans les hydrocarbures saturés et sont monomères dans les solvants polaires, ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé. Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane,...), aromatiques (benzène, toluène,...) et leurs dérivés halogènes (tétrachlorures du carbone, chlorobenzène, nitrobenzène...).

II.2.2. Principe de l'extraction liquide-liquide :

Le principe de l'extraction liquide-liquide, consiste à rendre soluble, le sel ou l'acide minéral, dans un solvant organique en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes. Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux liquides mis-en. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexant dont les groupement hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front inter facial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides [17-18].

Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique s'accroît tandis que celui de la phase aqueuse diminue. L'égalité du potentiel chimique d'une molécule dans deux phases en équilibre, se traduit par la proportionnalité des activités relatives donc, approximativement par la proportionnalité des concentrations de cette molécule dans deux phases [19].

II.2.3. Types d'extraction liquide-liquide:

Il existe deux types d'extraction liquide-liquide.

II.2.3.1. Extraction liquide-liquide discontinue :

Elle est réalisée grâce à des ampoules à décanter. Il existe plusieurs modèles d'ampoules à décanter. Celles ayant la tubulure au-dessus du robinet sont les plus utilisées, car elles permettent de mieux visualiser l'interface et donc de mieux séparer les deux phases.

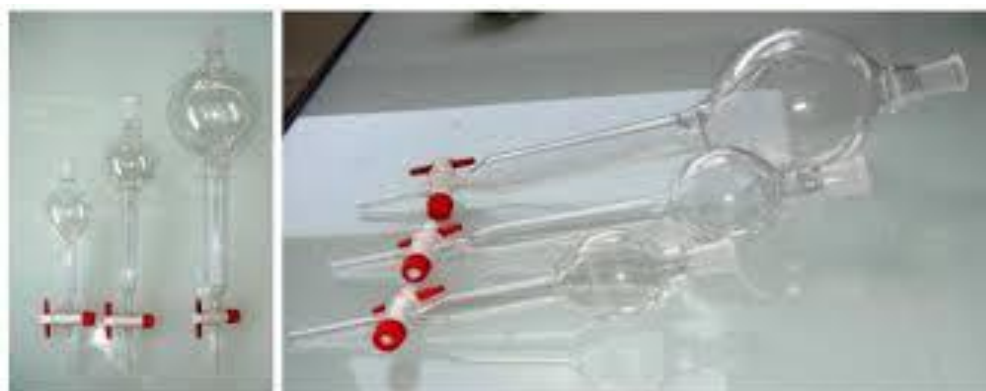


Figure 17: Différents types d'ampoule à décanter.

II.2.3.2.Extraction liquide-liquide continue :

Lorsque le produit à isoler est relativement soluble dans la phase à extraire, l'extraction discontinue peut se révéler insuffisante. On peut alors utiliser une méthode d'extraction en continu. Le solvant est recyclé et passe continuellement à travers la solution à extraire.

II.2.4. Diluants et leur rôle :

Généralement, on emploie les solvants appelés aussi diluants, pour solubiliser et diluer les Extractant. Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de ces Extractant à la valeur la plus favorable au bon rendement et à la sélectivité des extractions. Cependant, ces solvants choisis doivent être dotés d'une haute inertie chimique, peu inflammables et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions.

Parmi les caractéristiques physico-chimiques généralement souhaitables d'un solvant, permettant de former une phase organique continue non miscible à la phase aqueuse, on peut citer:

- La densité éloignée de celle de la phase aqueuse,
- La faible viscosité,
- La tension interfaciale avec l'eau suffisamment élevée pour faciliter la décantation,
- La faible volatilité,
- Le point éclair élevé.

Les solvants les plus couramment employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés souvent, des critères d'ordre économique et technique entrent en jeu dans le choix [20].

II.2.5. Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide :

II.2.5.1. Avantages :

- Grande capacité de production pour une consommation d'énergie réduite ; exemple : séparation paraffiniques /aromatiques dans l'industrie pétrolière.
- Sélectivité, en particulier quand d'autres procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie) ; par exemple, cas de la production de pyridine anhydre.
- Des produits thermosensibles peuvent être traités à température ambiante ou modérée (exemple, production de vitamines).
- Cas des produits lourds et très dilués, et en particulier pour des solutions aqueuses ; dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple l'élimination du phénol dans effluents aqueux [21].

II.2.5.2. Inconvénients et solutions :

- La consommation de volumes importants de solvants, surtout lorsqu'il s'agit d'extractions multiples : cet inconvénient peut être minimisé par la diminution de la prise d'essai qui épargne le solvant et est rendue possible par des outils de détection plus performants disponibles dans nos laboratoires.
- La toxicité des solvants : les solvants sont des produits toxiques dont il faut se protéger par le port de gants adaptés (nitrile), de lunettes, et qui nécessitent des manipulations sous une hotte.
- Difficultés d'extraire les molécules très polaires de part les caractéristiques chimiques des solvants organiques (apolaire et aprotiques). Pour quantifier de telles molécules, d'autres méthodes de traitements d'échantillons devront être appliquées comme la précipitation ou la SPE.
- Ce sont des techniques manuelles, consommatrices de temps et de personnel car peu automatisables. Ces modes opératoires demandent une certaine technicité qui ne s'acquiert qu'au bout de quelques mois. L'automatisation est possible néanmoins par l'emploi de cartouche

d'extraction liquide-liquide sur support solide et quelques robots (ALLEX, Mettler Toledo) capables d'effectuer ces manœuvres apparaissent sur le marché. Ces derniers demandant cependant un investissement supplémentaire en matériel [22].

II.3. Distillation :

.Définition :

La **distillation** est un procédé de séparation de mélange de substances liquides dont les températures d'ébullition sont différentes. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange homogène. Sous l'effet de la chaleur ou d'une faible pression (loi des gaz parfaits), les substances se vaporisent successivement, et la vapeur obtenue est liquéfiée pour donner le distillat [23].

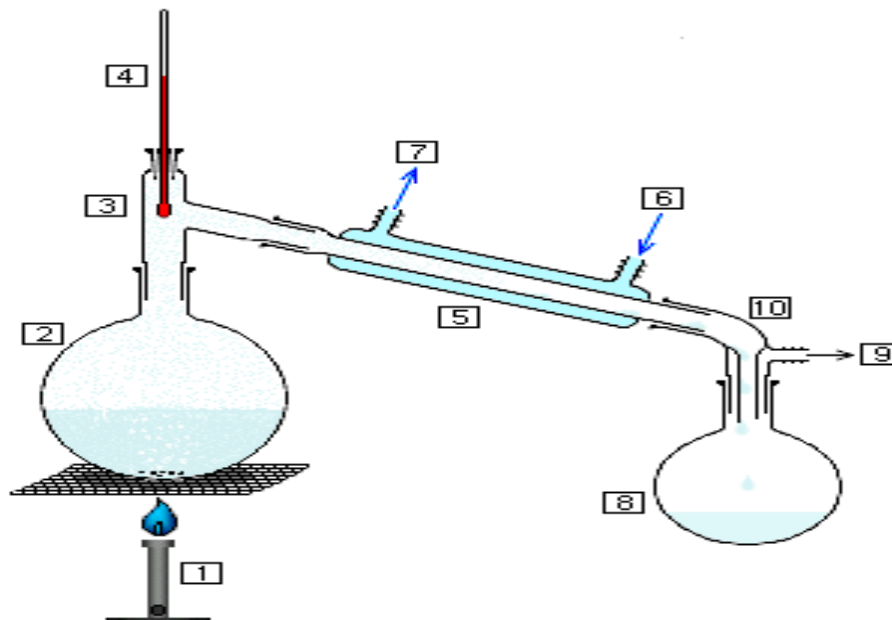


Figure 18: Distillation simple sans la colonne à fractionner, souvent utilisée par les chimistes.

1. source de chaleur (ici, un bec Bunsen).
2. Ballon à distiller.
3. Tête de distillation.
4. Thermomètre.
5. Réfrigérant à eau.
6. Entrée d'eau de refroidissement.
7. Sortie d'eau de refroidissement.
8. Ballon de réception des gouttes de distillat.

9. Vers un vide éventuel.
10. Adaptateur pour la pompe à vide [24].

II.3.1.Principe de distillation:

Le procédé utilise la différence de volatilité (capacité à s'évaporer selon la température) entre les constituants afin de les séparer : le composé le plus volatil s'évaporerait plus facilement et composerait la majeure partie des vapeurs. Il est ainsi possible de créer une phase gazeuse ayant une composition différente du mélange initial. Par condensation de ces vapeurs, un liquide appelé distillat peut être récupéré avec une concentration élevée du composé le plus volatil.

Le distillat n'est pas un produit pur : il contient une certaine proportion des autres composés du mélange initial. Il faut dès lors répéter l'opération d'évaporation-condensation avec le distillat afin de concentrer davantage le composé le plus volatil. Pour ne pas répéter l'opération, et séparer proprement les composants du mélange en une seule passe, on utilise une colonne de distillation et ce procédé se nomme distillation fractionnée ou rectification.

En fonction des propriétés physiques des constituants, il arrive que des composés aient des volatilités constantes par rapport au mélange initial, et que les vapeurs d'un tel mélange gardent toujours la même composition même si on répète l'opération évaporation-condensation plusieurs fois. Il s'agit d'un mélange azéotropique qui nécessite des conditions spéciales afin de séparer les composants

La distillation peut être effectuée de plusieurs manières : discontinue, continue, sous vide.

II.3.1.1.Distillation discontinue :

Une distillation discontinue est une distillation où le mélange à séparer est chargé une fois dans l'installation et d'où les composants sont distillés les uns après les autres. Ceci implique un changement permanent de la composition du mélange initial et des profils de température, et il est nécessaire d'emplir la cuve de temps en temps si celle-ci se vide, et de recommencer l'opération [25]. Il existe différents types de distillation discontinue:

II.3.1.1.1.La distillation simple :

La distillation simple est un type de distillation discontinue. On parle de distillation simple lorsqu'on ne distille qu'une seule fois la substance fermentée, on chauffe donc le produit à ébullition, et on sépare ensuite le distillat qui s'égoutte en trois catégories :

* **la tête**, elle sort en premier, elle est très agressive, car elle à une forte concentration en alcool (jusqu'à 90°), on l'écarte.

* **le cœur**, c'est la partie la plus aromatisée, elle à une concentration d'environ 70°, on la garde.

* **la queue**, fade car elle ne contient pas beaucoup d'alcool, on l'écarte elle aussi. Le plus souvent on ne garde que le cœur. Mais la plupart des distillateurs ont recours à une deuxième distillation : la double distillation.

II.3.1.1.2. La double distillation :

On utilise un alambic à repasse (utilisée pour faire du cognac), et on fait une première distillation après laquelle on obtient deux ensembles que l'on sépare :

* **De l'imparfait**, qui constitue un peu moins de la première moitié du volume obtenu (on utilise l'odorat pour délimiter la fin de l'imparfait), il a une concentration en alcool d'environ 40%.

* **Du flegme** (tout ce qui vient après l'imparfait). Il a une concentration en alcool d'environ 15%.

On rassemble tout le flegme, et on le distille à nouveau pour obtenir de l'imparfait, et ainsi de suite.

Puis on distille l'imparfait, c'est la deuxième distillation, on obtient la tête, le cœur et la queue. Puis le principe est le même que lors d'une distillation simple, on garde le cœur et on se débarrasse de la tête et de la queue.

Cette seconde distillation est appelée la bonne chauffe. Les distillateurs peuvent parfois pratiquer une troisième distillation, voire plus.

Mais il existe d'autres types de distillation discontinue, qui ne sont pratiquement plus utilisés aujourd'hui tel que la distillation à la vapeur et la distillation fractionnée. Toutes ces distillations nécessitent le même type d'appareil, l'alambic [26].

II.3.1.2. Distillation continue :

Une distillation continue est une distillation où l'installation de distillation est continuellement alimentée avec le mélange à séparer. Ce type d'installation permet de travailler sans modification des profils de composition ainsi que de température. [27].

II.3.1.3. Distillation sous vide :

Certains produits sont trop peu volatils à pression ambiante ou se décomposent avant de s'évaporer du fait de leur haut point d'ébullition. Dans ce cas, la pression de l'installation est réduite à l'aide d'une pompe à vide afin de réduire le point d'ébullition [28].

II.3.1.4. Applications de la distillation :

Les applications usuelles de la distillation sont les suivantes :

- élimination d'un produit en cours de réaction chimique ;
- isolement de plusieurs composés obtenus après réaction chimique ;
- élimination d'un solvant ;
- isolement d'un composé naturel ;
- purification d'un composé [29].

II.4. Filtration :

.Définition de filtration :

La filtration est un processus utilisé pour séparer les solides des liquides ou des gaz en utilisant un milieu filtrant qui permet au fluide de passer, mais pas le solide. Le terme "filtration" s'applique que le filtre soit mécanique, biologique ou physique. Le fluide qui traverse le filtre s'appelle le filtrat. Le milieu filtrant peut être un filtre de surface, qui est un solide qui emprisonne les particules solides, ou un filtre en profondeur, qui est un lit de matériau qui emprisonne le solide.

La filtration est généralement un processus imparfait. Un peu de liquide reste sur le côté d'alimentation du filtre ou est noyé dans le média filtrant et certaines petites particules solides se

Retrouvent dans le filtre. En tant que technique de chimie et d'ingénierie, il y a toujours un produit perdu, que ce soit le liquide ou le solide qui est recueilli [30].

II.4.1. Principe de la filtration :

La filtration est une séparation selon le diamètre des particules solides de différentes tailles, qui sont dispersées dans un liquide. La différence de pression force le liquide à passer à travers le filtre alors que les particules solides restent à la surface.

Deux phénomènes accompagnent souvent la filtration :

- **Premier phénomène est le colmatage :** La pénétration des particules dans les interstices [petits espaces vides entre les parties du filtre] de la matière filtrante provoque le phénomène du colmatage. Ceci modifie la porosité et ralentit la filtration.
- **Deuxième phénomène est l'adsorption :** Il résulte de la charge électrique qui possède la matière filtrante. Ceci induit la rétention de certains produits par le filtre malgré que leurs dimensions permettent leur passage à travers les pores du filtre [31].

II.4.2. Méthodes de filtration :

Il existe différents types de filtration. Quelle méthode est utilisée dépend en grande partie si le solide est une particule (en suspension) ou dissous dans le fluide.

II.4.2.1. Filtration générale (par gravité) :

La forme la plus basique de filtration utilise la gravité pour filtrer un mélange. Le mélange est versé par le dessus sur un milieu filtrant (par exemple du papier filtre) et la gravité tire le liquide vers le bas. Le solide est laissé sur le filtre, tandis que le liquide s'écoule en dessous.

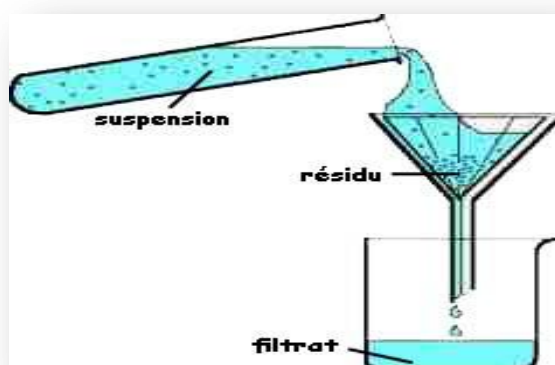


Figure 19: La filtration simple par gravité.

II.4.2.2. Filtration sous vide :

Un ballon Büchner et un tuyau sont utilisés pour aspirer le liquide à travers le filtre (généralement à l'aide de la gravité). Ceci accélère considérablement la séparation et peut être utilisé pour sécher le solide. Une technique apparentée utilise une pompe pour former une différence de pression des deux côtés du filtre. Les filtres de pompe n'ont pas besoin d'être verticaux car la gravité n'est pas la source de la différence de pression sur les côtés du filtre [32].



Figure 20: Filtration sous vide [33].

II.4.2.3. Filtration sous pression :

La vitesse de filtration est augmentée en exerçant une pression sur le liquide à filtrer en amont du matériel filtrant représenté par une membrane filtrante. La filtration sous pression évite le moussage et l'évaporation du solvant ; elle est d'un emploi fréquent dans l'industrie. Ce système de filtration sous pression avec membranes filtrantes existe également sous forme de cartouches filtrantes (millipore) adaptable sur une seringue pratique pour la filtration des petits volumes de solution à filtrer. Au laboratoire, la microfiltration stérilisante à l'aide du dispositif Swinnex Millipore est une filtration sous pression. Ce dispositif est constitué de deux pièces plastiques, que l'on visse l'une sur l'autre enserrant une membrane filtrante [33].

II.4.3. Ultrafiltration :

C'est une séparation de macromolécules en solution dans une phase dispersante. Il s'agit d'une membrane avec une porosité très faible (25 nm) qui peut retenir les protéines et les acides nucléiques. Elle permet la concentration des solutions de macromolécules et l'élimination de la plupart des contaminants de petite masse moléculaire (sels, glucides...).

Les applications de l'ultrafiltration et de la microfiltration sont plus analytiques, outre la clarification et les filtrations stériles, on cite également :

- Les analyses microbiologiques et tests de stérilité,
- Les analyses gravimétriques,
- Les isolements des cellules d'un liquide céphalo-rachidien,
- Les analyses de poussières,
- Les isolements de virus [31].

II.5. Cristallisation :

Définition :

La cristallisation est un changement d'état qui conduit, à partir d'une phase gazeuse ou liquide, de produits minéraux ou organiques, à un solide appelé cristal, de structure régulière et organisée. La formation de ces cristaux est un phénomène appelé nucléation et suppose au préalable l'existence d'une phase liquide sursaturée.

La cristallisation est considérée comme une opération de purification mais aussi de mise en forme car la phase solide obtenue, qu'il faut ensuite séparer, sécher et conditionner, devra être filtrable, séchable, manipulable et ne dégageant pas de poussière [34].

II.5.1.Principe :

Le mécanisme de cristallisation est régi par deux paramètres de base : La concentration et la sursaturation.

Une solution sursaturée est une solution qui contient plus de soluté qu'elle ne peut en dissoudre normalement. Le soluté en sursaturation précipite ou cristallise à la moindre perturbation. On produit ces solutions en jouant sur la variation de la solubilité en fonction de la température : En général la solubilité augmente avec la température. Pour obtenir une solution sursaturée, on chauffe le solvant, on dissout le maximum de soluté et on laisse la solution refroidir le plus lentement possible.

Lors de ce refroidissement, des cristaux vont apparaître spontanément, c'est le phénomène de nucléation. Lorsque les cristaux ont franchi la taille critique, ils vont continuer à croître, à condition de rester en condition de sursaturation.

Pour obtenir des cristaux de bonne qualité, l'ajout d'un germe de cristal dans la solution sursaturée entraîne directement sa croissance et celle-ci est alors mieux maîtrisée [34].

II.5.2. Les objectifs de la cristallisation :

L'objectif de la cristallisation peut être :

- isoler un produit pour le récupérer sous forme solide ; c'est en quelque sorte l'inverse d'une distillation ;
- purifier un produit : lors de la cristallisation, les impuretés sont rejetées dans la phase liquide ;
- conférer au produit la bonne forme cristalline (morphologie, taille de particules, structure cristalline...) afin de l'étudier par différentes techniques comme la diffraction des rayons X ou pour lui assurer la stabilité et la biodisponibilité nécessaire dans le cas d'une substance pharmaceutique;
- dans le cas des polymères, accroître les propriétés mécaniques [35].

II.5.3. Les modes de cristallisation :

Plusieurs approches sont utilisées :

- transition de phase :
- cristallisation à partir d'une phase vapeur : sublimation suivie par une condensation solide,
- cristallisation à partir d'un milieu fondu : fusion suivie par une solidification ;
- cristallisation à partir d'une solution :
- cristallisation par refroidissement : l'abaissement de la température de la solution provoque la diminution de la solubilité du produit en solution ce qui induit sa cristallisation,
- cristallisation par évaporation : l'évaporation du solvant provoque l'augmentation de la concentration du produit en solution ce qui induit sa cristallisation. C'est cette méthode qui est utilisée dans les marais salants,
- cristallisation par relargage : l'addition d'un sel ou d'un contre-solvant (qui ne dissout pas ou peu le produit à cristalliser) miscible avec le solvant provoque le relargage du produit en solution ce qui induit sa cristallisation. Idéalement, le contre-solvant solubilise les impuretés [35].

II.5.4. Avantages et les désavantages de la cristallisation :

II.5.4.1 Avantages :

- L'un des principaux avantages de ce procédé est la solidification en cristaux d'un produit liquide et donc sa purification. Cette étape de mise en forme solide permet ensuite une utilisation plus simple du produit (sucre en poudre, isolation et poudre de principes actifs pour les médicaments, etc).
- Les cristaux sont en effet produits industriellement dans de très nombreux domaines: agroalimentaire, chimie de spécialité, pharmacie, etc.
- Une bonne maîtrise du procédé permet de répondre à des spécifications bien déterminées du produit purifié comme la phase cristalline, le faciès, la pureté, la solidité, la taille, etc.

II.5.4.2. Inconvénients :

La cristallisation est une opération complexe et donc délicate au cours de laquelle, sous l'influence de la sursaturation, des transferts de matière et de chaleur, des facteurs mécaniques tels que ceux liés à l'agitation ou des phénomènes cinétiques (nucléations, croissance, agglomération) sont en compétition pour assurer la production de cristaux répondant à plusieurs critères :

- être purs ;
- avoir une granulométrie adaptée et des propriétés d'usage convenables [34].

II.6. Recristallisation:

II.6.1. Introduction:

La recristallisation est une technique de base pour purifier les solides. Elle repose sur la différence de solubilité entre le composé à purifier et ses impuretés dans le solvant choisi [36].

Par hypothèse, nous supposons que les impuretés sont en concentration bien plus faible que le produit à purifier.

La solubilité d'un composé augmente généralement avec la température.

Ainsi, on dissout le composé à purifier dans le minimum de solvant porté à ébullition.

Par refroidissement, la solution se sature en composé à purifier (notons que selon l'hypothèse la solution n'est pas saturée en impuretés).

Les impuretés sont séparées du produit final en deux grandes étapes :

Une filtration à chaud (verser la solution encore bouillante sur un filtre) de la solution permet l'élimination des impuretés insolubles à chaud

- les impuretés solubles restent alors en solution. Une simple filtration permettra de séparer le solide pur de la solution [37].

II.6.2.Principe de Recristallisation avec un seul solvant :

Les composés solides obtenus par synthèse organique ou extraits de substances naturelles sont souvent contaminés par de faibles quantités d'impuretés. La technique habituelle de leur purification est la recristallisation, fondée sur leur différence de solubilité à chaud et à froid dans des solvants. La solubilité d'un solide augmente généralement avec la température ; aussi, lorsqu'il est solubilisé dans un solvant chaud, sa cristallisation peut être provoquée par le refroidissement de la solution jusqu'à sa sursaturation. La recristallisation consiste donc à la mise en solution du solide à purifier dans un solvant ou dans un mélange de plusieurs solvants, généralement à l'ébullition, puis au refroidissement de la solution, ce qui entraîne la cristallisation du solide, isolé ensuite par filtration. On peut également reconcentrer le soluté jusqu'à précipitation par évaporation du solvant.

Le produit organique synthétisé contient une certaine teneur en impuretés. Si l'on regarde un diagramme de phase binaire typique, représentant le produit pur et l'impureté, on voit que lors de la précipitation, le premier cristal formé a une teneur plus faible en impureté que le produit initial ; l'impureté est rejetée dans le solvant [38].

Les cristaux impurs doivent-êtré débarrassés de leurs impuretés. Pour ceci, la première opération consiste à dissoudre les cristaux dans un solvant chaud.

Les impuretés peuvent avoir trois types de comportement dans ce solvant :

- Insolubles à chaud : il suffit alors de filtrer à chaud la solution.
- Partiellement soluble à chaud comme à froid : on laisse la solution refroidir et la cristallisation se fait d'elle même. On filtre ensuite à froid.
- Très solubles à chaud et solubles à froid : ces impuretés ont tendance à cristalliser avec le produit : la recristallisation n'est pas tellement efficace, il faut la renouveler plusieurs fois [39].

II.6.3.Choix du solvant :

Il faut savoir qu'un bon solvant de recristallisation, est un solvant où la solubilité du solide est nulle (ou presque) à température ambiante est maximale (ou presque, aussi) à la température d'ébullition du solvant de recristallisation.

Il est généralement conseillé dans le mode opératoire. Si on veut améliorer le solvant de recristallisation, il faut être patient et tester les solvants classiques puis les mélanges de solvants en tenant compte des deux facteurs principaux :

- le respect de la polarité
- le respect de l'écart de solubilité du composé à chaud et à froid

Éviter aussi les erreurs comme utiliser un solvant de température d'ébullition supérieure à la température de fusion du solide, etc...

II.6.3.1.Propriétés physico-chimiques des solvants :

Les solvants sont souvent des liquides transparents avec une odeur caractéristique. Certains solvants organiques se dissolvent dans l'eau. D'autres ne se mélangent pas, mais plutôt qu'ils forment une couche séparée avec une limite visible entre eux. Habituellement, certains solvants ont une température de fusion faible et s'évaporent facilement et faire bouillir à basse température, tandis que d'autres s'évaporent plus lentement et faire bouillir à des températures élevées. La plupart des solvants organiques ont une densité inférieure à celle de l'eau, tandis que quelques-uns sont plus denses que l'eau. A l'exception des solvants halogénés, la plupart des solvants sont plus légers que l'eau.

Solvant	Formule chimique	Température d'ébullition	Constante diélectrique	Masse volumique
Solvants aprotiques apolaires				
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	80,75 °C	1,9	0,7786 g·ml ⁻¹
Hexane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	69 °C	2,0	0,655 g·ml ⁻¹
Benzène	C ₆ H ₆	80 °C	2,3	0,879 g·ml ⁻¹
Toluène	C ₆ H ₅ -CH ₃	111 °C	2,4	0,867 g·ml ⁻¹
Éther diéthylique	CH ₃ CH ₂ -O-CH ₂ - CH ₃	35 °C	4,3	0,713 g·ml ⁻¹
Chloroforme	CHCl ₃	61 °C	4,8	1,498 g·ml⁻¹
Acétate d'éthyle	CH ₃ -C(=O)-O- CH ₂ -CH ₃	77 °C	6,0	0,894 g·ml ⁻¹
Solvants aprotiques polaires				
1,4-Dioxane	/-CH ₂ -CH ₂ -O- CH ₂ -CH ₂ -O-\	101 °C	2,3	1,033 g·ml⁻¹

Tétrahydrofurane (THF)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	66 °C	7,5	0,886 g·ml ⁻¹
Dichlorométhane (DCM)	CH_2Cl_2	40 °C	9,1	1,326 g·ml⁻¹
Acétone	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	56 °C	21	0,786 g·ml ⁻¹
Acétonitrile (MeCN)	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$	82 °C	37	0,786 g·ml ⁻¹
Diméthylformamide (DMF)	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	153 °C	38	0,944 g·ml ⁻¹
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	$\text{CH}_3-\text{S}(=\text{O})-\text{CH}_3$	189 °C	47	1,092 g·ml⁻¹
Solvants protiques polaires				
Acide acétique	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	118 °C	6,2	1,049 g·ml⁻¹
<i>n</i> -Butanol	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	118 °C	18	0,810 g·ml ⁻¹
Isopropanol (IPA)	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	82 °C	18	0,785 g·ml ⁻¹
Propanol	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	97 °C	20	0,803 g·ml ⁻¹
Ammoniac	NH_3	-33,35 °C	22	0,7 g·ml ⁻¹ à -33 °C
Éthanol	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	79 °C	24	0,789 g·ml ⁻¹
Méthanol	CH_3-OH	65 °C	33	0,791 g·ml ⁻¹
Acide formique	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	101 °C	58	1,21 g·ml⁻¹
Eau	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	100 °C	80	1,000 g·ml ⁻¹

Tableau 1: Structure chimique et caractéristiques de certains solvants [40].

II.6.4. Conduite de la manipulation en pratique :

La conduite d'une recristallisation est la suivante :

- On réalise un montage de chauffage à reflux, composé d'un ballon monocol, d'un réfrigérant à boules, d'un barreau aimanté ovoïde, et chauffé au moyen d'un chauffe-ballon à agitation magnétique ou d'un bain-marie.

Important : on ne graisse surtout pas le rodage du ballon.

- Déposer dans le ballon une masse connue du composé solide à purifier, recouvrir cette masse d'un minimum de solvant à température ambiante.
- Agiter de manière à disperser le solide dans le solvant, et chauffer doucement jusqu'à porter le mélange à ébullition.
- Une fois l'ébullition atteinte et le reflux installé, toujours en agitant, ajouter des quantités successives et minimales de solvant de manière à ne pas interrompre l'ébullition et ainsi assurer la dissolution à chaud du solide.
- Cesser l'ajout de solvant une fois le mélange (à l'ébullition) complètement limpide.
- Démontez l'assemblage, et versez la solution **encore chaude** contenue dans le ballon directement dans un bécher propre et sec et à température ambiante, retenir le barreau aimanté avec une tige aimantée.
- Poser le bécher avec la solution chaude à refroidir à l'air ambiant sur la pailasse, **ne pas y toucher, ne pas l'agiter et ne surtout pas le refroidir directement dans de la glace.**
- Une fois la solution refroidie, une bonne partie du composé à recristallisé, refroidir la solution avec un bain de glace et de sel, en contrôlant la température de la solution.
- Filtrer le mélange sur filtre Büchner, essorer sous vide, éventuellement rincer le solide avec quelques ml du solvant de recristallisation **froid**.

Le solide ainsi obtenu est le plus généralement d'une structure parfaitement cristalline, c'est le seul moyen d'obtenir de magnifiques composés cristallisés. On peut alors mesurer sa température de fusion, en faire une CCM, un spectre IR ou RMN, etc...[41].

II.7.Conclusion 2:

En conclusion, pour transformer un produit à partir d'une matière disponible, on doit établir les structures chimiques fondamentales, autrement dit le procédé, choisir le réacteur, définir la ou les opérations unitaires et enfin envisager son contrôle et sa commande. Le parcours de toutes ces étapes constitue la procédure de traitement d'un problème de génie chimique.

Vu les exigences de la compétition industrielle, il est évident que la tâche de chaque ingénieur de génie chimique est d'optimiser le procédé afin de concevoir et réaliser des installations de production qui soient de plus en plus performantes et avec un maximum de sécurité [42].



Chapitre III

Matériel et méthodes

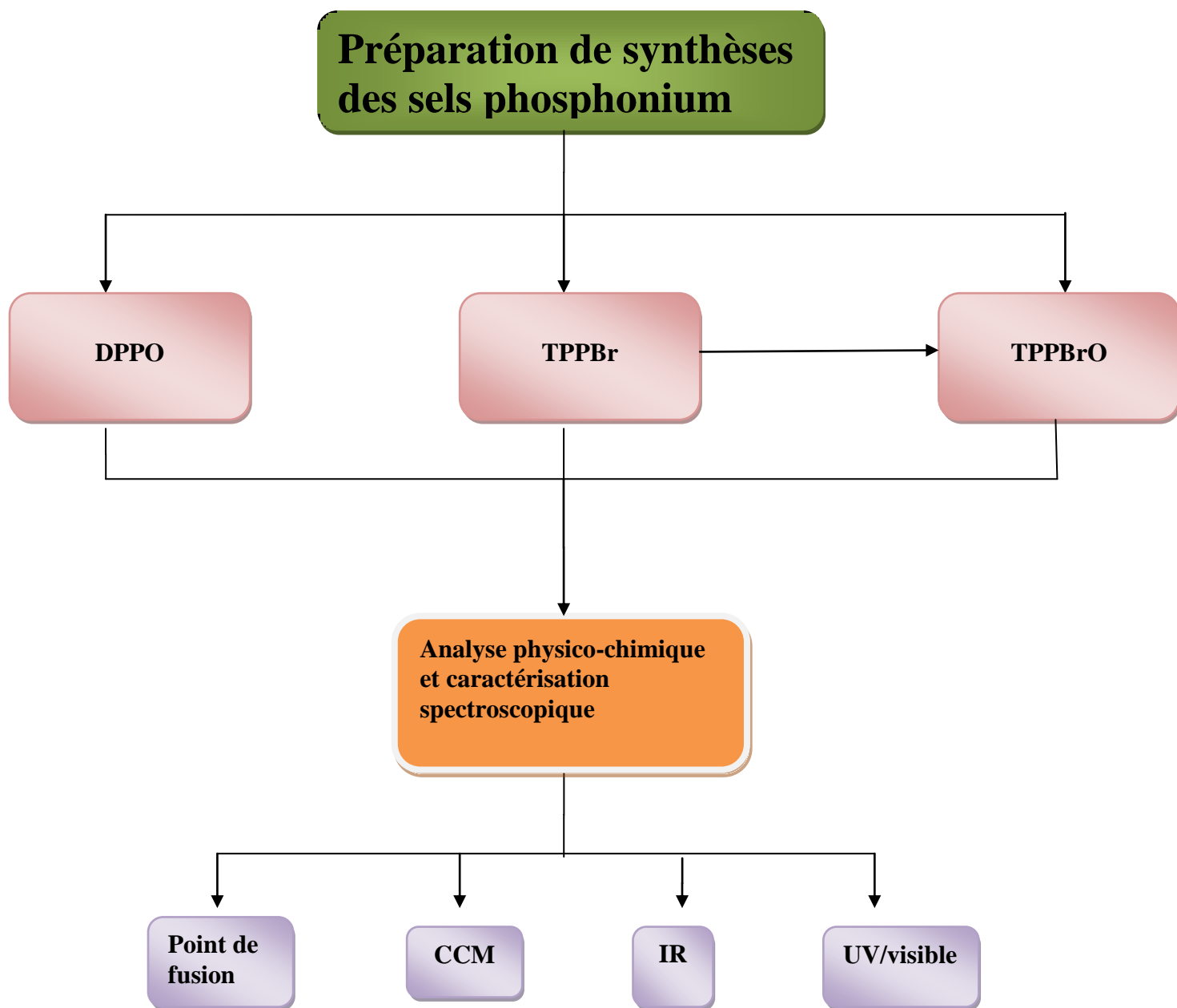


Figure 21: Organigramme général de la procédure expérimentale des sels phosphonium.

III. Introduction :

Le présent travail consiste, au préalable, en la synthèse de trois types : 1,2-Methoxy diphényle phosphine oxide (DPPO) méthyle triphenylphosphine bromide (TPPBr) et leur oxide (TPPBrO).

Dans cette partie nous avons présenté une axe de recherche ; Cette axe, est consacré à réaliser les étapes suivantes :

Caractérisation et identification de la structure par point de fusion, CCM, spectrométrie UV/visible et spectrométrie IR.

Les réactions de synthèse de nos composés ont été réalisées au laboratoire de Génie des Procédés de la faculté des sciences appliquées de l'université Kasdi Merbah Ouargla et au laboratoire de chimie de la faculté des sciences et technologie de l'université Ghardaïa.

III.1 Partie synthèse :

La caractérisation des synthèses phosphine qui l'on étudies est habituellement réalisée par une combinaison de méthodes spectroscopiques, de mesures de susceptibilité magnétique et de détermination du poids moléculaire. Les techniques spectroscopiques constituent le principal moyen d'élucider la structure moléculaire.

III.2. Différentes techniques utilisées :

III.2.1. Point de fusion :

Le point de fusion ou la température de fusion d'un corps représente la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou un composé chimique fond c'est-à-dire passe de l'état solide à l'état liquide. Le point de congélation (ou point de solidification selon les matériaux) est la température de la transition inverse. Elle est habituellement mesurée sous pression atmosphérique normale (1 atmosphère) et il y a coexistence entre état solide et état liquide entre ces deux points. Pour une substance pure, les points de fusion et de congélation sont théoriquement égaux et constants à pression fixe. Le point de fusion/congélation le plus connu est probablement celui de l'eau (0 °C), celui-ci ayant été pris comme zéro de l'échelle Celsius [43].

III.2.1.1. Caractéristiques :

Contrairement à la température de vaporisation (point d'ébullition), la température de fusion est assez insensible aux changements de pression, car les volumes molaires de la phase solide et de la phase liquide sont assez proches [44].

Généralement, lorsque l'on reste dans la même famille de composés chimiques, le point de fusion augmente avec la masse molaire. L'élément du tableau périodique ayant la plus haute température de fusion est le tungstène à 3 683 K (3 410 °C), ce qui en a fait un excellent choix pour les lampes à incandescence. Toutefois, le carbone (graphite) a une température de fusion de 3 825 °C. Le Ta₄HfC₅ est le matériau réfractaire qui a le point de fusion le plus élevé à 4 488 K (4 215 °C).

À l'autre bout du spectre, l'hélium se congèle qu'à une température proche du zéro absolu et sous une pression de 20 atmosphères.

Le point de fusion est donc un moyen de vérifier la pureté d'une substance : toute impureté fera varier le point de fusion de la substance testée [45].

III.2.1.2. Appareils de mesure :

Dans notre travail pratique de laboratoire on utilise l'appareil de mesure de point de fusion automatique Melting point apparatus, Digital, SMP10 and SMP20. Elle avait une sélection numérique et affichage de la température, choix de précision, résolution de 1 ou 0,1 degré, facile à utiliser avec plateau, idéal pour un usage éducatif et fourni avec certificat d'étalonnage [46].



Figure 22: Appareil à point de fusion, Digital, SMP10.

III.2.2. Chromatographie Sur Couche Mince (CCM) :

Il s'agit là d'une technique d'analyse, très utile et simple à mettre en œuvre. On l'utilise en général pour suivre l'avancement d'une réaction, pour connaître la composition d'une fraction séparée sur colonne ou visualiser la pureté d'un produit.

La chromatographie sur couche mince est la plus simple des méthodes chromatographiques. Elle consiste à placer sur une feuille (papier, silice ou autre, voir plus loin) une tache et de la laisser élué en la trempant dans un solvant ou un mélange de solvant (appelé **éluant**), l'éluant diffuse le long du support. La tache migre sur la feuille plus ou moins vite selon la nature des interactions qu'elle subit de la part du support et de l'éluant [47].

Le principe de séparation des composés par CCM est proche de celle en HPLC. Le mélange est placé sur la plaque de silice à l'aide d'une pipette pasteur.

Le principal intérêt de la CCM est l'identification rapide des composés d'un mélange. En contrepartie, l'analyse est uniquement qualitative et ne permet pas le dosage d'un composé [48].

III.2.2.1. Conduite de la chromatographie :

➤ Dépôt de l'échantillon :

L'échantillon est mis en solution dans un solvant volatil, qui n'est pas forcément le même que l'éluant.

On trace sur la plaque à 1 cm du bord inférieur un très fin trait au crayon de papier qui servira à repérer les dépôts ; on veillera à ne surtout pas abîmer la surface de la plaque. La solution à analyser est alors déposée en un point de cette ligne.

Pour vérifier la présence d'un composé dans un mélange, on fera un dépôt du produit pur à côté du mélange. Ces témoins permettront de comparer la migration de chaque composé avec celle de l'échantillon à analyser.

➤ Développement :

Il s'agit en fait de faire migrer les composés déposés. Pour cela, on place dans la cuve un peu de solvant (sur une hauteur d'environ 0.5 cm) puis on introduit verticalement la plaque. L'éluant ne doit pas être en contact avec la tache de produit.

Pendant toute la durée de l'élué, la cuve restera fermée et ne devra pas être déplacée. Une fois le solvant à environ 1 cm du bord supérieur de la plaque, on la sort et on marque le front du solvant au crayon. Puis on laisse sécher la plaque.

➤ **La révélation :**

Lorsque les composants de l'échantillon analysé sont colorés, leur séparation est facilement observable sur la plaque ; dans le cas contraire, on doit rendre les taches visibles par un procédé de révélation. Les taches seront ensuite entourées au crayon [49].

➤ **Le rapport frontal R_f .**

Il s'agit ici de réaliser un rapide calcul pour caractériser les composés.

Il s'agit du rapport : distance parcourue par le soluté / distance parcourue par le solvant

$$R_f = x/y \quad (3.1)$$

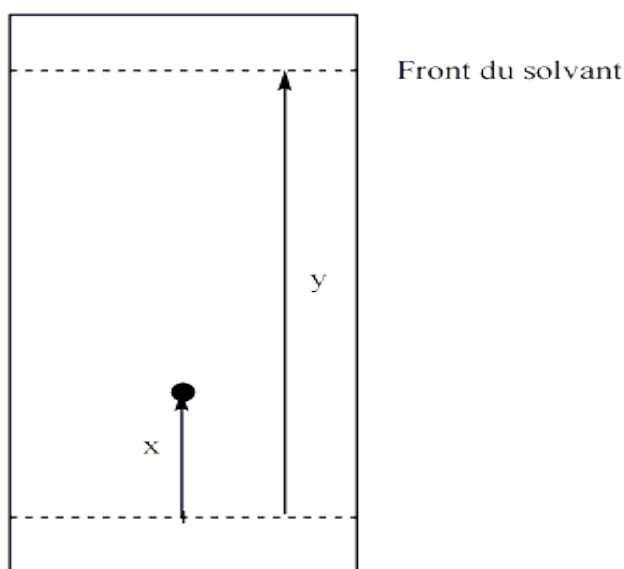


Figure 23: Plaque CCM.

Ainsi, un soluté très soluble dans la phase stationnaire aura un R_f faible ; alors qu'un composé très soluble dans la phase mobile, verra son R_f proche de 1.

La pureté des produits a été vérifiée sur des plaques CCM de la marque MERCK constitués d'un gel de silice 60 avec indicateur de fluorescence F254 sur un support aluminium [50].

III.2.3 .Ultraviolet - Visible (UV/Vis) :

III.2.3.1.Définition :

La **spectroscopie ultraviolet-visible** ou **spectrométrie ultraviolet-visible** est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules,

les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition électronique(s). Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie **l'intensité lumineuse absorbée** par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde.

Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure **l'intensité lumineuse émise** par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité [51].

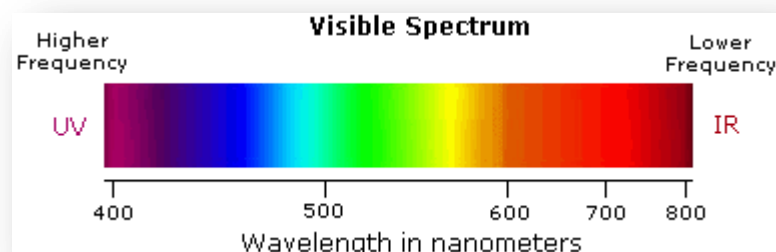
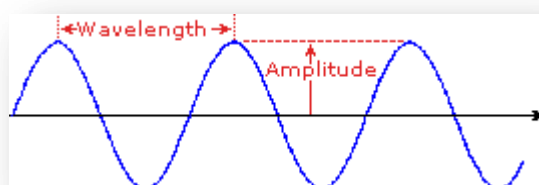


Figure 24 : Spectre visible.

- **Violet:** 400 - 420 nm
- **Indigo:** 420 - 440 nm
- **Blue:** 440 - 490 nm
- **vert:** 490 - 570 nm
- **jeune:** 570 - 585 nm
- **Orange:** 585 - 620 nm
- **rouge:** 620 - 780 nm

III.2.3.2. Convertir la lumière en énergie :

Si vous voulez que quelqu'un lise quelque chose que vous avez écrit, commencer par une équation est généralement une mauvaise idée. Cependant, nous allons commencer avec l'une des équations les plus belles, les plus incroyables et les plus simples de toute la science. Donc, si vous déposez après avoir lu ceci, vraiment, c'est votre problème.

De la chimie générale, vous pouvez rappeler l'équation immortelle

$$E = h\nu \quad (3.2)$$

Où E est l'énergie, h est la constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg} / \text{s}$) et ν est la fréquence En (m^{-1}).

Pour être plus précis, quand je dis "lumière" je veux dire, "photon", comme dans un transporteur de rayonnement électromagnétique. Pour les besoins du post d'aujourd'hui, voici la partie du spectre électromagnétique dont nous parlerons aujourd'hui: les fréquences UV et visibles [52].

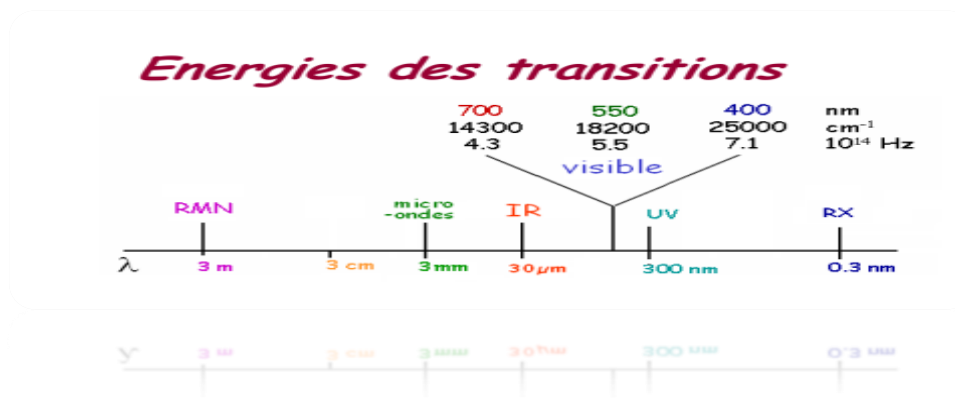


Figure 25: Types des énergies des transitions..

III.2.3.3. Loi Beer-Lambert :

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est proportionnelle à la concentration de la substance dans solution et, par conséquent, la spectroscopie UV-visible peut également être utilisée pour mesurer la concentration d'un échantillon.

La loi Beer-Lambert peut être exprimée sous la forme de l'équation suivante:

$$A = \epsilon l c \quad (3.3)$$

Où

A = absorbance

l = longueur du chemin optique, c'est-à-dire dimension de la cellule ou cuvette (cm)

c = concentration de la solution (mol dm^{-3})

ϵ = extinction molaire, qui est constante pour une substance particulière à une particulière longueur d'onde ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Si l'absorbance d'une série de solutions d'échantillon des concentrations connues est mesurées et tracées contre leurs concentrations correspondantes, l'intrigue de l'absorbance par rapport à la concentration devrait être linéaire si la loi de Beer-Lambert est respectée [53].

➤ **L'absorbance (A)** de l'échantillon est liée à I et I_0 selon l'équation suivante:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (3.4)$$

Le détecteur convertit la lumière entrante en un courant, plus le courant est élevé, plus l'intensité est grande.

L'enregistreur graphique trace habituellement l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (nm) dans la section UV et visible du spectre électromagnétique. (Note: l'absorbance n'a pas d'unités).

III.2.3.4.Applications modernes de la spectroscopie UV :

La spectroscopie UV-visible est une technique qui permet facilement pour déterminer les concentrations de substances et donc permet aux scientifiques d'étudier les taux de réactions, et de déterminer équations de taux pour les réactions, à partir de laquelle un mécanisme peut être proposé. En tant que telle, la spectroscopie UV est largement utilisée dans les laboratoires d'enseignement, de recherche et d'analyse quantitative de toutes les molécules qui absorbent les ultraviolets et le rayonnement électromagnétique visible.

D'autres applications sont les suivantes:

- En chimie clinique, la spectroscopie UV-visible est utilisée largement dans l'étude de la cinétique enzymatique.
- La spectroscopie UV-visible est utilisée pour les tests de dissolution de comprimés et de produits dans l'industrie pharmaceutique.
- Dans les domaines biochimiques et génétiques UV-visible la spectroscopie est utilisée dans la quantification de l'ADN et l'activité protéique / enzymatique ainsi que dénaturation de l'ADN.

- Dans les industries de la teinture, de l'encre et de la peinture Spectroscopie UV-visible est utilisé dans le contrôle de la qualité dans le développement et production de réactifs de teinture, d'encres et de peintures analyse de réactifs de coloration intermédiaires.
- Dans les domaines environnementaux et agricoles, la quantification des matériaux organiques et des métaux lourds dans l'eau douce peut être réalisée en utilisant la spectroscopie UV-visible [53].

III.2.4. Spectrométrie infrarouge :

Définition :

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse qui consiste à soumettre un échantillon à un rayonnement infrarouge. Les molécules organiques soumises à ce rayonnement absorbent ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration. Suivant les types de liaisons et de fonctions chimiques présentes dans le milieu, un spectre infrarouge caractéristique de l'échantillon ou de sa surface analysée est obtenu. La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes.



Figure 26: Spectrométrie infrarouge (IR).

III.2.4.1. Principes de la spectroscopie infrarouge :

Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [54]:

Région		Longueur d'onde λ (m)
IR proche	Near IR (NIR)	$0.78 \cdot 10^{-7} - 2.5 \cdot 10^{-6}$
IR moyen	Mid IR (MIR)	$2.5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$
IR lointain	Far IR (FIR)	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$

Figure 27: Trois régions avec les longueurs d'onde de domaine infrarouge.

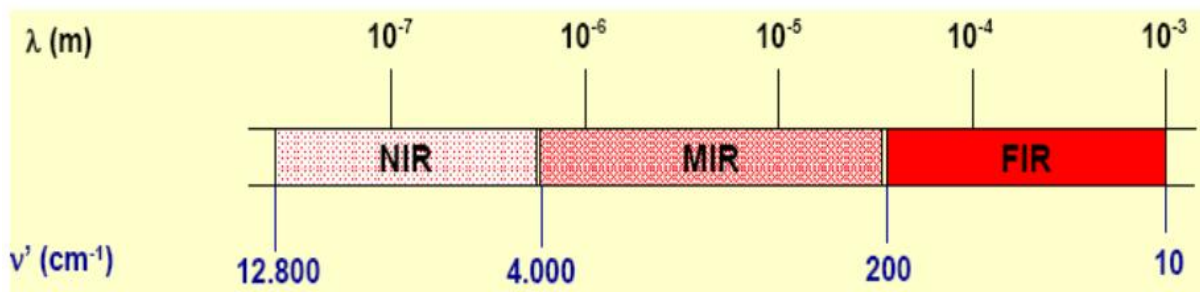


Figure 28: Zones de domaine infrarouge.

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations [55].

Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Il existe différents types de vibrations :

- les vibrations d'élongation, généralement intenses
- les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

➤ **Modes de vibrations d'élongation:**

Une vibration de valence (d'allongement ou d'élongation) est un mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison. Ce mouvement implique une variation de la distance interatomique.

Les vibrations de valence sont représentées par « ν ».

Ces vibrations se situent dans la région du spectre allant de 4000 à 1000cm^{-1} .


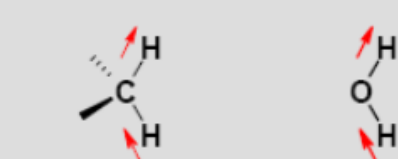
Vibrations de valence (stretching)	
Symétrique (ν_s)	Asymétrique (ν_{as})
 <p>$\nu_s = 2850\text{ cm}^{-1}$ $\nu_s = 3652\text{ cm}^{-1}$</p>	 <p>$\nu_{as} = 2930\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{as} = 3756\text{ cm}^{-1}$</p>
<p>les deux atomes d'hydrogène se rapprochent et s'éloignent de l'atome central en concordance de phase</p>	<p>les deux atomes d'hydrogène se rapprochent et s'éloignent de l'atome central en discordance de phase</p>

Figure 29 : Mode de vibration d'élongation.

➤ **Une vibration de déformation** est un mouvement des atomes en dehors de l'axe de la liaison. Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante.

Elles peuvent se réaliser dans le plan ou perpendiculairement au plan.

Les vibrations de déformation sont représentées par « δ »

Ces vibrations constituent la région du spectre dite « empreinte digitale » (1000 à 600cm^{-1}).

Elles sont souvent difficiles à attribuer [56].

III.2.4.2. Appareillage :

Il existe deux sortes de spectromètre IR: le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier.

a. Un spectromètre IR à balayage s'agit du modèle le plus classique, semblable aux spectrophotomètres utilisés en spectroscopie UV-visible.

b. Un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF) est identique à un spectromètre à balayage le système dispersif est remplacé par un interféromètre (de Michelson) dont la position est ajustée par laser [57]. Ils sont composés des éléments suivants :

- Source
- Échantillon
- Système dispersif
- Détecteur



**Chapter IV: Resultas
et dissection**

VI.1 synthèse des sels phosphonium :

VI.1.1 synthèse de méthyle triphenyl phosphonium chloride :

Toutes les réactions ont été effectuées dans des conditions atmosphériques. Les solutions ont été séchées sur du sulfate de magnésium anhydre $MgSO_4$ et évaporées sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur. Les solvants ont été purifiés selon la méthode standard.

Sekhri et al [1-2] et Mansouri ont étudiés la synthèse des sels phosphonium et la voie générale pour la synthèse d'un halogénure d'aryle ou d'alkyl triphénylphosphonium tel que l'iodure de méthyltriphénylphosphonium en utilisant de la triphénylphosphine et des halogénures d'aryle ou d'alkyle dans $CHCl_3$. La procédure a été adoptée pour la synthèse du tétraphénylphosphonium, sauf que le toluène a été utilisé à la place du chloroforme comme indiqué dans la figure suivant.

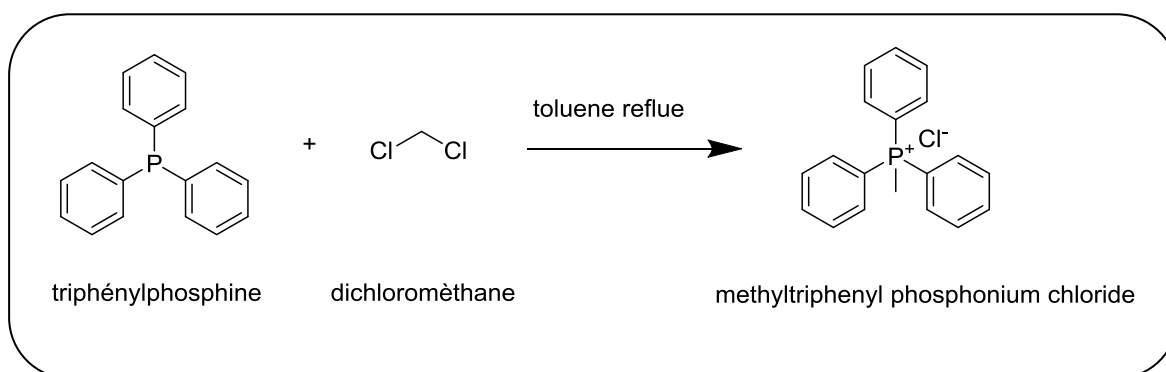


Figure 30: Réaction de la synthèse de méthyle triphenyl phosphonium.

Nous avons constaté que l'utilisation de toluène pour cette réaction de la triphénylphosphine avec dichlorométhane ou d'alkyle est une synthèse pratique de nombreux sels de phosphonium puisque l'halogène est un groupe partant (nécessite une température supérieure au point d'ébullition du chloroforme).

Le mode opératoire général consiste à ajouter goutte à goutte une quantité équimolaire d'une solution d'iodure de phényle dans du toluène à une solution agitée de triphénylphosphine dans du toluène à $0^{\circ}C$. Une fois l'addition terminée, le mélange réactionnel a été chauffé au reflux pendant 2h heures. Le traitement du produit de réaction a donné le sel de phosphonium correspondant.

VI.2. synthèse d'oxydation méthyle triphenyl phosphonium chloride :

Pour faire cette oxydation il existe un très grand nombre d'agents d'oxydation d'après les réactions faisant intervenir le départ d'atomes d'hydrogène d'alcool primaire comme indiqué dans la figure suivante :

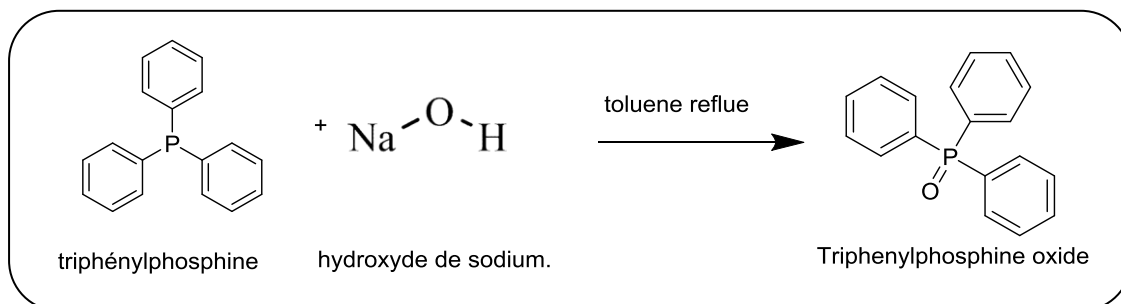


Figure 31: Réaction d'oxydation de la synthèse de méthyle triphenyl phosphonium chloride.

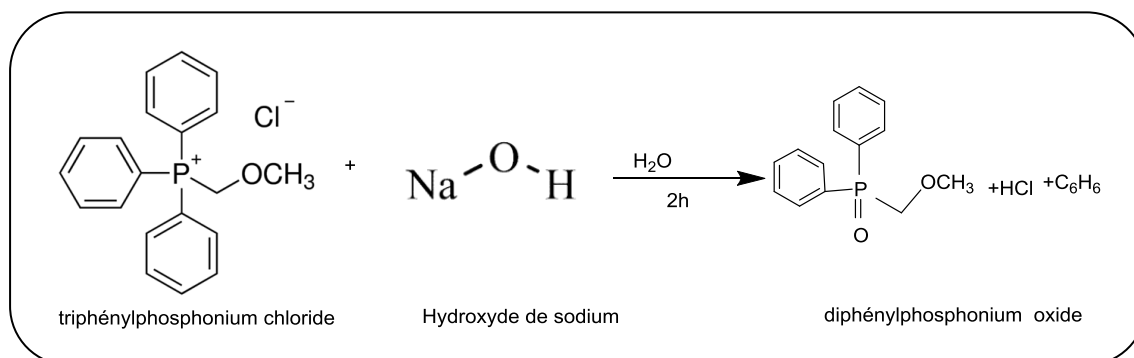


Figure 32: Réaction d'oxydation de la synthèse de méthyle triphenyl phosphonium chloride.

VI.2.1. Propriétés physiques de DPPO :

Les propriétés physiques et chimiques sont regroupées dans les tableaux suivants.

Point de Fusion	Rendement	Formule Moléculaire	Masse moléculaire	Etat physique
85 ⁰ C	98,28%	C ₁₄ H ₁₄ PO	229.22 g / mol	cristaux blanc

Tableau 2: Propriétés physiques et chimiques de DPPO.

VI.3.2. caractérisations spectrales et identification des structures :**➤ Analyse par IR :**

ν_{\max} (KBr disc): 420- 690 cm^{-1} (CH), 730 cm^{-1} (C-H aliphatique), 742.5 cm^{-1} (c=c),
1075-1260 cm^{-1} (C-P),
1430-1630 cm^{-1} (C=C, cycle aromatique), 3050 cm^{-1} (C-H Aliphatique), 1269,1 cm^{-1} (C=O),
1375 cm^{-1} (O-H) et 3000-3060 cm^{-1} (C-H Ar).

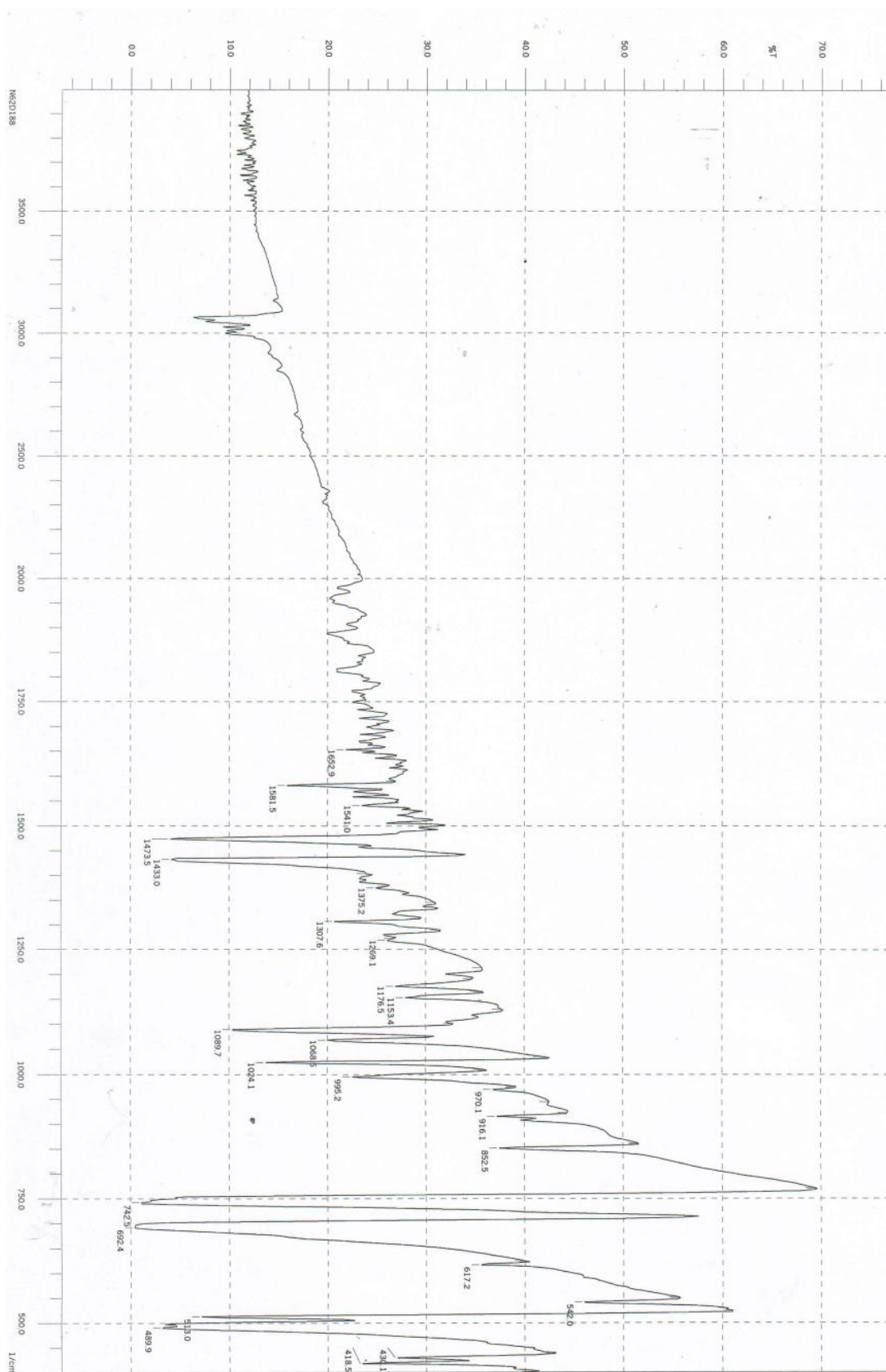


Figure 33: Spectre infrarouge de diphenylphosphonium oxide.

Les spectres IR ont été enregistrés sur le spectromètre SHIMADZU 830-FTIR à l'aide de granulés KBr.

La Chromatographie sur couche mince (CCM) a été effectuée sur des plaques de gel de silice préchauffées de 0,25 mm 60F254 achetées auprès de Merck.

➤ **Analyse par UV/Vis :**

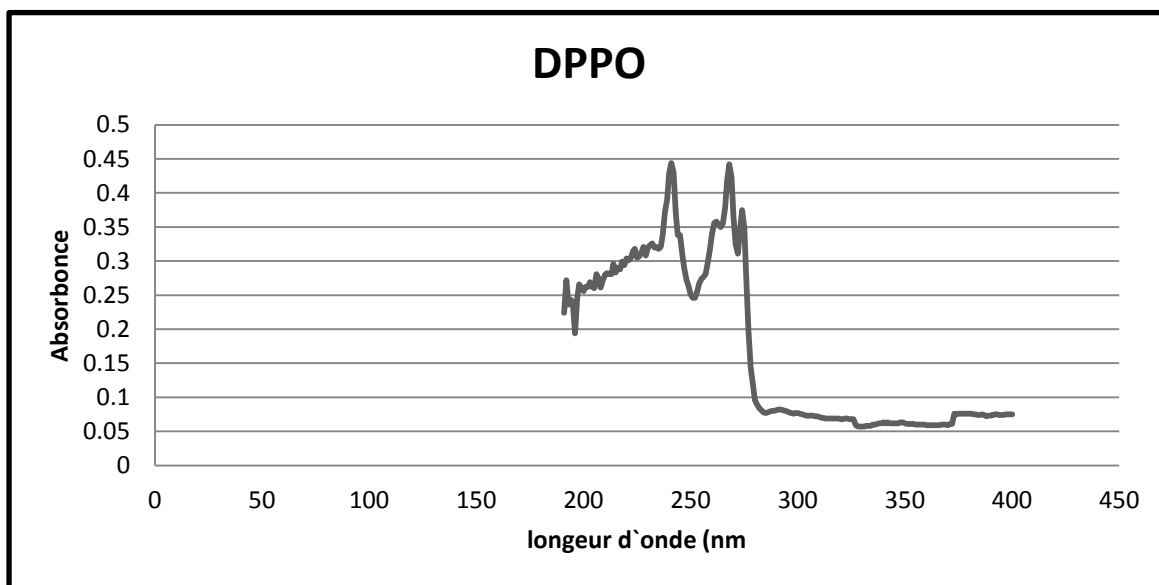


Figure 34: Spectre UV-vis de diphénylphosphonium oxide.

λ_{\max} (référence >C=C-C=O (dans un cycle)) = 244 nm.

VI.3. synthèse de méthyle triphenyl phosphonium bromide :

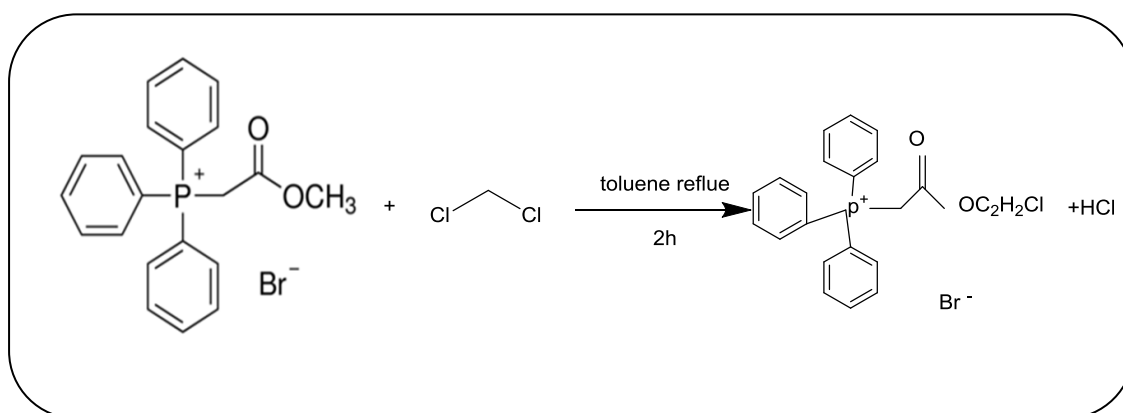


Figure 35: Réaction de la synthèse de méthyle triphenyl phosphonium Bromide.

VI.3.1. Propriétés physiques de TPPBr :

Les propriétés physiques et chimiques sont regroupées dans les tableaux suivants.

Point de Fusion	Rendement	Formule Moléculaire	Masse moléculaire	Etat physique
86⁰ C	97,67%	C₂₂H₂₁P(Br) O₂ Cl	436.48 g / mol	cristaux blanc

Tableau 3: Propriétés physiques et chimiques de TPPBr.

VI.3.2. caractérisations spectrales et identification des structures :

➤ **Analyse par IR :**

ν_{\max} (KBr disc): 420- 690 cm^{-1} (CH), 1075-1260 cm^{-1} (C-P), 1307,6 cm^{-1} (O=H), 1430-1630 cm^{-1} (C=C, cycle aromatique) et 3000-3075 cm^{-1} (C-H Ar).

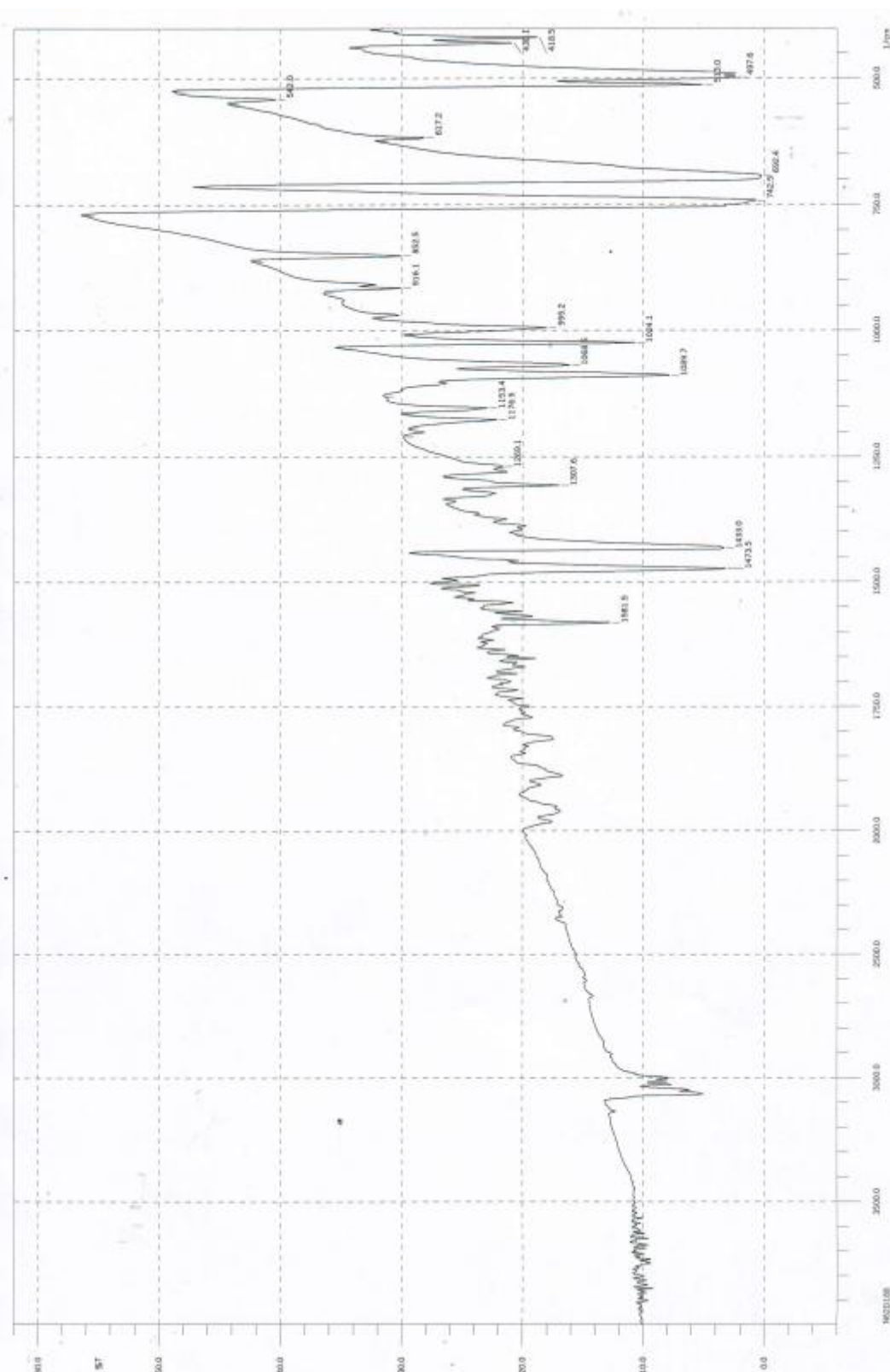


Figure 36: Spectre infrarouge de triphénylphosphonium bromide.

Les spectres IR ont été enregistrés sur le spectromètre SHIMADZU 830-FTIR à l'aide de granulés KBr.

La Chromatographie sur couche mince (CCM) a été effectuée sur des plaques de gel de silice préchauffées de 0,25 mm 60F254 achetées auprès de Merck.

➤ **Analyse par UV/Vis :**

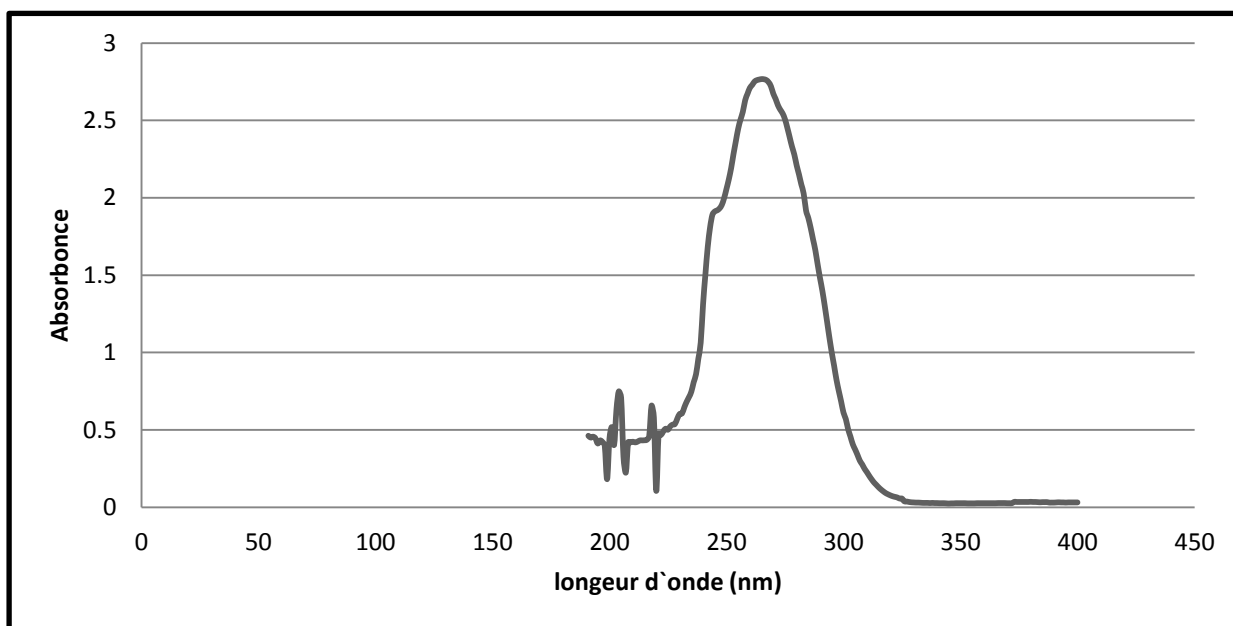


Figure 37: Spectre UV-vis de triphénylphosphonium bromide.

$\lambda_{\max} = 265$ nm, Thymidine

VI.4. synthèse d'oxydation méthyle triphenyl phosphonium bromide :

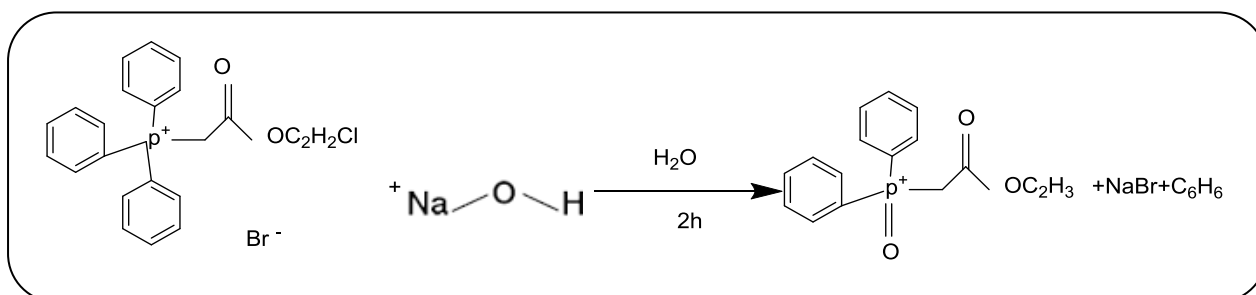


Figure 38: Réaction de la synthèse d'oxydation de méthyle triphenyl phosphonium Bromide.

VI.4.1. Propriétés physiques de TPPBrO:

Les propriétés physiques et chimiques sont regroupées dans les tableaux suivants.

Point de Fusion	Rendement	Formule Moléculaire	Masse moléculaire	Etat physique
88⁰ C	96,95%	C₂₂H₂₁P(Br) O₃ Cl	479.73 g / mol	cristaux blanc

Tableau 4: Propriétés physiques et chimiques de TPPBrO.

VI.3.1. caractérisations spectrales et identification des structures :

➤ Analyse par IR :

ν_{\max} (KBr disc): 420- 690 cm^{-1} (CH), 730 cm^{-1} (C-H aliphatique), 742.5 cm^{-1} (c=c), 1075-1260 cm^{-1} (C-P), 1430-1630 cm^{-1} (C=C, cycle aromatique), 3050 cm^{-1} (C-H Aliphatique), 1269,1 cm^{-1} (C=O), 1375 cm^{-1} (O-H) et 3000-3060 cm^{-1} (C-H Ar).

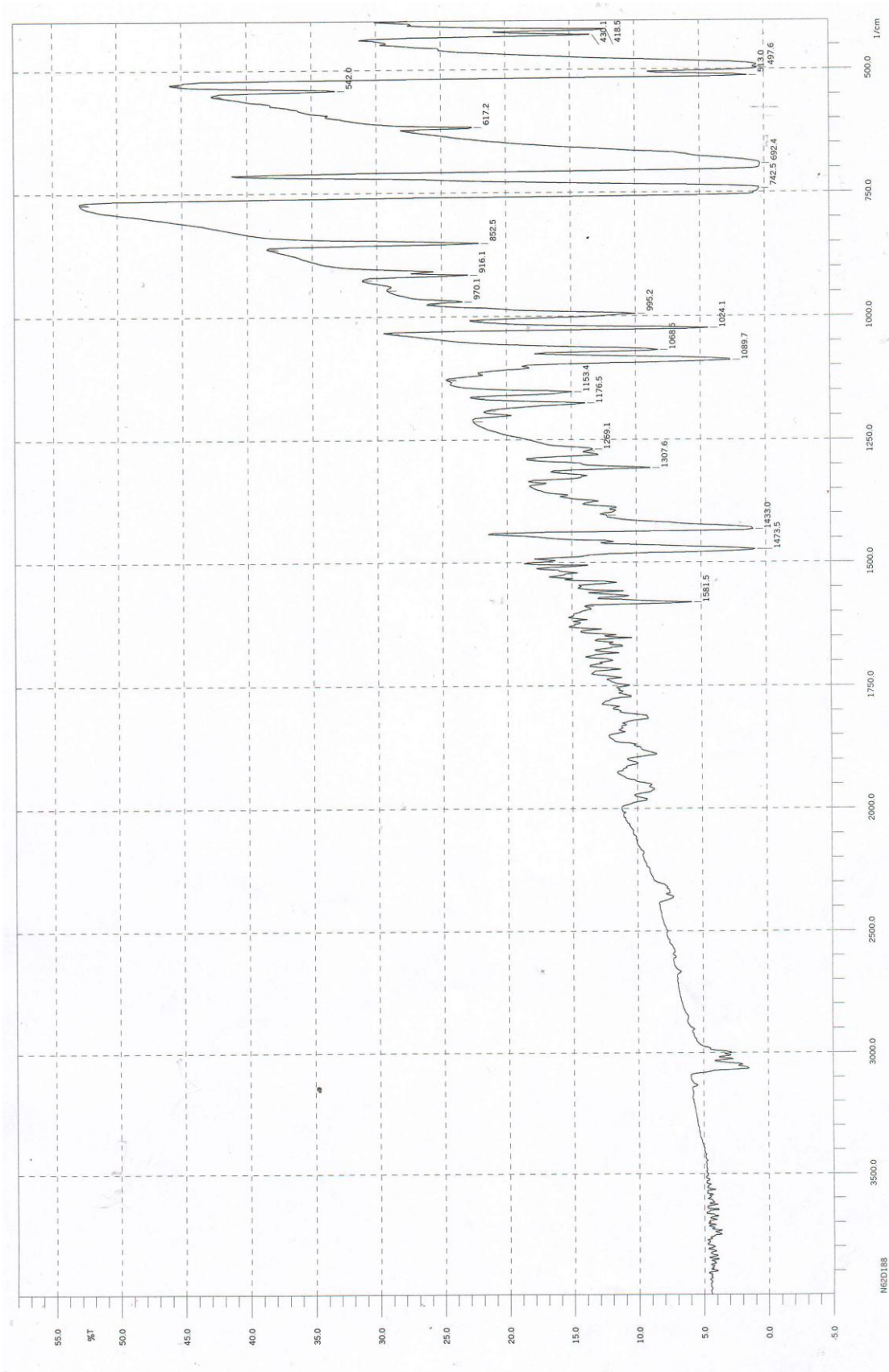


Figure 39: Spectre infrarouge de l'oxydation de triphénylphosphonium bromide.

Les spectres IR ont été enregistrés sur le spectromètre SHIMADZU 830-FTIR à l'aide de granulés KBr.

La Chromatographie sur couche mince (CCM) a été effectuée sur des plaques de gel de silice préchauffées de 0,25 mm 60F254 achetées auprès de Merck.

➤ **Analyse par UV/Vis :**

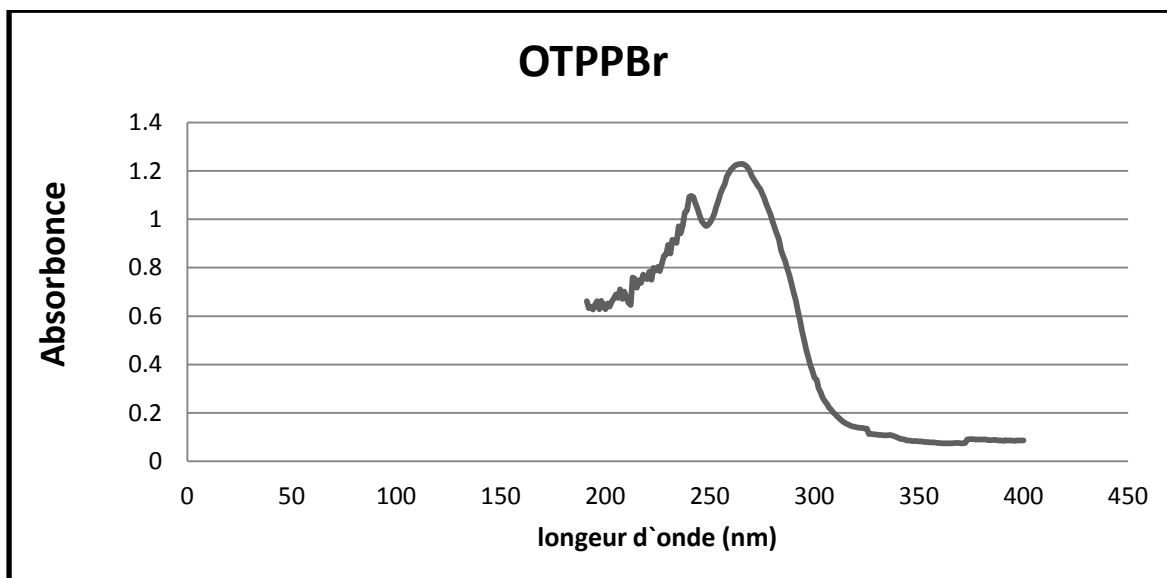


Figure 40: Spectre UV-vis d'oxydation de triphénylphosphonium bromide.

VI.5. Les Matériaux utilisés:

Composée	densité (g/ ml)	Point de fusion	Pureté (%)	Emploi dans la préparation	Mass Molaire (g/mol)
Toluène	0,86-0,87	110,6	99	Catalyseur	92,14
NaOH	/	318	99	Réactif	39,9971
MgSO4	2,66	/	98	Catalyseur	246,48
Dichlorométhane	1,3266	39,6	99	Réactif	84,93
Acétone	0,7845	56,05	99	Nettoyage	58,08
Acétate d'éthyle	/	-83,6	99	Catalyseur	88,1051

Tableau 5: Caractéristiques des composés utilisés dans la préparation.



Conclusion général :

Au cours de ce travail nous avons synthétisés quelques sels phosphonium et leur dérivées. Nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux composés de types des sels phosphonium. Ces derniers sont obtenus essentiellement à partir de triphenyl phosphine.

La mise au point de la synthèse de ces types d'imines s'est révélée particulièrement intéressante en elle-même, d'où un intérêt porté sur une large gamme de structures. D'autre part, nous nous sommes focalisés sur la synthèse d'un nouveau composé quelle est l'oxydation de ses sels obtenue. Sur la base des résultats obtenus nous pouvons conclure que :

Le triphenyl phosphonium bromide et leur oxyde et l'oxyde de triphénylphosphonium chlorure a été synthétisé avec succès à un rendement élevée.

D'après les analyses obtenue, nous attendons leur pouvoir inhibiteur contre la corrosion d'après l'étude de Mansouri al [1,2].

En effet, plusieurs essais ont été réalisés, en jouant sur les conditions opératoires apportées au milieu réactionnel, nous sommes parvenus à un rendement de 96,6% après 3heurs de chauffage sous agitation à reflux en présence de toluène comme catalyseur, pour le composé de condensation dérivé du sel obtenue.

L'orientation vers un deuxième type de synthèse est l'oxydation des sels obtenue, a ensuite été motivée par l'utilisation d'un catalyseur basique (NaOH), dont le rôle est d'activer le pouvoir nucléophile. Cette modification nous a permis d'aboutir à la synthèse des oxydes de TPPBr et TPPCl avec un rendement de 97%. Ces composés synthétisés sont identifiés et caractérisés au moyen des méthodes spectroscopiques habituelles comme l'ultraviolet et l'infrarouge. Lors de la mise en œuvre de ces techniques d'analyse, nous avons pu mettre en évidence les structures des composés synthétisés, tout en appréciant leur pureté.

Comme perspectives à ce travail, on peut proposer ce qui suit :

- l'application de ces composés dans le domaine de la biologie.
- Identification on plus de ces composés par d'autres méthodes spectroscopiques habituelles comme a résonance magnétique nucléaire ^1H et la spectrométrie de masse pour plus confirmer la structure exacte de ces composes.



Références

Bibliographique:

- [1]: D. E. C. Corbridge, *Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry, and Technology*, 5^e éd. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [2]: Masse molaire calculée d'après « Atomic weights of the elements 2007 », sur www.chem.qmul.ac.uk.
- [3]: One-pot synthesis of benzyl triphenylphosphonium acetates from the corresponding activated benzyl alcohols Paola Hernández, Alicia Merlino, Alejandra Gerpe, Williams Porcal, Oscar E. Piro, Mercedes González and Hugo Cerecetto *Arkivoc* 2006.
- [4]: phosphonium Acetate Synthesis en.wikipedia by Ronhjones 22 July 2006.
- [5]: *Studies in Organophosphorus Chemistry. I. Conversion of Alcohols and Phenols to Halides by Tertiary Phosphine Dihalides* G. A. Wiley, R. L. Hershkowitz, B. M. Rein, B. C. Chung *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86 (5), pp 964–965 .
- [6]: Structural dependence of the reagent Ph_3PCl_2 on the nature of the solvent, both in the solid state and in solution; X-ray crystal structure of trigonal bipyramidal Ph_3PCl_2 , the first structurally characterised five-coordinate R_3PCl_2 compound Stephen M. Godfrey, Charles A. McAuliffe, Robin G. Pritchard and Joanne M. Sheffield *Chem. Commun.*, 1998.
- [7]: Lang (editor), L., *Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region*, 1965, 5, 189.
- [8]: Patricia.fidi, Chemical structure of triphénylphosphine, 26 December 2006.
- [9]: Wikipédia: Réaction de Wittig (page consultée le 10 mai 2012).
- [10]: Carl L. Yaws, *Handbook of Thermodynamic Diagrams*, vol. 3, Huston, Texas, Gulf Pub. Co., 1996 (ISBN 0-88415-85)
- [11]: A new aldehyde synthesis Samuel G. Levine *J. Am. Chem. Soc.*; 1958; 80(22); 6150-6151.
- [12]: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/259063?lang=en®ion=DZ&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xorders-_-prodRecCold2-1.

- [13] : Pierre Trambouze, Jean-Pierre Wauquier, *Le développement des procédés de raffinage et de pétrochimie*, Technique, 1975, 242 p. (ISBN 2710802597), p. 51.
- [14] : A. Hamdi, Thèse de Magister "Milieu phosphorique et Extraction de l'Uranium", Université Houari boumèdiene, Alger, (1985).
- [15]: Taube M., J. Inorg. Nucl Chem. 12, 174, (1959).
- [16]: J. Starryand E. Hlardky, Anal. Chem. Acta, 28, 227, (1963).
- [17]:W.W. Schulz, J.D. Navratil, Science and technology of tributylphosphate. Ed, CRC Press, Vol. 1, P.3, Florida, USA, 1984.
- [18] : A. Oubouzar, Thèse de magister, USTHB-Alger, 1983.
- [19]: D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [20]: J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, Solvent Extraction Principe and Practice,second edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [21]: Schulz+Partner GmbH Verfahrenstechnik Carl-Zeiss-Str.11 D-79331 Teningen.
- [22]: Jordan S, Moshiri B, Durand R. Automation of Liquid-liquid extraction using phase boundary detection. JALA. 2002; 7(1): 7–77
- [23]: Guillaume Grzych, Claire Duployez , Exercices : méthodologie De Boeck Superieur, 09/05/2017.
- [24]: H Padleckas 16:47, 27 December 2005 (UTC), wikipédia.
- [25]: HOREL Stéphane et LENTIN Jean-Pierre, drogues et cerveau, Actuel édition du Panama, Paris, 2005.
- [26]: J-P Hébert & D. Griffon, Toutes les bières moussent-elles ?, Editions Qua, 2010
- [27]: écoval distillerie se guide d'aide à l'application septembre 2010.
- [28]:"Production du vide - Rôle d'une pompe à vide " Techniques de L'Ingénieur, 5 août 2016.
- [29]: Applications de la distillation, sur le site :<http://sciences-physiques.ac-montpellier.fr>

- [30] : Mahuzier G., Hamon M., Ferrier D., Prognon P. Chimie analytique. Méthodes de séparation. Tome 2. 3^{ème} édition. Masson, Paris, 1999: 1-312.
- [31]: Dr. BENABDALLAH Hassiba, Analyses biochimiques, Université Ferhat Abbas de Sétif Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, 2016.
- [32]: Techniques de l'ingénieur: articles relatifs à la filtration.
- [33] : Sonia Marceau, Cégep de Ste-Foy, Wiki des techniques - Wikispaces.
- [34]: cristallisation, sur le site : <https://www.espritsante.com/articles/procedes-fabrication>
- [35]: Narayan S. Tavare, *Industrial Crystallization: Process Simulation Analysis and Design*, Springer Science & Business Media, coll. « The Plenum Chemical Engineering Series », 2013, 528 p.
- [36]: Laurence M. Harwood, Christopher J. Moody (1989). Experimental organic chemistry: Principles and Practice. Oxford: Blackwell Scientific Publications. pp. 127–132. ISBN 0-632-02017-2.
- [37]: Recristallisation, sur le site : <http://www.exchem.fr/recristallisation.htm>.
- [38]: Eddy Flamand, Jacques Bilodeau, Chimie organique expérience de laboratoire, Griffon, p.5.
- [39]: Craig R.E.R. 1989 - Rapid, Efficient Determination of Recrystallization Solvents at the Microscale Level - *J. Chem. Ed*
- [40]: Bégin D., Gérin M. Solvants industriels. Les grandes familles de solvants organiques. Chap. 2: Utilisation et aspects physico-chimiques. Ed. Masson, 2002: 13-38.
- [41]: Recristallisation, sur le site : wiki.scienceamusante.net/index.php?title=Recristallisation.
- [42] : Emilian Koller, Aide-mémoire Génie chimique 4^e édition, Dunod, Paris, 2001, 2005, 2010, 2013 ISBN 978-2-10-070073-8.
- [43]: R. Feistel and W. Wagner, « *A New Equation of State for H₂O Ice Ih* », 2006 (DOI 10.1063/1.2183324), p. 1021–1047.

- [44]: La relation exacte est exprimée dans la formule de Clapeyron.
- [45]: « J10 Heat: Change of aggregate state of substances through change of heat content: Change of aggregate state of substances and the equation of Clapeyron-Clausius » (consulté le 19 février 2008).
- [46]: <http://www.stuart-equipment.com/product.asp?dsl=114>.
- [47]: Bounias 1983 - L'analyse biochimique quantitative par nano chromatographie en couche mince - Masson.
- [48]: <http://www.lachimie.fr/analytique/chromatographie/CCM/ccm.php>.
- [49]: <http://www.exchem.fr/ccm.htm>.
- [50]: Levine S.G. 1990 - Identification of Unknowns by Melting Point and Thin-Layer Chromatography in Combination - *J. Chem. Ed.*, 67.
- [51]: Skoog, et. al., Principles of Instrumental Analysis, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 2007, 169-173.
- [52]: JAMES, INTRODUCTION to UV-Vis Spectroscopy, in **SPECTROSCOPIE**, Sur le site : <https://www.masterorganicchemistry.com/2016/09/16/introduction-to-uv-vis-spectroscopy>.
- [53]: Royal Society of Chemistry, advancing the chemical science, 2009, sur le site: www.rsc.org.
- [54]: George, W.O. and P.S. McIntyre, *Infrared spectroscopy* 1987: John Wiley & Sons Inc.
- [55]: Walte B.A. - An Aufbau Methodology for the Modeling of Rotational Fine Structure of Infrared Spectral Bands - *J. Chem. Ed.*, 66, p. 805-809, 1989.
- [56]: R. T. CONLEY. *Infrared Spectroscopy*. Alin and Bacon Inc., 1966.
- [57] : Lotfi Mouni, Maitres de conférences classe A, Directeur du laboratoire de recherche LGVRNAQ, COURS DE SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.
- [ID, 2018] : Imane DERBALI , université Ghardaia, 2018.

