



N° Ordre...../F.S.E/UAMOB/2026

## MEMOIRE DE FIN DE CYCLE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Présenté par

***SELLAM Rania & RAHAL Ikram***

***Thème***

*Synthèse, Caractérisation et Application catalytique des  
Hétéropolyacides de type Keggin dans la réaction  
d'estérification*

Soutenue publiquement le : 24 / 05 / 2026 devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> KHEDIDJI Sid Ali	Président	Univ. Bouira
M <sup>me</sup> MANSOURI Sadia	Promotrice	Univ. Bouira
M <sup>r</sup> CHEKNOUN Salem	Co-promoteur	Univ. Tizi-Ouzou
M <sup>me</sup> HAMRI Nadia	Examinatrice	Univ. Bouira
M <sup>me</sup> LARBI Hassina	Examinatrice	Univ. Bouira

## *Dédicaces*

*À mon cher père, qui a toujours été ma source de force et de soutien,  
À ma chère mère, qui a toujours été et restera une source de tendresse  
et de patience,*

*À mes frères et ma sœur, mon soutien et mes compagnons de route,  
Sans oublier mon fiancé, pour son amour, son soutien et ses  
encouragements constants,*

*Je vous dédie ce modeste travail en témoignage de ma profonde  
gratitude pour tout l'amour, les sacrifices et le soutien constant que  
vous m'avez offerts.*

*Vous avez toujours été à mes côtés, me soutenant et m'encourageant  
à avancer ; grâce à vous, j'ai surmonté les difficultés et poursuivi  
mon chemin avec confiance.*

*J'espère être toujours à la hauteur de vos attentes,  
et que ce travail soit le fruit de vos prières et de vos efforts à mes  
côtés.*



## *Dédicaces*

*Je rends grâce à dieu de m'avoir rendue une personne rêveuse avec une grande ambition, je dédie ce modeste travail à la mémoire de mon cher père, et de mes frères Youghourtha et Amar, qu'Allah leur fasse miséricorde et les accueille en son vaste paradis. Puisse ce travail être une modeste prière pour leurs âmes.*

*À ma reine, ma chère mère, qu'Allah la protège et la garde, source de ma force et de ma réussite.*

*À mon cher frère Samir, merci pour ton soutien, ta confiance et ta présence dans ma vie.*

*À ma famille RAHAL, dont je suis fière d'être issue et que j'ai l'honneur de représenter.*

*À la famille ZENNOUCHE.*

*À mon amie d'enfance Imen, et ma chère amie feriel. Mes âmes sœurs, merci d'avoir été à mes côtés dans les moments les plus difficiles.*

*À mon binôme Rania, avec qui j'ai partagé ce voyage académique merci pour ta collaboration fructueuse et ton soutien.*

*À mes amies Aya et Melissa et toutes les personnes qui m'ont connu et accompagné durant tout ce parcours.*



# **Remerciements**

*Avant tout, on remercie le bon Dieu le miséricordieux, le puissant pour nous avoir guidé et pour sa protection et pour nous avoir donné la bonne volonté.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude à **Madame MANSOURI Sadia**, Maître de conférences Classe A à l'université de Bouira, notre encadrante, pour son suivi attentif, ses orientations précieuses, ses conseils, sa disponibilité, et son appui constant durant la réalisation de ce travail.*

*Nos remerciements s'adressent également à **Monsieur CHEKNOUN Salem**, Maître de conférences Classe A à l'université de Tizi-Ouzou, notre Co-encadreur, pour son soutien précieux, notamment pour la mise à disposition des produits et du matériel nécessaires à la réalisation de ce travail. Son aide a grandement facilité le bon déroulement de ce projet.*

*On remercie l'ensemble des membres de jury pour le soin avec lequel ils ont examiné ce manuscrit et pour la pertinence de leurs remarques.*

***Monsieur KHEDIDJI Sid Ali**, Maître de conférences Classe A à l'université de Bouira, nous fait un grand honneur en présidant ce jury de mémoire, qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.*

*Nous tenons à remercier également **Madame HAMRI Nadia** et **Madame LARBI Hassina**, Maîtres de Conférences Classe B à l'université de Bouira, pour l'honneur qu'elles nous font en examinant ce travail et de participer à ce jury.*

*Enfin, nous ne saurions conclure ces remerciements sans exprimer nos profondes reconnaissances et toutes nos affections à nos parents et à nos familles pour leurs soutiens constants, leurs aides précieuses et leurs encouragements, qui nous ont accompagnées tout au long de ce parcours.*

## *Liste des abréviations*

**POM** : PolyOxoMétallates.

**HPA** : HétéroPolyAcides.

**IR** : Infraouge.

**UV-Vis** : Ultraviolet-Visible.

**ATG** : Analyse Thermogravimétrique.

**ATD** : Analyse Thermique Différentielle.

**DRX** : Diffraction des Rayons X.

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage.

# Liste des figures

## Chapitre I : Revue bibliographique

<b>Figure I-1</b> : Étapes de formation des polyoxométallates.....	5
<b>Figure I-2</b> : Historique de développement des POMs.....	6
<b>Figure I-3</b> : Différentes structures des hétéropolyanions.....	7
<b>Figure I-4</b> : Représentation atomique de la structure Keggin.....	8
<b>Figure I-5</b> : Les isomères de la structure Keggin.....	8
<b>Figure I-6</b> : Représentation des structures secondaire et tertiaire de l'anion de Keggin.....	9
<b>Figure I-7</b> : Domaines d'utilisation des POMs.....	13
<b>Figure I-8</b> : Réaction d'estérification.....	14
<b>Figure I-9</b> : Protonation du groupe carbonyle de l'acide.....	16
<b>Figure I-10</b> : Attaque nucléophile de l'alcool sur l'acide carboxylique protoné.....	16
<b>Figure I-11</b> : Transfert du proton.....	16
<b>Figure I-12</b> : Élimination de la molécule d'eau.....	16
<b>Figure I-13</b> : Formation de l'ester et régénération de H <sup>+</sup> .....	17

## Chapitre II : Synthèse et caractérisation des catalyseurs HPAs

<b>Figure II-1</b> : Spectre IR de H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	25
<b>Figure II-2</b> : Spectre IR de H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	25
<b>Figure II-3</b> : Spectre UV-vis de H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	26
<b>Figure II-4</b> : Spectre UV-vis de H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	26
<b>Figure II-5</b> : Spectre DRX de H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	27
<b>Figure II-6</b> : Spectre DRX de H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	27
<b>Figure II-7</b> : Cliché au microscope électronique à balayage de l'acide H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	29
<b>Figure II-8</b> : Cliché au microscope électronique à balayage de l'acide H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	29
<b>Figure II-9</b> : Courbes ATG-ATD des hétéropolyacides H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> et H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	30

## Chapitre III : Activité catalytique des HPAs

<b>Figure III-1</b> : Photos du montage de la synthèse, séparation et du lavage de l'ester .....	35
<b>Figure III-2</b> : Montage de distillation.....	36
<b>Figure III-3</b> : Effet de la températures sur le rendement d'estérification.....	37

<b>Figure III-4</b> : Effet du rapport molaire acide /alcool sur le rendement d'estérification.....	38
<b>Figure III-5</b> : Effet du temps sur le rendement d'estérification.....	39
<b>Figure III-6</b> : Effet de masse sur le rendement d'estérification.....	40
<b>Figure III-7</b> : Spectre IR de formiate de butyle.....	41

### *Chapitre IV : Étude cinétique et mécanistique*

<b>Figure IV-1</b> : Taux de conversion de l'acide formique en fonction du temps en présence de $H_4SiW_{12}O_{40}$ .....	46
<b>Figure IV-2</b> : Variation de $-\ln(1 - \% \text{ conv})$ en fonction du temps pour l'estérification de l'acide formique en présence de $H_4SiW_{12}O_{40}$ .....	47
<b>Figure IV-3</b> : Schéma du mécanisme de Laungmuir-Hinshelwood.....	48
<b>Figure IV-4</b> : Schéma du mécanisme d'Eley-Rideal.....	50
<b>Figure IV-5</b> : Courbe représentant le mécanisme de LangmuirHinshelwood.....	52
<b>Figure IV-6</b> : Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal.....	52

# *Liste des tableaux*

## *Chapitre I : Revue bibliographique*

- Tableau I-1** : Les types d'atomes d'oxygène dans la structure des HPAs de type Keggin.....7
- Tableau I-2** : Constantes de dissociation des hétéropolyacides dans l'acétonitrile à 25°C....11

## *Chapitre II : Synthèse et caractérisation des catalyseurs HPAs*

- Tableau II-1** : Fréquences des bandes de vibrations IR des catalyseurs (cm<sup>-1</sup>).....24
- Tableau II-2** : Principales bandes d'absorption UV-Visible des HPAs étudiés.....26
- Tableau II-3** : Structure et paramètres de maille des hétéropolyacides.....28

## *Chapitre III : Activité catalytique des HPAs*

- Tableau III-1** : Effet de la nature des catalyseurs sur le rendement d'estérification.....36
- Tableau III-2** : Effet de différentes températures sur le rendement d'estérification.....37
- Tableau III-3** : Effet du rapport molaire acide /alcool sur le rendement d'estérification.....38
- Tableau III-4** : Effet du temps sur le rendement d'estérification.....39
- Tableau III-5** : Effet de masse du catalyseur sur le rendement d'estérification.....40
- Tableau III-6** : Fréquences des bandes de vibration IR caractéristiques de formiate du butyle.....41

## *Chapitre IV : Étude cinétique et mécanistique*

- Tableau IV-1** : Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration d'acide formique .....51

# *Table des matières*

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3

## *Chapitre I : Revue bibliographique*

I-Généralités sur les polyoxométallates .....	5
I-1-Définition.....	5
I-2-Historique.....	6
I-3-Structures des hétéropoyanions.....	6
I-3-1-Structure primaire .....	7
I-3-2-Structure secondaire et tertiaire.....	9
I-4-Préparations des hétéropolyacides de Keggin.....	10
I-5-Propriétés des polyoxométallates .....	10
I-5-1-Stabilité des polyoxométallates.....	10
I-5-2-Propriétés acido-basiques des polyoxométallates .....	11
I-5-3-Propriétés oxydoréductrices des polyoxométallates.....	12
I-5-4-Propriétés thermiques des polyoxométallates.....	12
I-5-5-Solubilité des polyoxométallates.....	13
I-6- Domaines d'application des polyoxométallates.....	13
I-6-1-En Catalyse.....	13
I-6-1- En médecine.....	14
I-6-3-Comme Matériaux fonctionnels.....	14
I-6-4- En chimie des solutions.....	14
II- Estérification de Fischer.....	14
II-1-Définition.....	14
II-2 -Propriétés de l'estérification.....	15
II-3-Rendement de la réaction d'estérification.....	15
II-4- Mécanisme de l'estérification.....	15
II-5-Domaines d'Application des esters.....	17
II-5-1-Industrie alimentaire et cosmétiques.....	17
II-5-2-Industrié des solvants.....	17
II-5-3-Domaine des revêtements et encres.....	18
II-5-4-Matériaux plastiques et polymères.....	18
II-6-Synthèse de formiate de butyle.....	18

Références bibliographiques.....	19
----------------------------------	----

## ***Chapitre II : Synthèse et caractérisation des catalyseurs HPAs***

II-1-Introduction.....	22
II-2- Synthèse des catalyseurs.....	22
II-2-1-Synthèse d'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}, xH_2O$ .....	22
a-Présentation.....	22
b-Mode opératoire.....	22
II-2-2- Synthèse d'hétéropolyacide $H_4SiW_{12}O_{40}, xH_2O$ .....	23
a-Présentation .....	23
b-Mode opératoire.....	23
II-3-Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs.....	24
II-3-1-Analyse par spectroscopie infrarouge.....	24
II-3-2-Analyse par spectroscopie UV-visible.....	26
II-3-3-Analyse par Diffraction des rayons X.....	27
II-3-4- Analyse microscopique électronique à balayage(MEB).....	28
II-3-5- Analyse thermique.....	30
II-4- Conclusion.....	31
Références bibliographiques.....	32

## ***Chapitre III : Activité catalytique des HPAs***

III-1- Introduction.....	34
III-2- Réaction d'estérification.....	34
III-2-1- Mise en œuvre de la réaction.....	34
III-2-2- Mode opératoire.....	34
a- Les étapes de réaction.....	34
b- Les étapes de séparation.....	35
c- La distillation.....	35
III-3- Calcul de rendement.....	36
III-4-Résultats d'activité catalytique.....	36
III-4-1-Effet de nature du catalyseur.....	36
III-4-2-Effet de la température de réaction.....	37
III-4-3-Effet du rapport molaire des réactifs.....	38
III-4-4-Effet du temps de réaction.....	39

III-4-5-Effet de la masse de catalyseur.....	39
III-5-Identification des produits synthétisés.....	40
III-5-1-Identification par spectroscopie Infrarouge.....	40
III-5-2-Identification par le point d'ébullition.....	41
III-6-Conclusion.....	42
Références bibliographiques.....	43

### *Chapitre IV : Étude cinétique et mécanistique*

IV-1-Introduction.....	45
IV-2-Étude cinétique .....	45
IV-2-1-Mode opératoire .....	46
IV-2-2- Evolution de la réaction en fonction du temps.....	46
IV-3-Etude mécanistique.....	47
IV-3-1-Mécanisme de Laungmuir-Hinshelwood.....	48
IV-3-2-Mécanisme d'Eley-Rideal.....	50
IV-3-3-Mode opératoire.....	51
IV-3-4-Interprétation des résultats.....	51
IV-4-Conclusion .....	53
Références bibliographiques .....	54
Conclusion générale .....	56

---

# *Introduction générale*

---

Au cours de ces dernières années, l'évolution rapide de l'industrie chimique s'est accompagnée de conséquences environnementales majeures liées notamment à la pollution des écosystèmes, à la production excessive des déchets chimiques toxiques ainsi qu'à la consommation énergétique élevée des procédés conventionnels [1,2].

Afin de résoudre ces défis, l'orientation de la chimie vers le développement de procédés chimiques plus efficaces, plus durables et respectueux des principes fondamentaux de la chimie verte est une priorité majeure. Cette démarche repose sur plusieurs stratégies, telles que la réduction des déchets, l'optimisation des conditions réactionnelles et l'utilisation de catalyseurs performants et écologiquement acceptables [3,4].

Dans ce contexte, les polyoxométallates, et plus particulièrement les hétéropolyacides (HPAs) de type Keggin occupent une place particulière en raison de leurs propriétés physico-chimiques exceptionnelles : une structure bien définie, une excellente stabilité thermique, une double activité acide et oxydoréductrice, une faible toxicité ainsi qu'une préparation relativement simple [5-7].

Grâce à ces caractéristiques, les HPAs sont largement utilisés comme catalyseurs dans diverses transformations chimiques, telles que les réactions d'estérification. Cette réaction fondamentale en chimie organique permet la formation d'esters à partir des acides carboxyliques et des alcools [9].

Les esters sont responsables de nombreuses odeurs et saveurs caractéristiques des fruits et des fleurs. Ils sont ainsi couramment utilisés dans les arômes alimentaires, les parfums, les produits cosmétiques, les solvants et certains produits pharmaceutiques [10].

Cependant, dans les méthodes conventionnelles, cette réaction est catalysée par des acides minéraux forts tels que HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, souvent corrosifs, toxiques et générateurs de déchets, ce qui pose des problèmes environnementaux et de sécurité [3,11].

Ce mémoire vise dans un premier temps, à évaluer l'efficacité des HPAs (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) dans la synthèse de formiate de butyle, obtenu par estérification de l'acide formique et butan-1-ol. Ce travail vise à élargir le domaine d'application de ces systèmes

catalytiques à la synthèse d'autres esters odorants d'intérêt potentiel dans le domaine des arômes [6,8].

Ce manuscrit est reparti en quatre chapitres :

- **Chapitre I : Revue bibliographique**

Ce chapitre propose une synthèse bibliographique approfondie et se compose de deux parties : les polyoxométallates et les esters.

- **Chapitre II : Synthèse et caractérisation des catalyseurs HPAs.**

Ce chapitre détaille la démarche expérimentale mise en œuvre incluant les conditions opératoires pour la synthèse des catalyseurs, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour analyser les catalyseurs telles que la spectroscopie FT-IR, la spectroscopie UV-visible, la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse thermique (ATG/ATD).

- **Chapitre III : Activité catalytique des HPAs.**

Ce chapitre présente, analyse et interprète des résultats obtenus concernant l'efficacité catalytique des HPAs et l'influence de différents paramètres opératoires sur le rendement de la réaction d'estérification de l'acide formique avec la butanol.

- **Chapitre IV : Etude cinétique et mécanistique.**

Ce chapitre est consacré à l'étude cinétique et mécanistique de la réaction d'estérification de l'acide formique par l'alcool butylique, en présence d'un catalyseur de type hétéropolyacide.

Enfin, une conclusion générale récapitule les résultats obtenus et les perspectives offertes par cette étude.

*Références bibliographiques*

- [1] P.T. Anastas, J.C Warner. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, 1998.
- [2] R.A.Sheldon. Green chemistry and resource efficiency. Green Chemistry, 2016, 18, 3180–3183.
- [3] P.T. Anastas, N. Eghbali. Green chemistry: principles and practice. Chemical Society Reviews, 2010, 39, 301–312.
- [4] J.H.Clark, D.J.Macquarrie. Handbook of Green Chemistry and Technology, Blackwell Science, 2002.
- [5] I.V. Kozhevnikov. Catalysis by Polyoxometalates, Wiley, 2002.
- [6] N.Mizuno, M. Misono. Heterogeneous catalysis. Chemical Reviews, 1998, 98, 199–218.
- [7] M.T. Pope. Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer, 1983.
- [8] T. Okuhara. Water-tolerant solid acid catalysts. Chemical Reviews, 2002, 102, 3641–3666.
- [9] J. McMurry. Organic Chemistry, 9 th Edition, Cengage Learning, 2016.
- [10] A.G. de Souza et al. Flavor esters and their applications. Food Chemistry, 2019.
- [11] J.H.Clark. Solid acids for green chemistry. Accounts of Chemical Research, 2002, 35, 791–797.

# Chapitre I

---

## *Revue bibliographique*

---

## I-Généralités sur les polyoxométallates

### I-1-Définition

Les polyoxométallates (POMs) également appelés hétéropolycomposés (HPCs), sont souvent désignés sous le nom de cluster métal-oxygène. Ce sont des nanocomposés inodores, non toxiques et de masses molaires élevées entre 2 et 4 Kg /mol.

Ils sont formés par l'assemblage d'hétéropolyanions (HPAs), de contre-ions et de molécules d'eau. Leur structure globale peut être représentée par la formule générale suivante :  $A_n[X_xM_mO_y] \cdot n H_2O$  avec :

- **X** : un hétéroatome ( $X = B, Al, Si, P, S, Ga, Ge$  ou  $As$ ).
- **M** : atome addenda (métal de transition) au degré d'oxydation le plus élevé ( $M=Mo(VI), W(VI), V(V), Nb(V)$ ).
- **A** : contre-ion (proton, alcalin, alcalino-terreux, métal de transition ou groupement organique).

Un polyoxométallate peut être :

- Sous forme acide ( $A=H^+$ ), on parle alors d'hétéropolyacide.
- Sous forme de sel soluble ou insoluble ( $A=$  un cation métallique ou organique), appelé hétéropolysel.

Ces édifices sont généralement formés à partir de la condensation des précurseurs de tétraoxométallates  $[MO_4]$  à pH contrôlé [1,2]. La figure I-1 décrit les étapes de formation des polyoxométallates.

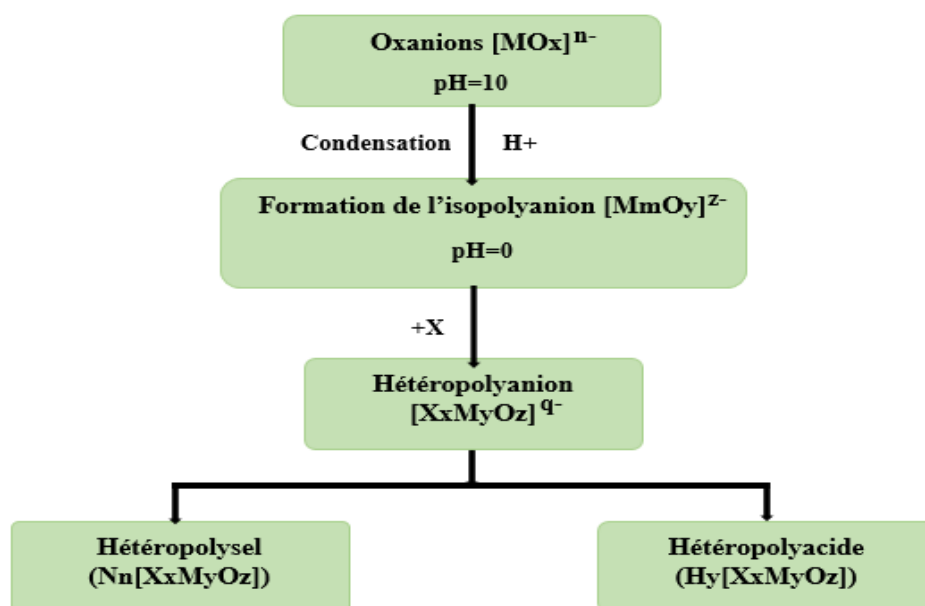
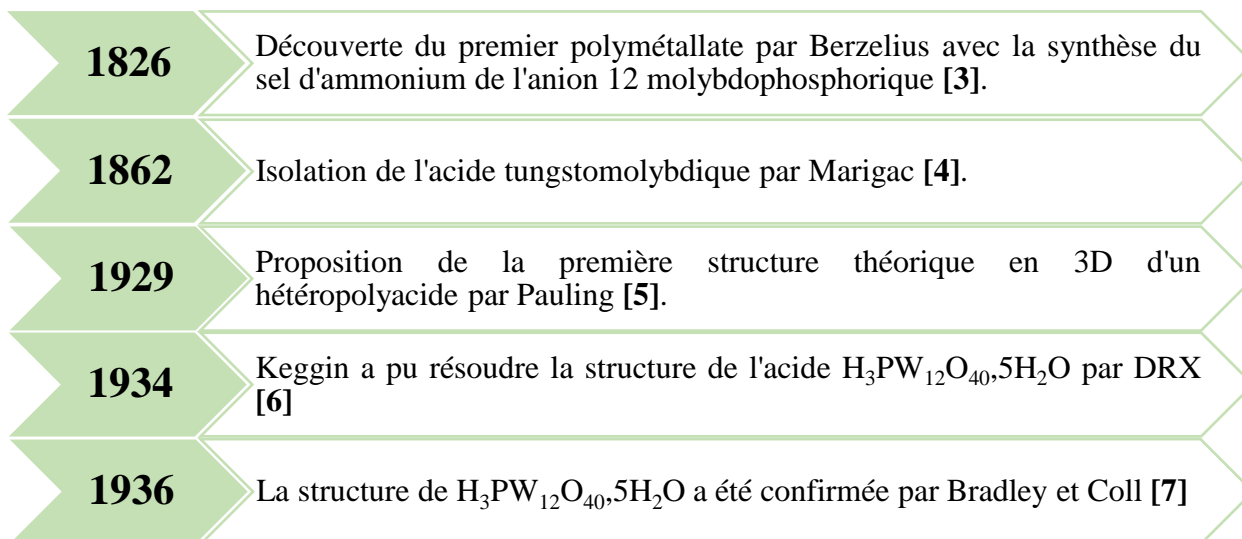


Figure I-1 : Étapes de formation des polyoxométallates.

## I-2-Historique

Ces solides cristallins ont été découverts aux débuts XIX<sup>ème</sup> siècle et leur synthèse a connu un développement important au cours de XX<sup>ème</sup> siècle grâce aux progrès des techniques de caractérisation structurale, la figure ci-dessous illustre le développement des POMs.

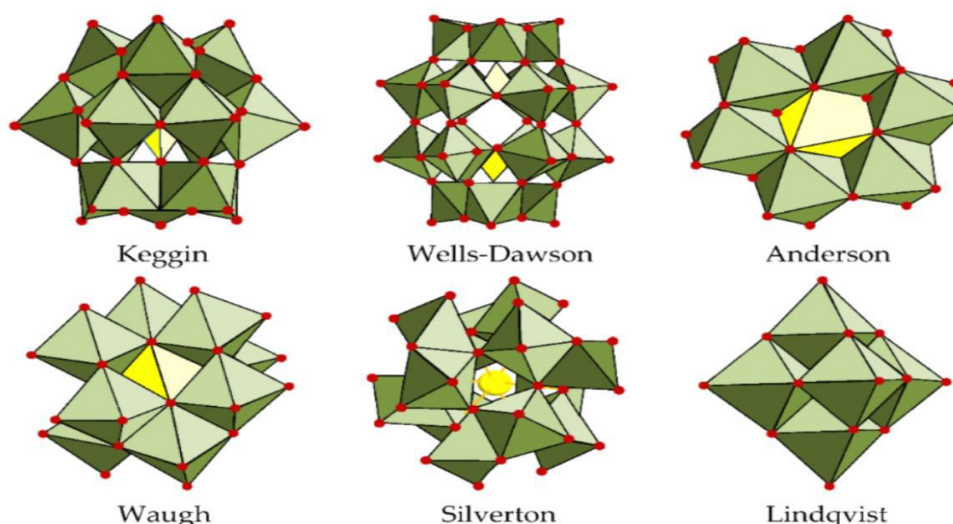


**Figure I-2 :** Historique de développement des POMs.

## I-3-Structures des hétéropolyanions

En fonction de la composition et de la structure, les HPAs sont classés dans plusieurs groupes portant le nom de celui qui les a découvertes, les plus répandues sont [8] :

- Hétéropolyanion de type Keggin :  $[X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}]$ .
- Hétéropolyanion de type Dawson :  $[X^{2n+}M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}]$ .
- Hétéropolyanion de type Anderson :  $[X^{n+}M_6O_{24}^{(12-n)-}]$ .
- Hétéropolyanion de type Waugh :  $[X^{n+}M_9O_{32}^{(10-n)-}]$ .
- Hétéropolyanion de type Silverton :  $[X^{n+}M_{12}O_{42}^{(12-n)-}]$ .
- Hétéropolyanion de type Lindqvist :  $[M_6O_{19}^{2-}]$ .



**Figure I.3** : Différentes structures des hétéropolyanions.

Dans ce travail, on s'intéressa particulièrement à la structure Keggin.

### I-3-1-Structure primaire

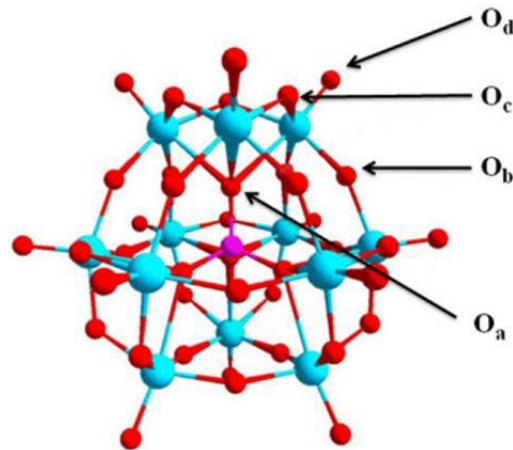
La structure d'un hétéropolyanion est dite une structure primaire. Parmi les différentes structures existantes, la structure contenant un hétéroatome tétraédriquement coordonné est connue sous le nom de structure de Keggin. Elle est décrite par la formule :  $[X^{n+} M_{12}O_{40}^{(8-n)-}]$ , avec un rapport métal/hétéroatome (M/X) égal à 12.

Elle est constituée de quatre groupements trimétalliques  $M_3O_{13}$ , chacun formé de trois octaèdres  $MO_6$  reliés entre eux par leurs sommets. Ces unités sont assemblées par une symétrie tétraédrique autour d'hétéroatome central X.

Dans cette structure, on distingue quatre types différents d'atomes d'oxygène (Tableau I-1 et figure I-4).

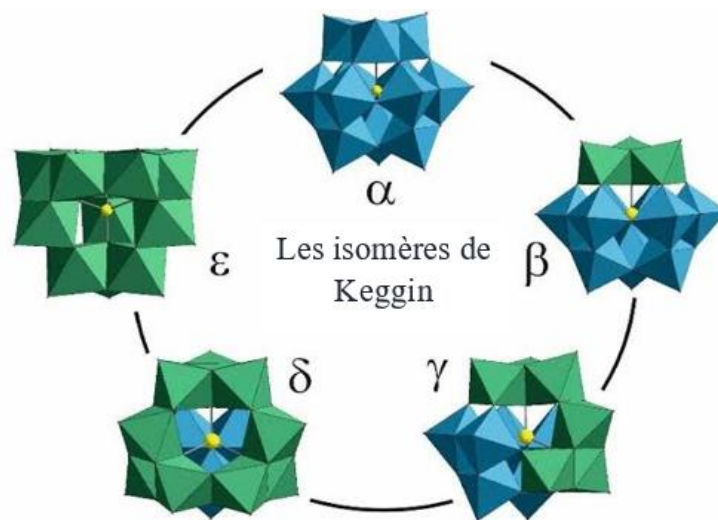
**Tableau I-1** : Les types d'atomes d'oxygène dans la structure d'HPA du type Keggin [9,10].

Type d'atomes d'oxygène	Nombre d'atomes	Liaison chimique
Oa	4	communs au tétraèdre central $XO_4$ et à 3 octaèdres $MO_6$ partageant les arêtes. Ils assurent la liaison <b>X-Oa-M</b>
Ob	12	communs à 2 octaèdres partageant un sommet assurant la liaison <b>M-Ob-M</b> entre deux groupements $M_3O_{13}$
Oc	12	communs à 2 octaèdres partageant une arête assurant la liaison <b>M-Oc-M</b> à l'intérieur d'un groupement $M_3O_{13}$
Od	12	liés par une double liaison à un atome métallique <b>M=Od</b>



**Figure I-4** : Représentation atomique de la structure Keggin.

La géométrie de l'anion Keggin peut exister sous 5 isomères ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ), résultant de la rotation d'un angle  $\pi/3$  d'un ou plusieurs triades métalliques  $M_3O_{13}$  (Figure I-5). Cette rotation modifie la connectivité entre les octaèdres, tout en conservant la formule globale. Toutefois seuls les isomères  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ont été synthétisés et caractérisés.



**Figure I-5** : Les isomères de la structure Keggin.

- **L'isomère  $\alpha$**  : il est connu par sa grande stabilité thermodynamique, caractérisé par une symétrie **Td**. Il correspond à une structure dans laquelle les quatre unités trimétalliques  $M_3O_{13}$  sont liées entre elles par partage de sommets, sans rotation.
- **L'isomère  $\beta$**  : il possède une symétrie **C<sub>3v</sub>** et résulte de la rotation d'une seule triade de  $60^\circ$  autour de l'axe **C<sub>3</sub>**.
- **L'isomère  $\gamma$**  : il résulte de la rotation de deux unités  $M_3O_{13}$ , ce que lui confère une symétrie **C<sub>2v</sub>**.

Par ailleurs les isomères  $\delta$ ,  $\epsilon$  sont des isomères théoriques et ne sont pas encore été observés expérimentalement. Le premier résulte de la rotation de trois triades métalliques de  $60^\circ$  ce qui conserve un axe principal  $C_3$  et des plans verticaux de symétrie ( $C_{3v}$ ) et l'isomère  $\epsilon$  (symétrie  $T_d$ ) est obtenu par la rotation simultanée de toutes les triades métalliques [11].

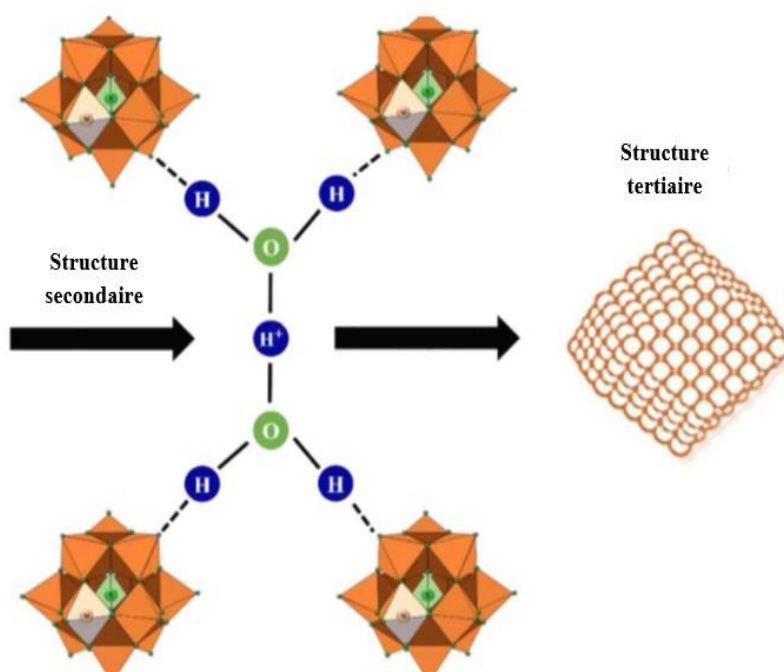
### I-3-2-Structure secondaire et tertiaire

La structure secondaire du polyoxométallate correspond à la disposition de l'hétéropolyanion, du contre-ion et de l'eau de cristallisation dans le réseau cristallin.

À l'état hydraté, la structure cristalline de certains hétéropolyacides (HPAs) tel que  $H_4SiMo_{12}O_{40}, 13H_2O$  est relié d'une façon régulière grâce aux molécules d'eau où les ponts hydrogène assurent la liaison entre les groupements métalliques (Mo, W) du polyanion et les molécules d'eau, stabilisant ainsi la structure cristalline [12].

Quant à la structure tertiaire, elle dépend principalement des propriétés physiques des HPAs telles que la solubilité, la polarité et les interactions inter-anioniques [13].

La figure I-6 illustre les structures secondaires et tertiaires d'un anion Keggin, montrant comment les polyanions et l'eau de cristallisation s'assemblent dans le réseau cristallin.

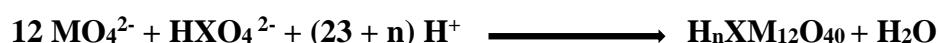


**Figure I-6** : Représentation des structures secondaire et tertiaire de l'anion de Keggin.

### I-4-Préparations des hétéropolyacides de Keggin

La synthèse des hétéropolyanions dépend principalement de la nature et la stoechiométrie des réactifs, de la température de réaction et du pH du mélange réactionnel.

En général, la préparation d'une espèce hétéropolyanionique suit une méthode classique appelée «méthode Ether ». Elle repose sur l'acidification d'un mélange contenant des oxo-anions et des hétéroatomes par l'addition d'un acide minéral HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HClO<sub>4</sub> qui favorise l'auto-assemblage des réactifs conduisant à la formation du polyanion selon la réaction générale suivante :



L'ajout de l'éther à un mélange fortement acide du POM produit une phase visqueuse de haute densité qui peut être séparée des deux autres phases.

### I-5- Propriétés des polyoxométallates

En plus de leur grande versatilité structurale, les polyoxométallates présentent une diversité remarquable de réactivité et de propriétés intrinsèques, parmi celles qui sont les plus étudiées, on trouve :

#### I-5-1-Stabilité des polyoxométallates

En solution, la stabilité des POMs est influencée par plusieurs paramètres :

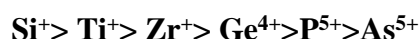
- La nature de l'atome de coordination et de l'hétéroatome : certains métaux et hétéroatomes stabilisent mieux la structure que d'autres.
- L'acidité de milieu et la nature de solvant : les POMs sont généralement plus stables en milieu acide, des solvants polaires peuvent aussi favoriser la solubilité et la stabilité.
- La concentration : à faible concentration, certains POMs peuvent se dissocier en unités plus simples ; à forte concentration, la polymérisation est favorisée.

L'hydrolyse déstabilise les POMs dans l'ordre suivant [14] :

- **Hétéroatome (X) :**



- **Atome de coordination (M) :**



Généralement, les POMs sont stables dans les milieux organiques [15,16].

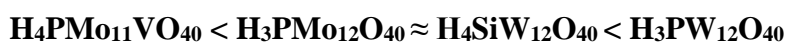
À l'état solide, la stabilité des polyoxométallates dépend principalement de la nature des constituants (métaux de transition et hétéroatome) ainsi que de la structure cristalline. Le POM le moins stable commence à se dégrader à 350°C tandis que les POMs les plus stables (comme ceux à base de tungstène et phosphore) peuvent résister à des températures plus élevées.

### I-5-2-Propriétés acido-basiques des polyoxométallates

Les hétéropolyacides de type Keggin présentent en solution aqueuse une acidité de Brönsted très élevée et plus forte que les acides minéraux tel que HCl, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>... [14] (Tableau I-2).

Cette propriété est le résultat de la dispersion de la charge négative sur les atomes d'oxygène en réduisant les densités électroniques [17].

L'ordre d'acidité des HPAs en solution aqueuse est le suivant :



- **Influence de l'hétéroatome (X)**

L'acidité augmente avec la charge et la capacité de polarisation de l'hétéroatome central :



Ainsi, les HPAs contenant **P(V)** sont plus acides que ceux contenant **Si(IV)** ou **B(III)**.

- **Influence des atomes addenda (M)**

L'acidité dépend aussi de la nature du métal addenda (coordination octaédrique MO<sub>6</sub>) :



Les polyoxométallates à base de **tungstène (W)** sont les plus acides, suivis de ceux au **molybdène (Mo)**, puis au **vanadium (V)**

**Tableau I-2** : Constantes de dissociation des hétéropolyacides dans l'acétonitrile à 25°C [18].

acide	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>	pKa <sub>3</sub>
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	1.6	3.0	4.0
H <sub>4</sub> PW <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	1.8	3.2	4.4
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	2.0	3.6	5.3
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	2.0	3.6	5.3
H <sub>4</sub> SiMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	2.1	3.9	5.9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.6	-	-
HCl	4.3	-	-
HNO <sub>3</sub>	9.4	-	-

À l'état solide, la force d'acidité des HPAs est comparable à celle observée en solution [19], ce qui conduit à les considérer comme des superacides.

Concernant l'acidité de Lewis, celle-ci dépend de la présence des sites acides de type Lewis associés aux cations métalliques ; elle est proportionnelle à l'électropositivité de ces cations [20].

### I-5-3-Propriétés oxydoréductrices des polyoxométallates

Le degré d'oxydation élevé des atomes métalliques, associé à une couche de valence vacante correspondant à des configurations électroniques  $d^0$  et  $d^1$ , permet aux POMs d'accepter jusqu'à 32 électrons sans modification significative de leur géométrie.

En général, ces propriétés sont influencées de la nature de l'hétéroatome X, de métal M ainsi que du type de contre ion. Elles varient selon les tendances suivantes :

- Selon l'atome X : **Si < Ge < P < As** [21,22].
- Selon l'atome M : **W < Mo < V** [23].

Les propriétés redox peuvent être modulées par plusieurs facteurs, notamment la chaleur de formation des oxydes, le potentiel ionique et l'électronégativité. Elles ont été très étudiées par des méthodes polarographiques [24].

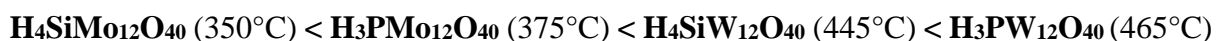
### I-5-4-Propriétés thermiques des polyoxométallates

À l'image des autres propriétés, la stabilité thermique des polyoxométallates dépend de la nature de leurs constituants. Parmi les différentes structures des POMs, celle de type Keggin est reconnue comme étant la plus stable.

L'interprétation du comportement thermique repose sur le type d'eau contenu dans la structure :

- **L'eau de cristallisation** (ou eau d'hydratation) est éliminée dans un intervalle de température compris entre 30 et 200°C.
- **L'eau de constitution** (issue de l'association des protons de l'HPA avec les atomes d'oxygènes du polyanion) est éliminée entre 250 et 450°C, généralement accompagnée de la décomposition de l'HPA en oxydes métalliques [25].

Pour la série Keggin, la stabilité thermique évolue selon l'ordre suivant :



### I-5-5-Solubilité des polyoxométallates

La solubilité des hétéropolysels est étroitement liée à la taille du contre-ion (cation), les structures contenant de petits cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , etc.) se dissolvent facilement dans les solvants aqueux et polaires. En revanche, celles formées avec de cations volumineux ( $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , etc.) présentent une solubilité préférentielle dans les solvants organiques.

### I-6- Domaines d'application des polyoxométallates

La diversité des propriétés des polyoxométallates confère à ces composés un large éventail d'applications. Ils suscitent un intérêt majeur dans divers domaines scientifiques, tels que la chimie analytique, la catalyse, la biologie en médecine ainsi que la science des matériaux, comme illustré dans la figure I-7.

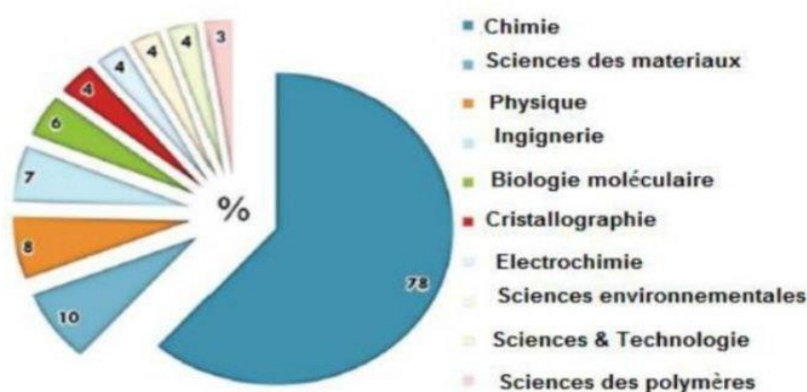


Figure I-7 : Divers domaines d'utilisation des POMs.

#### I-6-1- En catalyse

L'intérêt scientifique porté aux hétéropolyanions en tant que catalyseurs n'a cessé de croître au cours des dernières décennies, en raison de leur polyvalence fonctionnelle. Leur capacité à intervenir aussi bien dans des réactions acides que dans des processus d'oxydoréduction en phase homogène ou hétérogène, leur confère un rôle essentiel dans de nombreuses transformations chimiques.

Cette remarquable flexibilité explique que près de 80 à 85% des brevets et publications liés aux HPAs concernent leurs applications catalytiques [26].

Ces composés sont particulièrement reconnus pour leur efficacité dans de nombreuses réactions de catalyse acide, telles que l'hydrolyse, l'estérification et la polymérisation.

Par ailleurs, en catalyse redox, ils démontrent d'excellentes performances dans l'oxydation de nombreux substrats organiques, notamment le cyclohexane, le cyclohexanol, les alcanes et les alcènes. Une application industrielle majeure réside dans la conversion du propylène en acide acrylique, un intermédiaire essentiel pour l'industrie chimique actuelle.

### I-6-2-En médecine

Les HPAs ont démontré, à travers diverse études, des activités biologiques notables, notamment antivirales et antitumorale. Par exemple, le composé  $[\text{NH}_3\text{Pr}]_6 [\text{Mo}_7\text{O}_{24}].3\text{H}_2\text{O}$ , caractérisé par une activité antitumorale, exerce une inhibition marquée de la prolifération des cellules tumorales [27].

### I-6-3-Comme Matériaux fonctionnels

Grace à leur architecture modulable, les POMs sont intégrés dans l'élaboration de matériaux hybrides destinés aux capteurs électrochimiques (détection du glucose et de polluants), de films minces conducteurs et les nanocomposites présentant des propriétés magnétiques. Leurs caractéristiques conductrices en font des candidats particulièrement prometteurs pour des applications en nanoélectronique.

### I-6-4- En chimie des solutions

Les polyoxométallates catalysent la réduction des alcools, comme le méthanol en hydrocarbures [28]. À l'inverse, ils permettent l'oxydation des hydrocarbures insaturés en cétones, aldéhydes, acides ou alcools [29]. Parmi les réactions typiques, on peut citer l'oxydation du propylène en isobutylène, en acide acrylique et en acide méthacrylique, ainsi que l'oxydation des hydrocarbures aromatiques, la polymérisation et l'époxydation des oléfines.

## II- Estérification de Fischer

### II-1-Définition

L'estérification est une réaction classique en chimie organique, au cours de laquelle un acide carboxylique (-COOH) réagit avec un alcool (-OH) pour former un (-COOR) et molécule d'eau conformément à l'équation générale suivante :

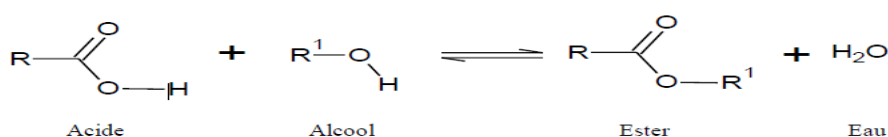


Figure I-8 : Réaction d'estérification.

## II-2 -Propriétés de l'estérification

L'estérification est une réaction chimique particulièrement importante en chimie organique, caractérisée par plusieurs propriétés :

- **Transformation lente** : la réaction est généralement lente, mais le chauffage permet d'accélérer sa cinétique [30].
- **Réversibilité** : il s'agit d'une réaction réversible, pouvant évoluer dans le sens de l'hydrolyse.
- **Réaction partielle** : la réaction est limitée par un équilibre chimique, ce qui peut réduire le rendement final.
- **Caractère athermique** : la réaction ne s'accompagne ni de dégagement, ni d'absorption significative de chaleur.
- **Effet de la pression** : selon le principe de Le Châtelier, le déplacement de l'équilibre, est indépendant de la pression puisque les réactifs sont des liquides.

## II-3-Rendement de la réaction d'estérification

Le rendement d'une réaction d'estérification est défini comme la fraction d'ester effectivement produit par rapport à la quantité théorique maximale. Pour l'améliorer, plusieurs stratégies peuvent être adoptées :

- Selon de principe de Le Chatelier, l'emploi d'un excès d'alcool favorise le déplacement de l'équilibre vers les produits.
- La sélection d'un catalyseur acide performant augmente à la fois la vitesse de réaction et le rendement.
- Enfin, le remplacement de l'acide carboxylique par un dérivé plus réactif, tel qu'un anhydride, permet d'atteindre des rendements pratiquement quantitatifs, au prix d'une moindre écologie de la réaction.

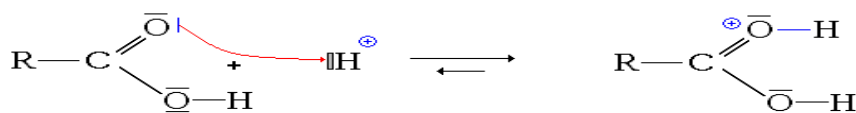
La combinaison de ces différentes stratégies permet généralement d'atteindre des rendements supérieurs à 90%.

## II-4- Mécanisme de l'estérification

Le processus d'estérification catalysée par un acide se déroule en cinq étapes principales [31] :

### 1- Protonation de fonction carbonyle de l'acide

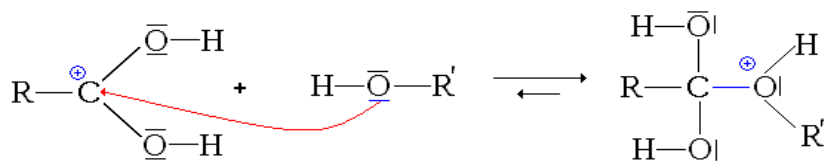
L'atome d'oxygène du groupe carbonyle ( $C=O$ ) de l'acide carboxylique se protone grâce au catalyseur acide. Cela rend le carbone du carbonyle plus électrophile et donc plus susceptible à l'attaque nucléophile.



**Figure I-9 :** Protonation du groupe carbonyle de l'acide.

## 2- Attaque nucléophile de l'alcool

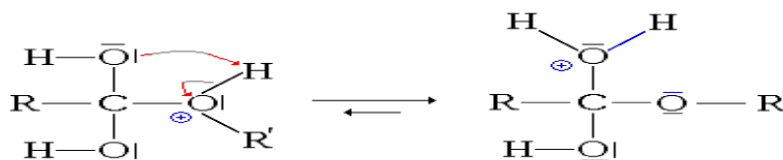
L'alcool agit comme nucléophile et attaque le carbone électrophile du carbonyle protoné. Cette étape forme un intermédiaire tétraédrique où le carbone central est lié à quatre groupes différents.



**Figure I-10 :** Attaque nucléophile de l'alcool sur l'acide carboxylique protoné.

## 3- Transfert de proton

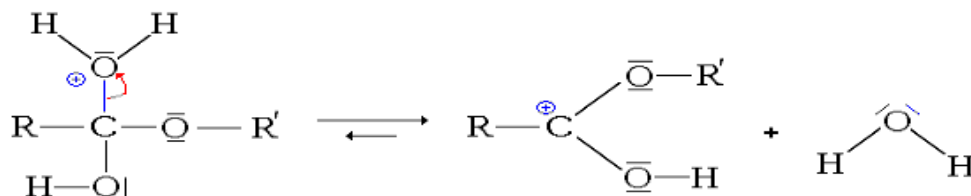
Un proton ( $H^+$ ) de l'alcool est transféré vers l'un des groupes hydroxyles de l'intermédiaire. Ce transfert facilite la formation d'un bon groupe partant pour la prochaine étape.



**Figure I-11 :** Transfert du proton.

## 4- Élimination de la molécule d'eau

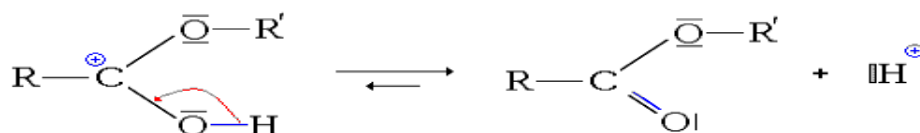
La molécule d'eau est éliminée de l'intermédiaire tétraédrique, ce qui reforme un double lien  $C=O$ . Cette étape est clé pour transformer l'intermédiaire en ester.



**Figure I-12 :** Élimination de la molécule d'eau.

### 5- Déprotonation et formation de l'ester

Le proton initialement ajouté au carbonyle est régénéré (déprotonation). Le produit final est l'ester et le catalyseur acide est régénéré pour une nouvelle réaction.



**Figure I-13** : Formation de l'ester et régénération de H<sup>+</sup>.

### II-5-Domains d'Application des esters

Les esters constituent une classe de composés organiques largement utilisée dans de nombreuses industries en raison de leurs propriétés spécifiques. Ces propriétés incluent leur volatilité, leur arôme agréable et leur capacité de solvation, qui rendent les esters particulièrement polyvalents.

#### II-5-1-Industrie alimentaire et cosmétiques

Les esters sont couramment utilisés dans la formulation d'arômes fruités pour l'industrie alimentaire et des fragrances en parfumerie, grâce à leurs senteurs sucrées et fruitées. Ils permettent de reproduire des odeurs naturelles telles que :

- **Framboise** : formiate de butyle.
- **Ananas** : butanoate d'éthyle.
- **Banane** : acétate d'isoamyle.

La volatilité des esters et leur efficacité à faible concentration, combinées à leurs faibles toxicités, permettent leur incorporation dans les produits alimentaires, cosmétiques et les parfums. Leurs usages permettent de formuler des saveurs et des senteurs attrayantes, tout en assurant une bonne stabilité chimique.

#### II-5-2-Industrie des solvants

Plusieurs esters tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle ou le propanoate de méthyle, sont utilisés comme solvants organiques dans l'industrie chimique. Leur intérêt principal repose sur leur aptitude à s'évaporer facilement sans laisser de résidus, leur caractère olfactif acceptable limitant les odeurs désagréables et leur toxicité relativement faible comparée à celle des cétones et des hydrocarbures aromatiques.

### II-5-3-Domaine des revêtements et encres

Dans les peintures, les encres d'imprimerie et les vernis, les esters interviennent à la fois en tant que solvants et agents régulateurs de viscosité, favorisant un séchage contrôlé et une application homogène sur les surfaces.

### II-5-4-Matériaux plastiques et polymères

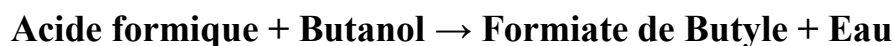
Certains esters, notamment les phtalates, sont utilisés comme plastifiants dans les polymères comme le PVC. Leur rôle est d'augmenter la souplesse et la flexibilité des matériaux tout en améliorant leur résistance mécanique et leur durabilité. Ces esters permettent ainsi la fabrication de produits plastiques variés tels que les tuyaux, les films plastiques et les câbles électriques.

### II-6-Synthèse de formiate de butyle

Le formiate de Butyle est la principale molécule responsable de l'odeur de l'arôme de framboise. C'est un ester qui se présente sous la forme d'un liquide transparent incolore, soluble dans les solvants organiques, mais peu dans l'eau. Sa formule chimique est  $C_5H_{10}O$ .

Il peut être obtenu par estérification de Fischer, une réaction catalysée par un acide (généralement l'acide sulfurique) entre le butanol et l'acide formique.

La réaction produit le formiate de butyle et de l'eau selon le schéma général :



*Références bibliographiques*

- [1] Müller, C. Serain, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 2–10.
- [2] P. Gouzerh, A. Proust, *Coord. Chem. Rev.* 247 (2003) 23–38
- [3] D.L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 105–121
- [4] J.C.G. de Marignac, *Compt. Rend.* 55 (1862) 888 ; *Ann. Chim. Phys.* 125 (1862) 366
- [5] I.V. Kozhevnikov, *Catalysis Reviews – Science and Engineering*, 37 (1995) 311.
- [6] J. F. Keggin, *Nature* 131 (1933) 908; *Proc. Roy.Soc.A*, 134 (1934) 75-100.
- [7] A. J. Bradley, J. W. I. Inghram, *Proc. Roy.Soc.A* 157, (1936), 113.
- [8] P. Putaj, F. Lefebvre, *Coord.Chem.Rev.* 255 (15), (2011), 1642–1685.
- [9] J. Zhang, S. Yin, *Coord. Chem. Rev.* 378 (2019) 395–414.
- [10] Y. Song, R. Tsunashima, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7384–7402.
- [11] J. Mater. Chem. A, Feature Article, *J. Mater. Chem. A* (2013) 1–23.
- [12] E.N.W. Holmes, Univ. KwaZulu-Natal, Ph.D. Thesis (2012).
- [13] D. Hueber, Univ. Strasbourg, Ph.D. Thesis (2015).
- [14] W. El Nadjar, Thèse de Doctorat de l'Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou (2013)
- [15] I.V. Kozhevnikov, « *Catalysts Review Science* ». England.Vol 37.1995. p 311.
- [16] C. L. Hill, C. M. Prosser. Mc Cartha, *Coord.« Chemical Review»*. Vol 143. 1995. p 407.
- [17] I. Andrieu, Thèse de Doctorat de l'Université des sciences et technologies de Lille, 1997.
- [18] I. V. Kozhevnikov and K. I. Matveev, *USP. Khim.* 51 (1982)1985.
- [19] G. M. Brown, Noc. Spirlet. M. R., Basing . W. R., and Levy. H. A., *Acta. Crystalogr. Ser. B* 33(1977)1038.
- [20] M. Misono, N. Misuno, K. Komaya , *Proceedes 8h Int Con Catalysis*, Berlin.
- [21] S. L. Altenau, M.t. Pope, R. A. Prados, H. So, *inorg. Chem.* 1975, 2, 417.
- [22] D. Ekastlis, M. Tpope, *Jor. Ame. chem. Soc.* 1984, 106, 2737.

- [23] Y. Centi, F. Lena, D. Trifiro, C. Ghosoub, C. Aissi, J. Guelton, *chemist society farady Trans.* 1990, 86, 2775.
- [24] K. Ben tayeb, Thèse doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, 2009.
- [25] A. Antiñolo, P. Cañizares, F. Carrillo, J. Fernandez-Baeza, F. J. Funez, A. De Lucas, A. Otero, L. Rodriguez, J. L. Valverde. «Appycation Catalytic». *A: Gen.vol 193.2000.* p 139.
- [26] A. Troupis, T.M. Triantis, E. Gkika, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Appl. Catal. B: Environ* (2009) 86-98.
- [27] T.W. Graham Solomons, Craig B. Fryhle, Scott A. Snyder, *Organic Chemistry*, 12th Edition, Wiley, 2016, p. 858-860.
- [28] Baba, Toshihide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 55.8 (1982): 2555-2559.
- [29] Anderson, Travis M. *Inorganic chemistry* 40.25 (2001): 6418-6425.
- [30] L.G. Wade, *Organic Chemistry*, Pearson, 8th ed., (2012), 565.
- [31] L.G. Wade, *Chimie Organique*, Pearson, 7e éd., (2009), 830.

# Chapitre II

---

## *Synthèse et caractérisation des catalyseurs HPAs*

---

## II-1-Introduction

Les propriétés catalytiques fondamentales, telles que l'activité, la sélectivité et la stabilité thermique, sont fortement influencées par les conditions opératoires et la méthode de synthèse employée.

L'obtention d'un catalyseur hautement efficace nécessite une pureté maximale du système catalytique, ce qui exige une expertise approfondie et une grande précision dans les procédés de préparation.

La synthèse des catalyseurs de type hétéropolyanioniques s'effectue en trois étapes principales [1] :

- (i) Préparation de l'hétéropolyacide en milieu acide.
- (ii) Isolement de l'hétéropolyacide par extraction à l'éther.
- (iii) la synthèse de catalyseurs substitués par réaction entre la solution d'hétéropolyacide et un sel métallique.

## II-2- Synthèse des catalyseurs

### II-2-1-Synthèse de l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}, xH_2O$

#### a-Présentation

L'acide  $H_3PW_{12}O_{40}$  noté  $PW_{12}$  a été synthétisé selon la procédure décrite dans la littérature [2,3] à partir de l'hydrogénophosphates de sodium ( $Na_2HPO_4$ ) et le tungstate de sodium ( $Na_2WO_4$ ) en solution acide selon la réaction globale suivante :



#### b-Mode opératoire

- \* Dissoudre 10g de  $Na_2WO_4$  et 1,27g de  $Na_2HPO_4$  dans 50 ml d'eau distillée bouillante.
- \* Après dissolution, refroidir à température ambiante et acidifier par 8 ml HCl (37%) goutte à goutte (un précipité blanc se forme à chaque goutte d'acide, mais se dissout par agitation).
- \* Verser le mélange précédent dans une ampoule à décanter.
- \* Extraire à l'éther l'hétéropolyacide  $H_3PW_{12}O_{40}$  par ajout de 15 ml HCl (37%) et 30 ml d'éther diéthylique.

- \* Agiter en dégazant et mettre à décanter la solution ainsi obtenue.
- \* Laisser reposer (trois phases se forment) extraire la phase inférieure qui contient l'HPA  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .
- \* Mettre l'acide extrait dans un cristallisateur, lui ajouter la moitié de son volume en eau, laisser agiter et chauffer à  $50^\circ\text{C}$  jusqu'à évaporation de l'éther (traces après extraction) et laisser sécher à l'étuve pendant 24H.

### II-2-2- Synthèse de l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , $x\text{H}_2\text{O}$

#### a-Présentation

L'acide  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  noté  $\text{SiW}_{12}$  a été synthétisé selon la procédure décrite dans la littérature [2,3] à partir de silicates de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) et de tungstates de sodium ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) en solution acide selon la réaction suivante :



#### b-Mode opératoire

- \* Dissoudre 24g de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  dans 50ml d'eau distillée.
- \* Après dissolution, ajouter 2,025g de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .
- \* Chauffer le mélange ainsi obtenu à  $80^\circ\text{C}$  sous forte agitation pendant 3H.
- \* Acidifier la solution précédente par ajout de 32ml HCl (37%) goutte à gouttes.
- \* Laisser ensuite refroidir le mélange à température ambiante.
- \* Verser le mélange précédent dans une ampoule à décanter.
- \* Extraire à l'éther l'hétéropolyacide  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  par ajout de 10 ml HCl (37%) et 20 ml d'éther diéthylique.
- \* Mettre l'acide extrait dans un cristallisateur, lui ajouter la moitié de son volume en eau, laisser agiter et chauffer à  $50^\circ\text{C}$  puis laisser sécher à l'étuve pendant 24H.

## II-3-Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

### II-3-1-Analyse par spectroscopie infrarouge

Les hétéropolyacides synthétisés  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  sont caractérisés par spectroscopie infrarouge afin de vérifier la structure Keggin à partir de l'analyse des bandes de vibrations caractéristiques des liaisons métal-oxygène.

D'après la littérature [4,5], les HPAs de type Keggin présentent des bandes de vibration caractéristiques dans le domaine spectral  $1200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , ces bandes se répartissent en deux groupes :

- Les bandes de vibrations de valence asymétrique des liaisons  $\text{X-O}_a$  du tétraèdre central  $\text{XO}_4$ , ainsi que les liaisons  $\text{M=O}_d$ ,  $\text{M-O}_b\text{-M}$ ,  $\text{M-O}_c\text{-M}$  dans le domaine spectral  $1100\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ .
- Les bandes de vibrations de déformation du squelette dans la gamme  $600\text{-}280\text{ cm}^{-1}$ .

Les principales bandes observées en spectroscopie Infrarouge pour les deux acides  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  ainsi que leurs attributions sont reportées dans le tableau II-1.

**Tableau II-1** : Fréquences des bandes de vibrations IR des catalyseurs ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Catalyseur	$\nu_{\text{as}}(\text{X-O}_a)$	$\nu_{\text{as}}(\text{W=O}_d)$	$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_b\text{-W})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_c\text{-W})$	$\delta_{\text{as}}\text{O-X-O}$
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (X = P)	1076	956	879	729	593
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (X = Si)	975	1014	890	744	500

Les spectres IR des hétéropolyacides  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  synthétisés (Figures II-1 et II-2) présentent les bandes caractéristiques de la structure de Keggin en accord avec les données de la littérature [4,5]. Pour l'acide phosphotungstique (Figures II-1), on observe des bandes à  $1076$  et  $956\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées respectivement aux modes de vibrations d'élongation  $\nu_{\text{as}}$  des liaisons  $\text{P-O}_a$  et  $\text{W-O}_d$  ( $\text{W-O}_d$  désigne la liaison  $\text{W=O}$  terminale). Les bandes à  $879$  et  $729\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques respectivement des modes de vibrations asymétriques des ponts  $\text{W-O}_b\text{-W}$  et  $\text{W-O}_c\text{-W}$ . La bande à  $595\text{ cm}^{-1}$  représente la déformation

du tétraèdre  $\text{PO}_4$  du polyanion. Les vibrations du « squelette » correspondent aux bandes de bas nombres d'ondes.

Pour l'hétéropolyacide  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  (Figures II-2), les bandes correspondantes aux modes de vibrations des liaisons  $\text{Si-O}_a$  et  $\text{W-O}_d$  sont respectivement observées à 975 et 1014  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes caractéristiques des modes de vibrations asymétriques des ponts  $\text{W-O}_b\text{-W}$  et  $\text{W-O}_c\text{-W}$  sont observées respectivement à 890 et 744  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes de vibrations du « squelette » pour l'acide  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  sont observées aux alentours de 500  $\text{cm}^{-1}$ .

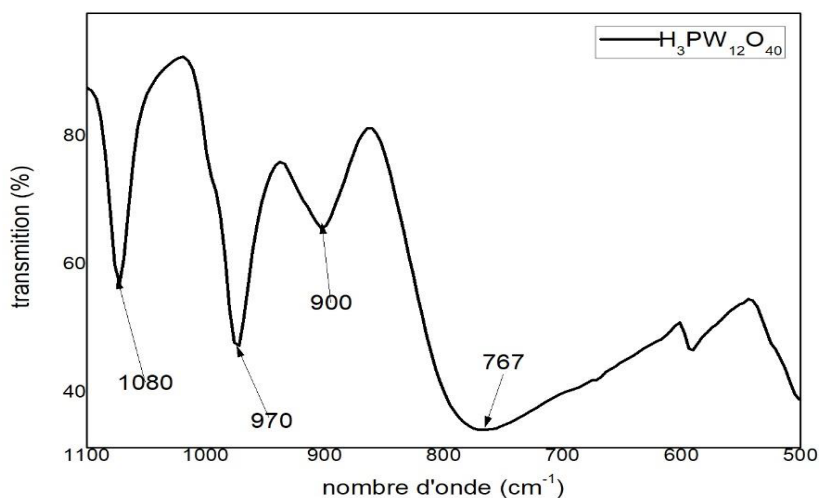


Figure II-1 : Spectre IR de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

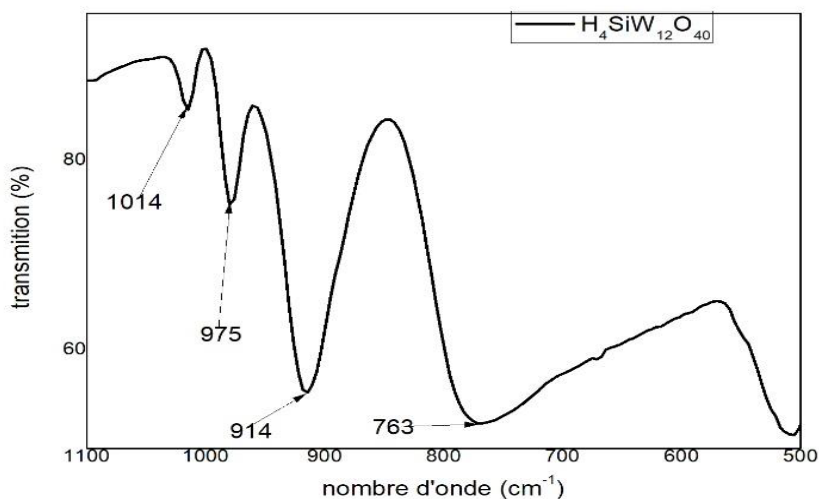


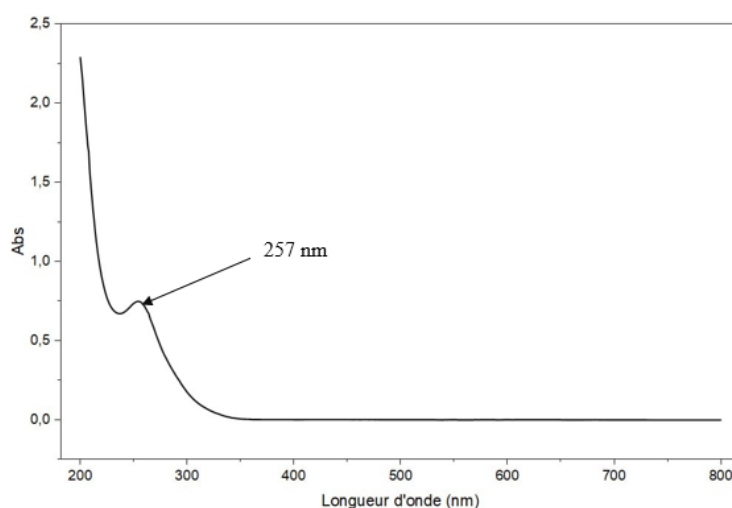
Figure II-2 : Spectre IR de  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

### II-3-2-Analyse par spectroscopie UV-visible

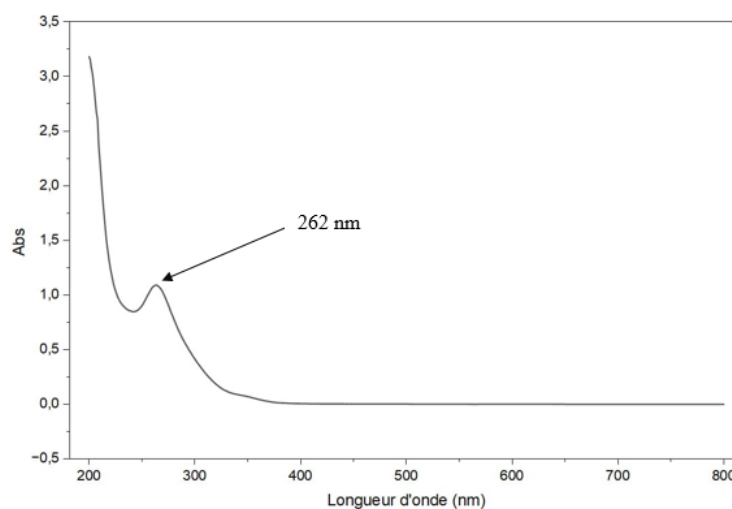
Sur les figures (II-3 et II-4) sont reportés les spectres UV-Visible des hétéropolyacides  $H_3PW_{12}O_{40}$  et  $H_4SiW_{12}O_{40}$  respectivement. Ils présentent une large bande de transfert de charge O-W (VI) dans le domaine spectral 200-300 nm. Cette bande est constituée de deux composantes associées aux différents types d'atomes d'oxygène de l'anion de Keggin aux transitions de transfert de charge interanion [6] (voir tableau II-2).

**Tableau II-2** : Principales bandes d'absorption UV-Visible des HPAs étudiés.

HPA	$O_d \rightarrow W$	$O_b/O_c \rightarrow W$
$H_3PW_{12}O_{40}$	257	/
$H_4SiW_{12}O_{40}$	262	/



**Figure II-3** : Spectre UV-vis de  $H_3PW_{12}O_{40}$ .



**Figure II-4** : Spectre UV-vis de  $H_4SiW_{12}O_{40}$ .

### II-3-3-Analyse par Diffraction des rayons X

Selon la littérature, les hétéropolyacides hydratés à 13 ou 14 H<sub>2</sub>O cristallisent dans un système triclinique à température ambiante [7]. Les figures II-5 et II-6 illustrent l'allure des diffractogrammes des hétéropolyacides H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> respectivement. La majorité des pics de diffraction les plus intenses apparaissent dans les domaines 2θ : 7-10°, 17-23° et 26-30° [8,9].

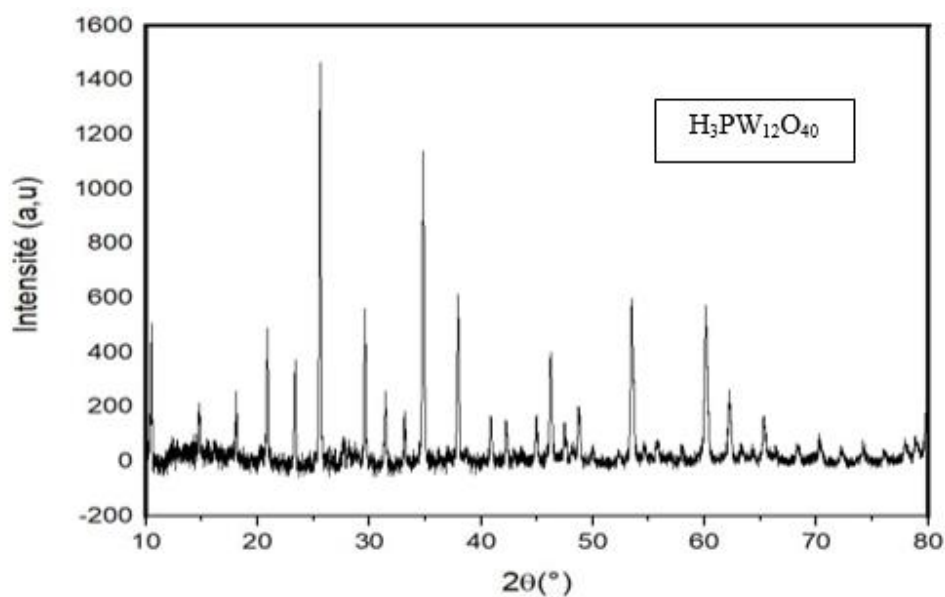


Figure II-5 : Spectre DRX de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

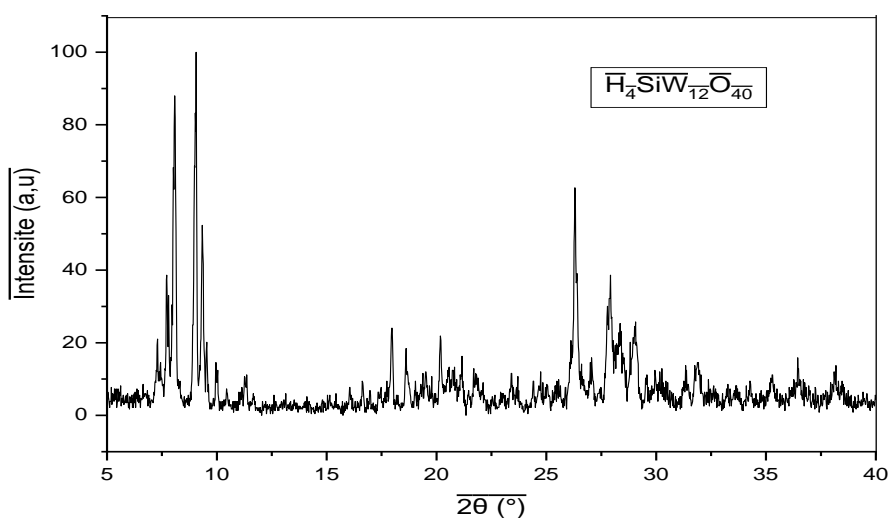


Figure II-6 : Spectre DRX de H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

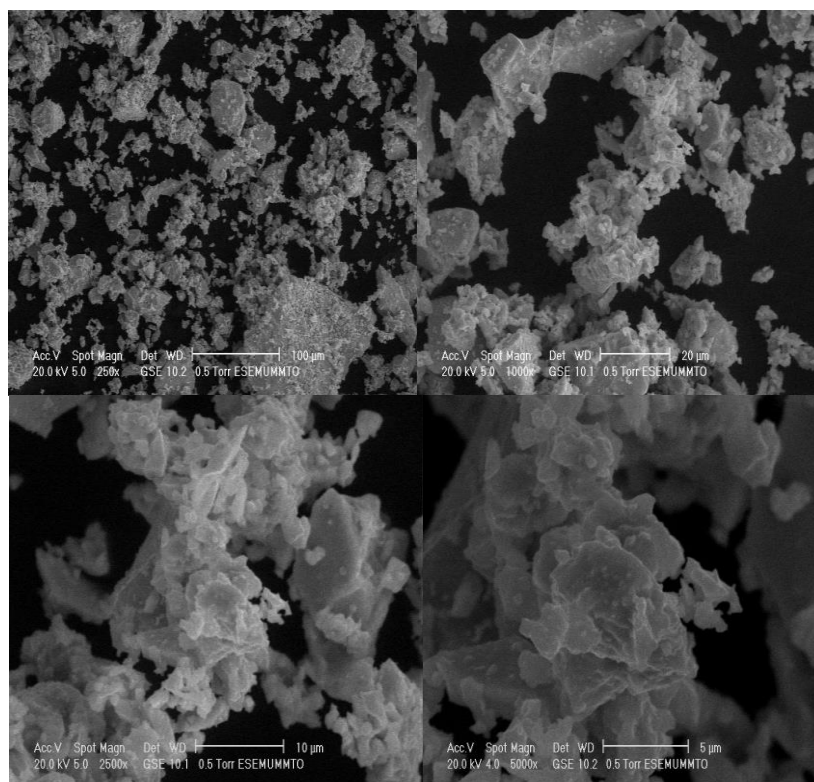
La structure et les paramètres de mailles des hétéropolyacides  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  sont reportés dans le tableau II-3.

**Tableau II-3** : Structure et paramètres de maille des hétéropolyacides.

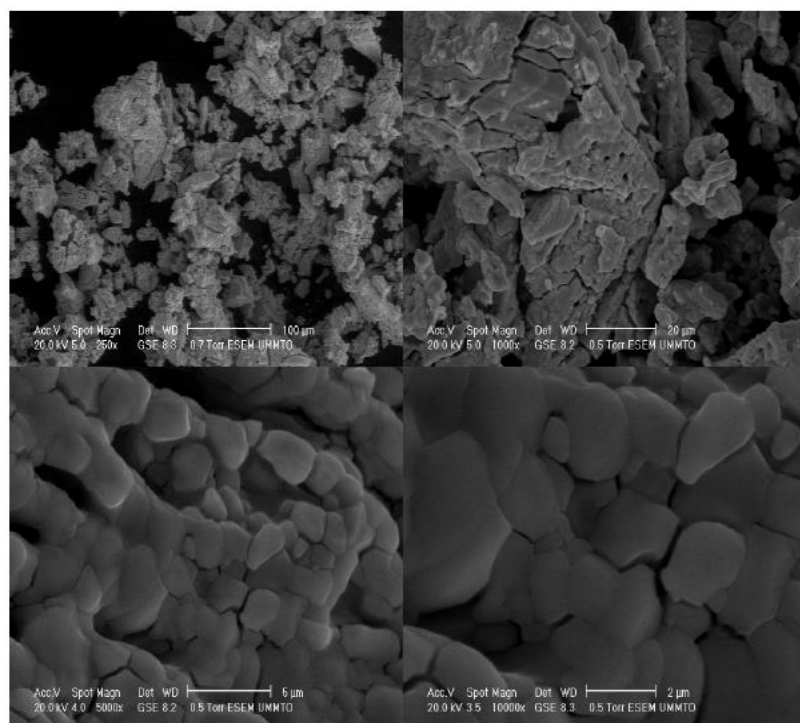
Hétéropolyacide	Maille élémentaire
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 14 \text{ H}_2\text{O}$	<p><b>Triclinique</b></p> <p><math>a = 14,11 \text{ \AA}, \alpha = 112,04^\circ</math></p> <p><math>b = 14,12 \text{ \AA}, \beta = 109,88^\circ</math></p> <p><math>c = 13,55 \text{ \AA}, \gamma = 60,65^\circ</math></p>
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}, 14 \text{ H}_2\text{O}$	<p><b>Triclinique</b></p> <p><math>a = 14,15 \text{ \AA}, \alpha = 111,91^\circ</math></p> <p><math>b = 14,13 \text{ \AA}, \beta = 110,0^\circ</math></p> <p><math>c = 13,60 \text{ \AA}, \gamma = 60,6^\circ</math></p>

#### II-3-4- Analyse microscopique électronique à balayage (MEB)

Les images des solides  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  obtenues par microscopie électronique à balayage permettent d'établir des hypothèses relatives à leurs structures. L'acide  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (Figure II-7) présente des structures régulières sous forme de rose de sable avec une faible porosité. Quant à l'acide solide  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  (Figure II-8), il présente des particules fortement agglomérées, une structure compacte avec des pores de faible taille.



**Figure II-7 :** Cliché au microscope électronique à balayage de l'acide  $H_3PW_{12}O_{40}$ .



**Figure II-8 :** Cliché au microscope électronique à balayage de l'acide  $H_4SiW_{12}O_{40}$ .

## II-3-5- Analyse thermique

Le comportement thermique des hétéropolyacides synthétisés a été étudié au moyen de la thermogravimétrie (TG) et de l'analyse thermique différentielle (ATD). L'ATG est un moyen de détermination du nombre de molécules d'eau et/ou d'ammoniac contenues dans le solide étudié.

Les courbes d'ATG des hétéropolyacides  $H_3PW_{12}O_{40}$  et  $H_3SiW_{12}O_{40}$  présentent des allures semblables. On retrouve les mêmes hydrates. Ils ont des domaines de stabilité thermique comparables. La figure II-9 représente les courbes d'ATG-ATD des deux hétéropolyacides.

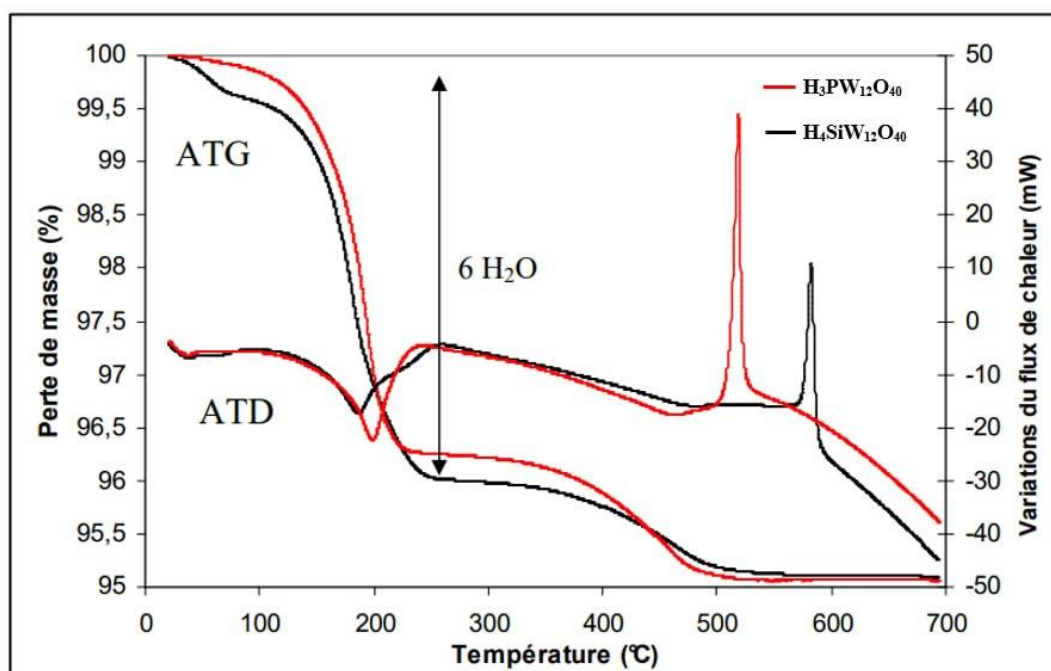


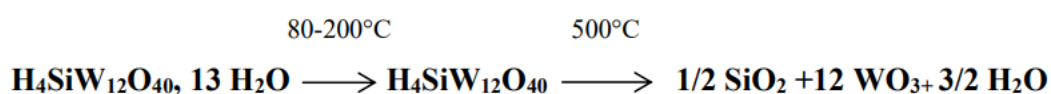
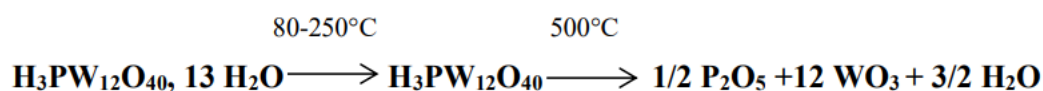
Figure II-9 : Courbes ATG-ATD des hétéropolyacides  $H_3PW_{12}O_{40}$  et  $H_4SiW_{12}O_{40}$

On note pour les deux acides la présence d'une perte de masse d'eau de cristallisation nette conduisant à l'hydrate à 6 molécules d'eau, bien illustré en ATD par un pic endothermique.

Jusqu'aux alentours de 350-400°C, on observe un palier correspondant aux acides anhydres.

Pour les deux acides, la perte de masse jusque 550°C correspond à la perte de masse d'eau de constitution formée à partir des protons et de l'oxygène de l'hétéropolyacide et conduit à une structure lacunaire (1,5 H<sub>2</sub>O dans le cas de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et 2 H<sub>2</sub>O pour H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) laissant place à un palier attribué aux différents oxydes formés lors de la destruction du polyanion, ce phénomène est irréversible [10].

La décomposition des acides peut être schématisée par les équations suivantes :



#### II-4- Conclusion

La synthèse des hétéropolyacides H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> a été effectuée par la méthode dite « éther ». Leur caractérisation a été entreprise par différentes techniques.

À l'échelle moléculaire la présence de l'entité de Keggin a été confirmée pour les deux hétéropolyacides par la spectroscopie IR et UV.

Les spectres DRX ont montré que les hétéropolyacides synthétisés sont bien cristallisés dans un système triclinique.

L'analyse par microscopie électronique à balayage a montré que les acides H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> présentent des particules agglomérées et une structure compacte avec des pores de faible taille.

L'analyse thermique ATD/ATG montre que les hétéropolyacides sont stables thermiquement jusqu'à 350°C.

*Références bibliographiques*

- [1] Telysheva G, Dizhbite T, Jashina L, Andersone A and Mironova-Ulmane N 2006 Latvian J.Phys. Tech. Sci. 2 13.
- [2] R. Sadeghi, R. Khoshnavazi, H. Parhizgar, L. Bahrami, Fluid Phase Equilibria 277(2009) 87–95.
- [3] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, Inorg. Chem. 22 (1983)207–216.
- [4] E. Blouet, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille (1994).
- [5] N. Dimitratos, J. C.Védrine, Journal of Molecular Catalysis A: Chem 255, (2006)184-192.
- [6] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, Adv. Catal. 41, (1996) 113.
- [7] S.Mansouri, Thèse doctorat en Chimie université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou(2014).
- [8] W.El Nadjar, Thèse doctorat en Chimie université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2013).
- [9] F.J. Berry, G.R. Derrick, M. Mortimer. Identification and characterization of stable phases of silicotungstic acid,  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ , Polyhedron, Vol 68, (2014) 17-22.
- [10] Andrieu, Thèse de doctorat université de Lille (1997).

# Chapitre III

---

## *Activité catalytique des HPAs*

---

### III-1- Introduction

Ce chapitre est consacré à la réaction d'estérification entre l'acide formique (HCOOH) et le butanol (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O) conduisant à la formation du formiate de butyle qui se présente sous la forme d'un liquide incolore caractérisé par une odeur de framboises.

Pour avoir des rendements élevés en ester, la réaction nécessite l'ajout d'un catalyseur acide. Il s'agit généralement d'acides minéraux tels que l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou l'acide chlorhydrique (HCl).

Afin de réduire les effets toxiques et corrosifs des acides minéraux, nous proposons, dans cette étude, de les substituer par des superacides solides, peu polluants, faciles à synthétiser et présentant un faible impact environnemental. Il s'agit des hétéropolyacides (HPAs) de type Keggin.

### III-2- Réaction d'estérification

#### III-2-1- Mise en œuvre de la réaction

La réaction d'estérification est réalisée en l'absence de catalyseur, puis en présence d'acides minéraux utilisés comme références, afin de permettre une comparaison pertinente des résultats qui seront obtenus par la suite avec les hétéropolyacides H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

#### III-2-2- Mode opératoire

##### a- Les étapes de réaction

- Dans un ballon de 100 ml, verser 20 ml de butanol et 16,5 ml d'acide formique et ajouter 0,15 g de catalyseur.
- Placer le ballon contenant le mélange sous un montage à reflux.
- Chauffer à une température contrôlée (par exemple, 80 °C) pendant 45 min, sous agitation pour assurer une homogénéisation.
- Après avoir écoulé le temps nécessaire à la réaction, la solution est refroidie dans un bain de glace pendant 15 min puis transférer le tout dans l'ampoule à décanter.

**b- Les étapes de séparation**

- Laver le ballon avec 50 ml d'eau froide et verser le liquide dans l'ampoule à décanter, agiter vigoureusement et laisser décanter, éliminer la phase aqueuse,
- Ajouter avec précaution dans l'ampoule à décanter 25 ml d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ) pour neutraliser le milieu réactionnel et éliminer l'acide formique restant.
- Agiter et dégazer, puis éliminer la phase aqueuse.
- Relaver la phase organique avec 25 ml de  $\text{NaHCO}_3$  supplémentaires pour assurer l'élimination de l'acide, puis avec 30 ml d'eau froide et enfin avec 10 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium  $\text{NaCl}$  et éliminer la phase aqueuse à chaque lavage.
- Verser la phase organique dans un bécher propre et sec avec  $\approx 3$  g de sulfate de magnésium  $\text{MgSO}_4$  (desséchant) pour éliminer les traces d'eau.
- Laisser le mélange au repos pendant 5 à 10 min.



**Figure III-1** : Photos du montage de la synthèse, la séparation et du lavage de l'ester.

**c- La distillation**

- Verser l'ester obtenu dans un ballon à fond plat de 50 ml.
- Placer le ballon sous un montage de distillation.
- Distiller, récupérer l'ester pur dans un bécher et le peser.

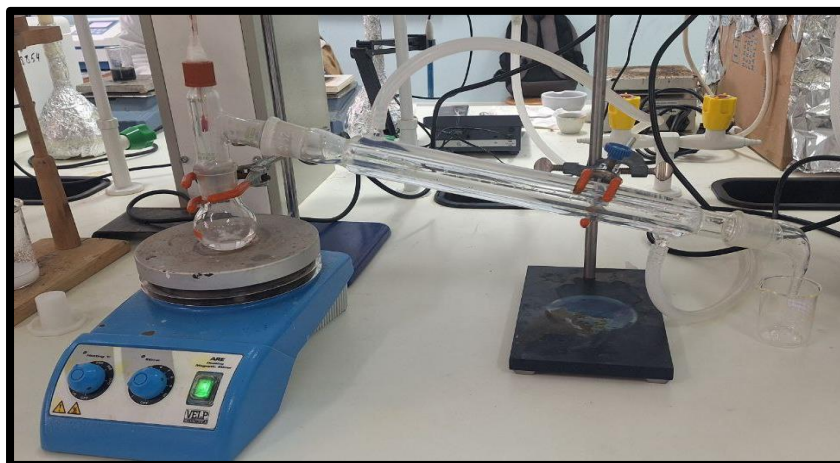


Figure III-2 : Montage de distillation

### III-3- Calcul du rendement de la synthèse de l'ester

$$R\% = \frac{\text{masse expérimentale du formiate de butyle}}{\text{masse théorique du formiate de butyle pour un avancement maximal}} \times 100$$

### III-4-Résultats de l'activité catalytique

Pour évaluer l'efficacité des catalyseurs synthétisés, on a étudié l'effet de plusieurs paramètres sur le rendement de la réaction.

#### III-4-1-Effet de la nature du catalyseur

Afin de comparer les performances catalytiques des HPAs et celles des acides minéraux, la réaction d'estérification a été étudiée sans et en présence des différents catalyseurs. Le tableau (III-1) regroupe les rendements en formiate de butyle obtenus.

**Tableau III-1** : Effet de la nature des catalyseurs sur le rendement d'estérification.

Catalyseur	aucun	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>
Rendement(%)	20	60	57	62	<b>73</b>

*Conditions : Quantité de catalyseur = 0,15g, Température = 150°C, Temps = 45min,  
Acide formique /Butanol =16.5mL/20mL*

D'après les résultats du tableau, on constate les points suivants :

- La réaction d'estérification a eu lieu même sans catalyseur mais avec un rendement faible ( $\approx 20\%$ ), ce qui s'explique par le caractère de cette réaction (lente et partielle).
- La présence d'un acide minéral conduit à une nette amélioration du rendement en ester. Ce dernier, passe au triple (de 20% à 57% et 60%) en présence des acides chlorhydrique et sulfurique respectivement.

- Les hétéropolyacides testés sont très actifs dans l'estérification de l'acide formique par le butanol avec des rendements de 62 à 73%.
- Le catalyseur  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  a été le plus actif avec 73% de rendement, il a été donc sélectionné pour l'optimisation des conditions opératoires.

### III-4-2-Effet de la température de réaction

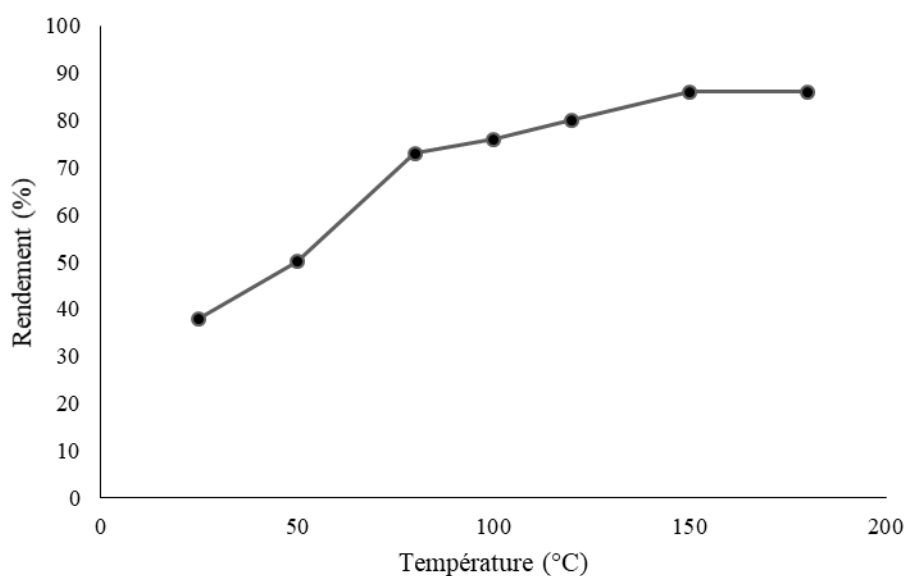
La température est un facteur important dans l'étude de cette réaction en raison de son caractère lent. Afin de trouver la température optimale de la réaction, la formation d'ester a été étudiée à différentes températures : 25, 50, 80, 100, 120, 150, 180°C en présence du catalyseur  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  utilisé à une masse de 0.15g. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-2.

**Tableau III-2** : Effet de la température sur le rendement d'estérification.

Température (°C)	25	50	80	100	120	150	180
Rendement (%) avec $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	38	50	73	76	80	<b>86</b>	86

*Conditions* : Quantité de catalyseur = 0,15g, Temps=45min, Acide formique /Butanol =16.5mL/20mL

Le rendement de la réaction d'estérification en présence de l'acide silicotungstique augmente significativement avec l'augmentation de la température. Il passe ainsi de 38% à 86% quand la température varie de l'ambiante à 150°C. Au-delà, le rendement reste constant même pour des températures plus élevées (180°C), voir figure III-3. La température optimale est donc 150°C.



**Figure III-3** : Effet de la température sur le rendement d'estérification.

## III-4-3-Effet du rapport molaire des réactifs

Différents rapports acide/alcool ont été examinés afin d'évaluer leur effet sur le rendement de la réaction variant de 1 à 4 en utilisant le catalyseur  $H_4SiW_{12}O_{40}$  (tableau III-3).

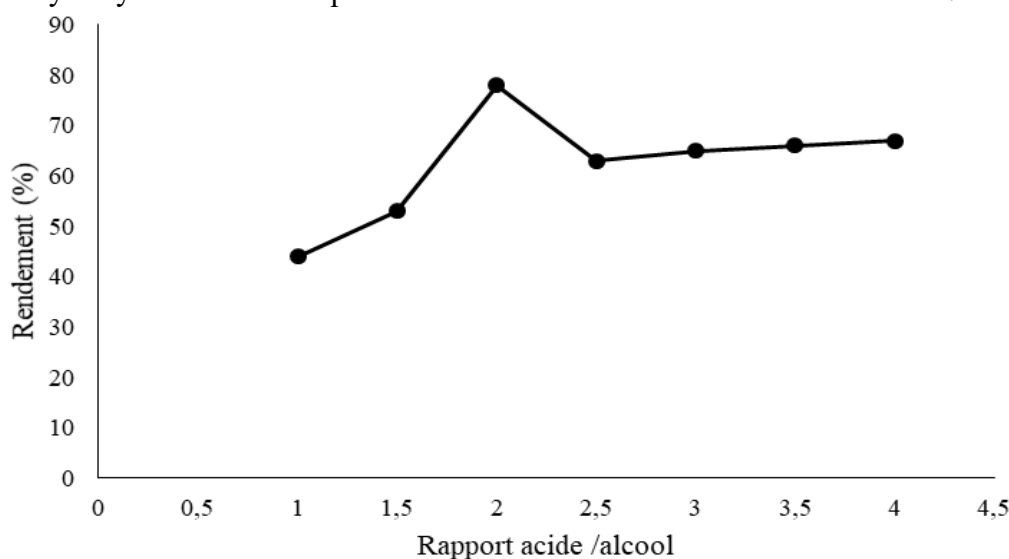
**Tableau III-3** : Effet du rapport molaire acide /alcool sur le rendement d'estérification.

Rapport molaire acide /alcool	1/1	1.5/1	2/1	2.5/1	3/1	3.5/1	4/1
Rendement (%)	44	53	78	63	65	66	67

*Conditions : Quantité de catalyseur = 0,15g, Température=150°C, Temps=45min,*

Le tableau III-3 met en évidence les principales observations suivantes :

- Pour un rapport équimolaire acide/alcool (1/1), le rendement en ester est de l'ordre de 44%. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la réaction d'estérification est un équilibre chimique. Le déplacement de ce dernier vers le sens de formation de l'ester, nécessite de mettre un des réactifs en excès.
- Pour les autres rapports, un excès de l'acide ou de l'alcool conduit à une amélioration du rendement. Il passe de 44% à 53 et 78% pour des rapports molaires de 1,5/1 et 2/1 respectivement.
- Le meilleur rapport acide/alcool conduisant au rendement en formiate de butyle le plus élevé 78% et le rapport 2/1.
- Au-delà du rapport 2/1, un excès d'acide formique conduit à une diminution du rendement. Cette diminution peut s'expliquer par le fait que l'excès d'acide favorise l'hydrolyse de l'ester en présence de l'eau formée au cours de la réaction.



**Figure III-4** : Effet du rapport molaire acide /alcool sur le rendement d'estérification.

### III-4-4-Effet du temps de la réaction d'estérification

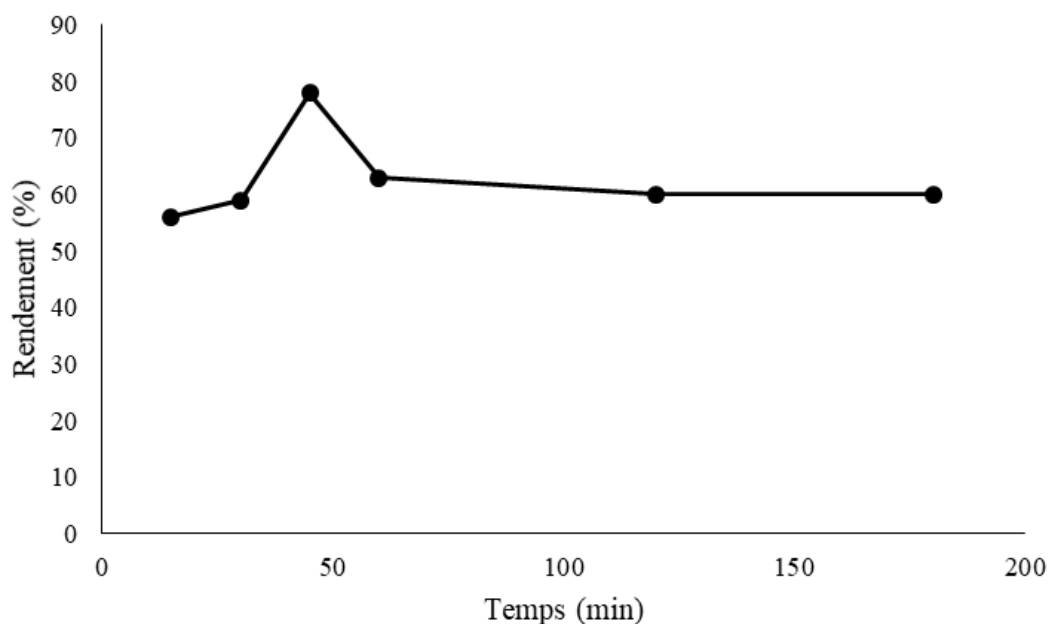
Le tableau III-4 rapporte les rendements en ester obtenus lors d'étude de l'effet du temps de réaction dans les mêmes conditions expérimentales précédentes.

**Tableau III-4** : Effet du temps sur le rendement de l'estérification.

Temps (min)	15	30	45	60	120	180
Rendement (%)	56	59	78	63	60	60

*Conditions* : Quantité de catalyseur = 0,15g, Température = 150°C, Acide formique /Butanol =2/1

Le rendement augmente progressivement avec le temps de la réaction, atteignant un maximum de 78% après environ 45 minutes. Au-delà de cette durée, une diminution de rendement est observée de 78 à 60% après 2h de temps, après reste stable à 60% après une heure supplémentaire, soit 3 heures de réaction. Ainsi, un temps de réaction plus long pourrait entrainer un léger déplacement de l'équilibre réactionnel, conduisant à l'hydrolyse de l'ester.



**Figure III-5** : Effet du temps sur le rendement d'estérification.

### III-4-5-Effet de la masse de catalyseur

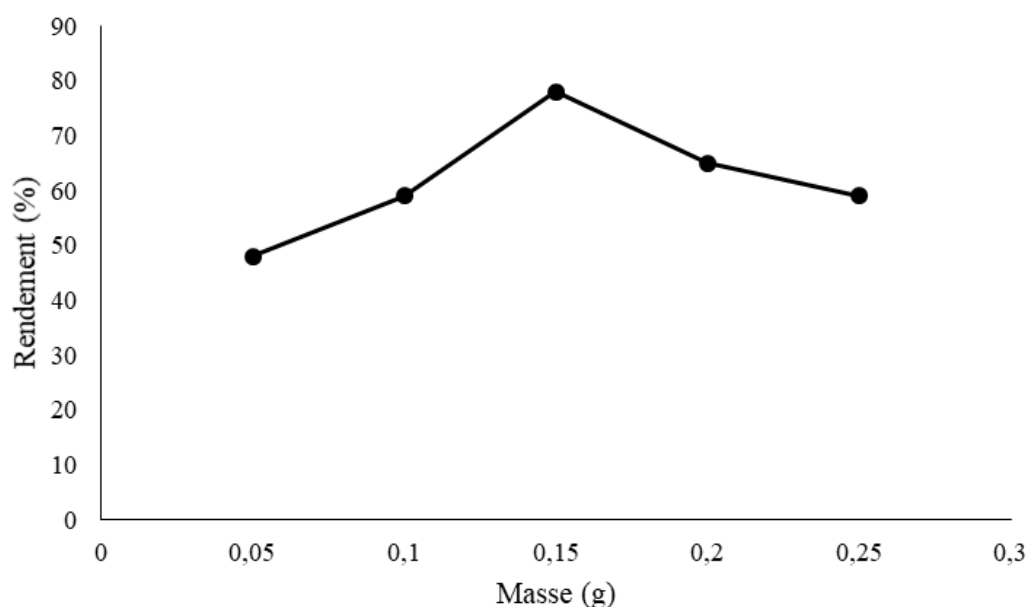
Les rendements obtenus en formiate de butyle lors d'études d'effet de masse de catalyseur sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau III-5** : Effet de masse du catalyseur sur le rendement d'estérification.

Masse (g)	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
Rendement (%)	48	59	<b>78</b>	65	59

*Conditions : Température = 150°C, Temps = 45min, Acide formique /Butanol =2/1*

La masse de  $H_4SiW_{12}O_{40}$  introduite dans le milieu réactionnel a été variée de 0.05 à 0.3 g. Le rendement en ester augmente progressivement avec la quantité du catalyseur jusqu'à atteindre un maximum de 78% pour une masse de 0,15 g de catalyseur. Au-delà de cette masse, le rendement diminue considérablement ce qui peut s'expliquer par la précipitation de catalyseur, qui limite la réaction et entraîne ainsi une baisse du rendement.

**Figure III-6** : Effet de la masse du catalyseur sur le rendement de l'estérification.

### III-5-Identification des produits de l'estérification

Afin de savoir si le produit de la réaction d'estérification est le formiate de butyle, on a analysé le produit obtenu par spectroscopie IR et on a mesuré sa température d'ébullition.

#### III-5-1-Identification par spectroscopie Infrarouge

L'analyse par spectroscopie Infrarouge permet d'identifier le produit et sa pureté en indiquant les groupements fonctionnels présents dans l'échantillon. La figure III-7 présente le spectre IR de l'ester obtenu et ses bandes caractéristiques sont regroupés dans le tableau III-6.

Tableau III-6 : Fréquences des bandes de vibration IR caractéristiques de formiate de butyle

Fréquences (Cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (C=O)	$\nu$ (C-O)	$\nu$ (C-H)	$\nu$ (alkyle)
Littérature [1]	1700-1740	1050-1300	2850-2960	1370-1450
Produit	1720	1172	2958	1377

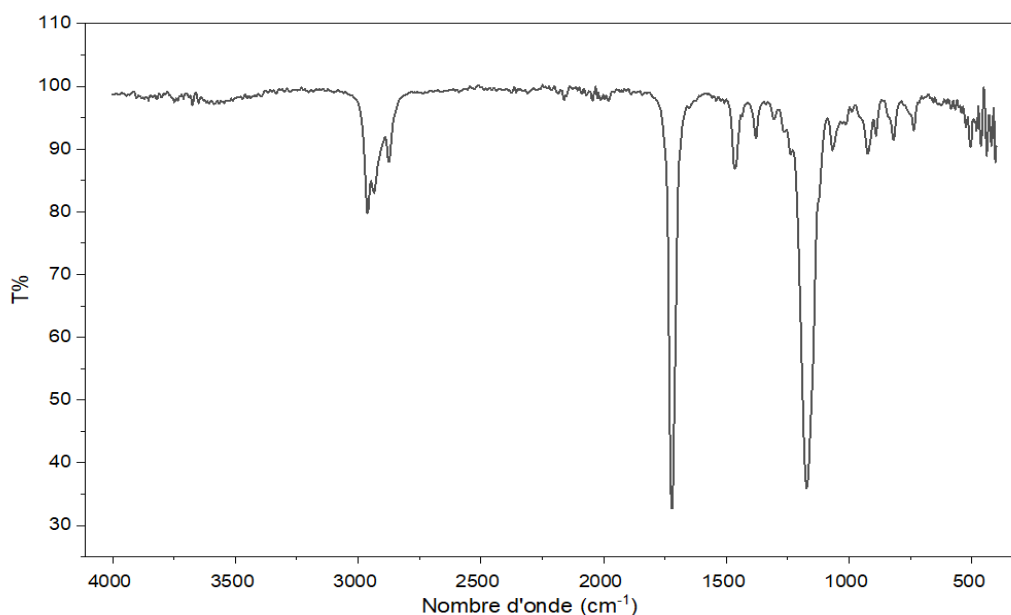


Figure III-7 : Spectre IR de formiate de butyle.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie Infrarouge confirment la formation de l'ester par l'apparition d'une bande de vibration intense à 1720 cm<sup>-1</sup> attribuée au groupement C=O d'un groupement ester et aussi une autre bande enregistrée à 1172 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations de la liaison C-O. D'autre part, la pureté d'ester est vérifiée par l'absence des bandes de vibrations de la liaison O-H de l'alcool et de la liaison C=O de l'acide.

### III-5-2-Identification par le point d'ébullition

D'après la littérature [2], la température d'ébullition de formiate de butyle est de 107°C. Pour l'ester synthétisé une température de 106°C mesurée à l'aide d'un thermomètre est enregistrée dans les tests effectués.

**III-6-Conclusion**

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que :

- L'hétéropolyacide  $H_4SiW_{12}O_{40}$  est le plus performant dans la réaction d'estérification par comparaison aux acides minéraux conventionnels.
- Les tests de leur activité catalytique ont montré qu'un rendement de 78% a été obtenu dans les conditions optimales suivantes : température de 150°C, temps de réaction de 45 min, masse de catalyseur de 0.15g et rapport molaire acide/alcool égal à 2.
- Produit issu pendant cette réaction a été identifié par spectroscopie IR : c'est le formiate de butyle

*Références bibliographiques*

[1] W.M. Haynes, D.R. Lide, T.J. Bruno, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97<sup>e</sup> éd., CRC Press, 2016–2017.

[2] NIST. Butyl formate. NIST Chemistry WebBook.

# Chapitre IV

---

*Étude cinétique  
et mécanistique*

---

**IV-1-Introduction :**

Cette partie présente l'étude effectuée pour déterminer la cinétique et le mécanisme réactionnel suivi par la réaction d'estérification de l'acide formique avec l'alcool butylique catalysée par l'acide silicotungstique  $H_4SiW_{12}O_{40}$ .

**IV-2-Étude cinétique**

Plusieurs études ont été effectuées sur la cinétique d'estérification. D'après Kirumakki et al [1], le suivi de la formation des esters à partir de l'acide acétique, notamment l'acétate de propyle et l'acétate d'isopropyle en présence de zéolites montre que cette réaction suit le mécanisme d'Eley-Rideal de premier ordre. Ainsi l'estérification d'acide oléique catalysée par PA/NaY ou par la résine Amberlyst 46 suit un mécanisme pseudo-homogène avec un ordre réactionnel égal à 2 [2,3].

L'expression de la loi de vitesse est donnée par la formule suivante :

$$r = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_{AB}^\beta$$

Où  $k$  : constante de vitesse.

$C_A$  : concentration de l'acide formique.

$C_{AB}$  : concentration de l'alcool butylique.

$\alpha$  : ordre réactionnel partiel par rapport à l'acide.

$\beta$  : ordre réactionnel partiel par rapport à l'alcool l'alcool butylique.

Sachant que :  $r = -\frac{dC_A}{dt}$ , on a :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_{AB}^\beta \dots\dots\dots (1)$$

En présence d'un excès du butanol, équation (1) se réécrit comme suit :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' \cdot C_A^\alpha \dots\dots\dots (2)$$

Et  $k' = k \cdot C_{AB}^\beta$

En proposant que l'ordre réactionnel  $\alpha$  égale à 1, l'équation (2) devient

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' \cdot C_A$$

Donc on a :  $-\frac{dC_A}{C_A} = k' \cdot dt$

Par intégration de cette équation, on obtient :

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k' \cdot t \dots\dots\dots (3)$$

D'autre part, le taux de conversion de l'acide formique est exprimé :

$$\%conv = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$$

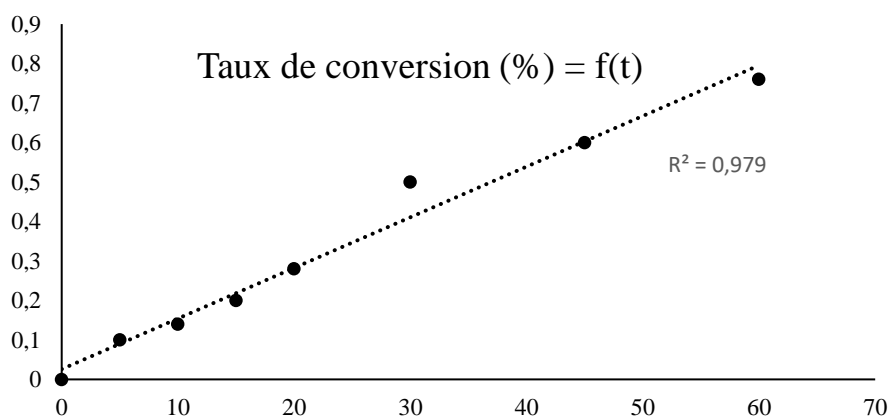
#### IV-2-1-Mode opératoire

L'étude cinétique est basé sur le suivi de la variation de la concentration de l'acide formique non réagit en fonction du temps, par titrage acide-base.

Dans un ballon bicol, une masse de 0.15g d'acide silicotungstique  $H_4SiW_{12}O_{40}$  est introduite avec un mélange réactionnel dans lequel l'alcool butylique se trouve en excès (rapport de 1 : 10) par rapport à l'acide formique. Placer sous montage à reflux en fixant la température à 150°C. L'acide formique non réagit et dosé par la soude d'une normalité aux instants t (t = 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 minutes) en présence l'indicateur coloré phénolphtaléine pour repérer le point d'équivalence.

#### IV-2-2- Évolution de la réaction en fonction du temps

Le tracé de taux de conversion de l'acide formique au cours temps pour  $H_4SiW_{12}O_{40}$  à 150 °C est présenté dans la figure IV-1.



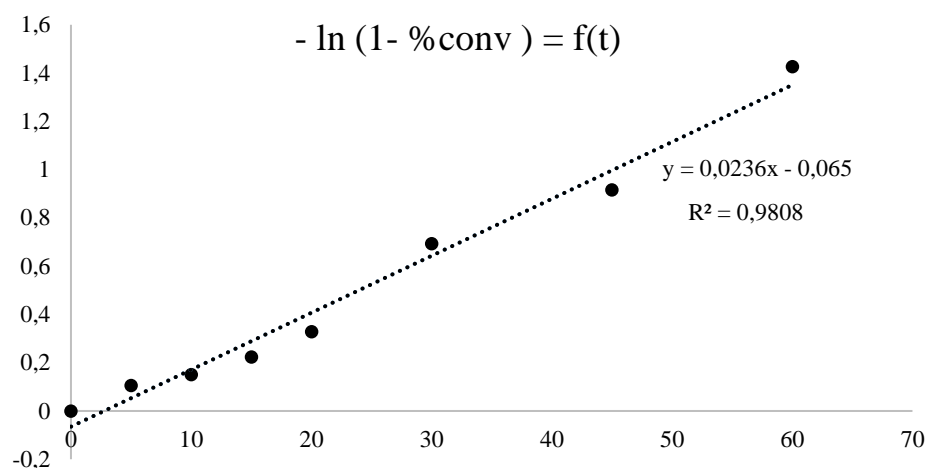
**Figure IV-1** : Taux de conversion de l'acide formique en fonction du temps en présence de  $H_4SiW_{12}O_{40}$ .

*Conditions* : Quantité de catalyseur = 0,15g, Température = 150°C, Temps = 60min, Acide formique /Butanol = 1/10.

Par l'intégration d'expression du taux de conversion dans l'équation 3, on obtient :

$$-\ln(1 - \%conv) = k'.t$$

Ainsi, la variation linéaire de la courbe  $-\ln(1 - \%conv) = f(t)$  avec une pente «k'», représenté dans la figure IV-2.



**Figure IV-2 :** Variation de  $-\ln(1 - \%conv)$  en fonction du temps pour l'estérification de l'acide formique en présence de  $H_4SiW_{12}O_{40}$ .

*Conditions : Quantité de catalyseur = 0,15g, Température = 150°C, Temps = 60min, Acide formique /Butanol =1/10*

D'après le tracé de figure IV-1, on observe une variation linéaire de conversion au cours de temps. Dans la phase hétérogène liquide-solide, la vitesse de la réaction est principalement liée au phénomène de la diffusion.

En plus la figure IV-2 confirme que la réaction catalysée par  $H_4SiW_{12}O_{40}$  est de premier ordre par rapport à l'acide formique avec une constante  $k' = 2.36 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  à 150°C.

### IV-3-Étude mécanistique

De nombreuses recherches ont été portées sur l'étude approfondie du phénomène d'adsorption-désorption des molécules de la phase liquide sur les sites actifs du catalyseur, ainsi que leurs interactions moléculaires superficielles, donnant lieu à deux modèles réactionnels [4] :

- Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.
- Le mécanisme d'Eley-Rideal.

Dans cette partie, on vise à savoir selon quel mécanisme réactionnel l'alcool butylique estérifie l'acide formique sur la surface du catalyseur  $H_4SiW_{12}O_{40}$ .

### IV-3-1- Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Ce modèle stipule que, pour une réaction biomoléculaire, les réactifs A et B s'adsorbent préalablement sur les sites actifs du catalyseur. Une fois adsorbées, ces espèces peuvent diffuser à la surface et entrer en interaction pour former un complexe intermédiaire A-B. Cette interaction conduit à la formation du produit final, qui se désorbe ensuite de la surface du catalyseur et retourne en la phase liquide (figure IV-3).

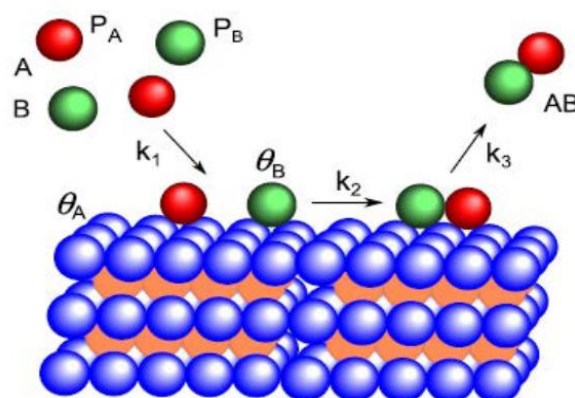
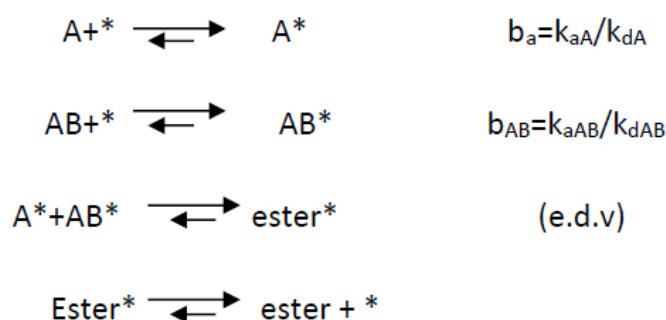


Figure IV-3 : Schéma du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.

Les phénomènes d'adsorption-désorption se déroulent plus vite, donc la réaction chimique est l'étape déterminante de la vitesse selon le schéma réactionnel ci-dessous :



La vitesse de réaction est exprimée par :

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_{AB}$$

Où :  $\theta_A$  et  $\theta_{AB}$  sont respectivement les taux de recouvrement de l'acide formique et de l'alcool butylique sur la surface catalytique.

Alors, on peut exprimer les vitesses d'adsorption et de désorption par :

$$r_A = k_A(1 - \theta_A - \theta_{AB}) \text{ et } r_{-1A} = k_{dA} \cdot \theta_A$$

$$r_{AB} = k_{AB}(1 - \theta_A - \theta_{AB}) \text{ et } r_{-1AB} = k_{dAB} \cdot \theta_{AB}$$

On obtient donc :

$$\theta_A = \frac{b_A \cdot C_A}{1 + b_A \cdot C_A + b_{AB} \cdot C_{AB}} \quad \text{et} \quad \theta_{AB} = \frac{b_{AB} \cdot C_{AB}}{1 + b_A \cdot C_A + b_{AB} \cdot C_{AB}}$$

D'où, la vitesse de réaction s'exprime :

$$r = \frac{k \cdot b_A \cdot C_A \cdot b_{AB} \cdot C_{AB}}{(1 + b_A \cdot C_A + b_{AB} \cdot C_{AB})^2} \dots\dots\dots (4)$$

Si le tracé = f(CA ; CAB) présente un maximum, on peut dire la réaction se déroule selon la proposition de Langmuir-Hinshelwood.

La vérification de ce modèle peut être effectuée par la linéarisation de la vitesse de la réaction comme suit :

$$\frac{1}{r} = \frac{(1 + b_A \cdot C_A + b_{AB} \cdot C_{AB})^2}{k \cdot b_A \cdot C_A \cdot C_{AB}}$$

On a alors :

$$\frac{C_A}{r} = \frac{(1 + b_A \cdot C_A + b_{AB} \cdot C_{AB})^2}{k \cdot b_A \cdot b_{AB} \cdot C_{AB}}$$

Donc on obtient l'équation suivant :

$$\sqrt{\frac{C_A}{r}} = \frac{1 + b_{AB} \cdot C_{AB}}{\sqrt{k \cdot b_A \cdot b_{AB} \cdot C_{AB}}} + \sqrt{\frac{b_A}{k \cdot b_{AB} \cdot C_{AB}}} \cdot C_A$$

Si le mécanisme de la réaction suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood, le traçage de la

courbe  $\sqrt{\frac{C_A}{r}} = f(C_A)$  donnera une droite d'ordonnée à l'origine  $\frac{1 + b_{AB} \cdot C_{AB}}{\sqrt{k \cdot b_A \cdot b_{AB} \cdot C_{AB}}}$  et de pente

$$\sqrt{\frac{b_A}{k \cdot b_{AB} \cdot C_{AB}}}$$

IV-3-2- Mécanisme d'Eley-Rideal

Ce modèle repose sur l'adsorption d'un seul réactif s'adsorbe sur les sites actifs du catalyseur. La molécule A s'adsorbe sur un site actif formant une molécule adsorbée A\*. La seconde molécule B, restant en phase liquide, entre directement en interaction avec la molécule adsorbée A\*. Cette interaction conduit à la formation du produit A-B, qui se désorbe ensuite de la surface du catalyseur pour rejoindre la phase liquide.

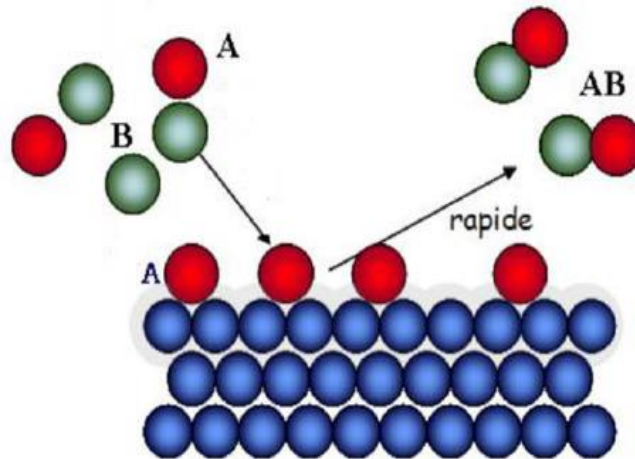
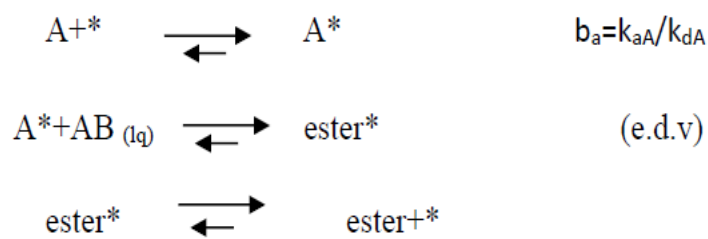


Figure IV-4 : Schéma du mécanisme d'Eley-Rideal.

Le mécanisme réactionnel a lieu suivant le schéma ci-après :



La vitesse est exprimée comme suit :

$$r = k \cdot \theta_A \cdot C_{AB}$$

Où :  $\theta_A = \frac{b_A \cdot C_A}{1 + b_A \cdot C_A}$

L'expression finale de la vitesse est :

$$r = \frac{K \cdot b_A \cdot C_A \cdot C_{AB}}{1 + b_A \cdot C_A} \dots \dots \dots (5)$$

Si on garde la concentration d'alcool butylique constante, on obtient :

$$r = \frac{k \cdot b_A \cdot C_{AB}}{1 + b_A \cdot C_A} \cdot C_A$$

Si la réaction se déroule selon le modèle d'Eley-Rideal, le tracé  $r = f(C_A)$  donnera une droite de pente  $\frac{k \cdot b_A \cdot C_{AB}}{1 + b_A \cdot C_A}$

### IV-3-3-Mode opératoire

L'étude de le mécanisme réactionnel d'estérification repose sur le suivi de la vitesse de réaction à des concentrations différentes d'acide formique, tout en maintenant constante celle de l'alcool butylique.

Dans un ballon bicol, introduire une masse de 0,15 g d'acide  $H_4SiW_{12}O_{40}$  avec un mélange réactionnel d'alcool butylique à concentration constante (1 mol /l) et d'acide formique avec différents concentrations (0,25 ; 0,33 ; 0,5 et 1mol/l).

Dosager l'acide formique résiduel par la soude de concentration 0,05 mol/l. La phénolphtaléine est utilisée comme indicateur coloré pour repérer le point d'équivalence.

### IV-3-4-Interprétation des résultats

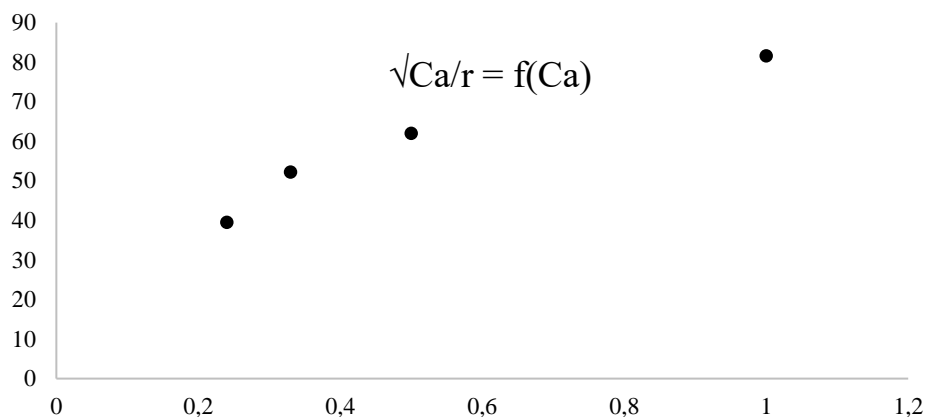
Afin de savoir selon quel modèle la réaction d'estérification a lieu, on a déterminé la vitesse de réaction à  $t=0$  et  $t=2h$ . Le tableau IV-1 rapporte les vitesses de réaction obtenues pour des concentrations différentes en acide formique.

**Tableau IV-1** : La variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration d'acide formique.

$C_A$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0.25	0.33	0.5	1
$r$ (10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1.16	1.21	1.3	1.5

Dans le domaine de concentrations étudié, le tracé de la courbe  $\sqrt{\frac{C_A}{r}} = f(C_A)$  n'est pas une droite.

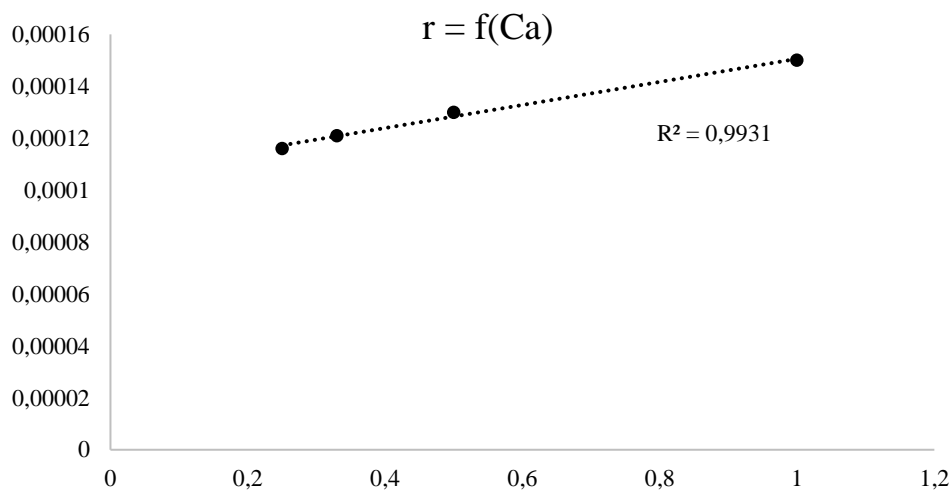
D'où la réaction d'estérification ne suit pas le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (figure IV-5).



**Figure IV-5 :** Courbe représentant le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.

*Quantité de catalyseur = 0,15g, Température = 150°C, Temps = 120min,  
Acide formique /Butanol = 1/1, 1/2, 1/3, 1/4.*

En appliquant l'équation du mécanisme d'Eley-Rideal, la courbe  $r = f(C_A)$  est représentée par la figure IV-6.



**Figure IV-6 :** Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal.

*Quantité de catalyseur = 0,15g, Température = 150°C, Temps = 120min,  
Acide formique /Butanol = 1/1, 1/2, 1/3, 1/4.*

On constate que le mécanisme d'Eley-Rideal est vérifié pour la réaction d'estérification, puisque le facteur de corrélation  $R^2$  est égal à 1.

**IV-4-Conclusion**

D'après l'étude cinétique et mécanistique réalisée dans ce chapitre, on conclure que l'estérification de l'acide formique par l'alcool butylique, en présence d'hétéropolyacide  $H_4SiW_{12}O_{40}$  suit le modèle d'Eley-Rideal avec un ordre réactionnel égale à 1.

*Références bibliographiques*

- [1] S.R. Kirumakki, N. Nagaraju, S. Narayanan. A Comparative Esterification of Benzyl Alcohol with Acetic Acid over Zeolites H $\beta$ , HY and HZSM5. *Applied Catalysis A: General* 2004, 273, 1–9.
- [2] C. Song, Y. Qi, T. Deng, X. Hou, Z. Qin. Kinetic Model for the Esterification of Oleic Acid Catalyzed by Zinc Acetate in Subcritical Methanol -*Chemistry Renewable Energy* 2010.
- [3] Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin. A Comparison of the Esterification of Acetic Acid with Methanol Using Heterogeneous versus Homogeneous Acid Catalysis. *Journal of Catalysis* 2006, 242, 278–286.
- [4] E. Sert, F. Atalay. Kinetic Study of the Esterification of Acetic Acid with Butanol Catalyzed by Sulfated Zirconia. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2010, 99, 125–134.

---

## *Conclusion générale*

---

Au cours de cette étude, nous avons synthétisé et caractérisé les hétéropolyacides  $H_4SiW_{12}O_{40}$ ,  $H_3PW_{12}O_{40}$  de type Keggin. Leurs performances catalytiques ont ensuite été évaluées dans la réaction d'estérification de l'acide formique par le butanol conduisant à la formation du formiate de butyle (arôme de framboise).

Les principaux résultats obtenus sont :

1. La synthèse des hétéropolyacides a été réalisée par la méthode dite « Ether », à partir d'un mélange de silicates de sodium ou d'hydrogénophosphates de sodium avec des tungstates de sodium, en milieu acide.
2. Du point de vue moléculaire, la présence de l'entité Keggin dans les HPAs synthétisés a été confirmée par spectroscopie IR, UV-visible et par diffraction des rayons X. Par ailleurs, leur morphologie a été étudiée par microscopie électronique à balayage MEB, et leur stabilité a été évaluée par analyse thermique ATG/ATD.
3. Les résultats des tests d'activité catalytique des catalyseurs synthétisés dans la réaction d'estérification, réalisés sous diverses conditions opératoires, ont montré que l'hétéropolyacide  $H_4SiW_{12}O_{40}$  est le système catalytique le plus performant. Un rendement de 78% a été obtenu dans les conditions optimales suivantes : température de 150°C, temps de réaction de 45 min, masse de catalyseur de 0.15g et rapport molaire acide formique/butanol égal à 2.
4. L'identification d'ester issu a été faite par spectroscopie IR ainsi que par la mesure de sa température d'ébullition.
5. L'étude effectuée sur la cinétique et le mécanisme d'estérification catalysée par l'acide silicotungstique a montré que ce processus suit le modèle d'Eley-Rideal, avec un ordre réactionnel égal à 1 par rapport l'acide formique.

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

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

---

# *Annexe*

---

## *Techniques de Caractérisation physicochimique*

### *1- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)*

Nos échantillons ont été analysés par spectroscopie infra-rouge en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier type «FTIR 800.SHIMADZU». Les échantillons à analyser sont obtenus par mélange de 1 mg de catalyseur avec 100 mg de KBr. Ce mélange est ensuite comprimé sous forme de pastilles. L'acquisition des interférogrammes et leur transformation en spectres sont assurées par un micro-ordinateur incorporé au spectromètre.

### *2- Spectroscopie UV-Visible*

L'analyse de nos échantillons par spectroscopie UV-Visible a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre «UV-1601PC-SHIMADZU» sur des solutions aqueuses diluées ( $10^{-5}$  M). Cette méthode est basée sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique ayant une énergie entre 555-35 Kcal avec nos solides. Ce rayonnement est capable de provoquer des transitions des électrons les moins liés des atomes. Le passage d'un rayonnement UV-Vis à travers une substance permet l'obtention d'un spectre d'absorption électronique : intensité résiduelle en fonction de la longueur d'onde. L'absorption est exprimée par la loi de Beer-Lambert:

$$I = I_0 10^{-\epsilon c l}$$

avec :

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire.

$l$  : épaisseur de la substance en solution.

$c$  : concentration en mol/l.

### *3- Diffraction des rayons X (DRX)*

L'analyse cristallographique de nos échantillons par rayons X a été effectuée par la méthode des poudres sur un diffractomètre type «D8.ADVANCE-SIEMENS».

Le principe consiste à envoyer une onde sur les atomes d'un échantillon qui deviennent des sources de rayonnement diffracté. Les échantillons ont été contenus dans une porte à échantillon situé au centre d'un goniomètre à détecteur RX relié à un compteur à gaz.

La différence de marche entre les rayons issus de deux atomes est de  $2d\sin\theta$  où :

$\theta$  : l'angle de diffraction.

$d$  : la distance entre deux atomes d'un réseau tridimensionnel.

On peut calculer les distances  $d_{hkl}$  correspondant à différents plans cristallographiques du cristal en utilisant une radiation  $K_\alpha$  du cuivre strictement monochromatique avec  $\lambda = 1,506 \text{ \AA}$ . L'intensité des raies et l'angle de diffraction  $2\theta$  sont directement donnés sur un enregistreur, ce qui permet d'obtenir les distances interréticulaires par la loi de BRAGG :

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

Avec :

$\theta$  : l'angle de BRAGG.

On aura ainsi une liste de valeurs  $d_{hkl}$  avec leurs intensités, cette liste nous permet à l'aide du fichier A. S. T. M d'identifier les phases cristallines existantes dans le solide analysé.

#### ***4- Analyse microscopique électronique à balayage (MEB)***

L'analyse des échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB) a été effectuée en utilisant un microscope XL 30 Philips à filament de tungstène. Cette technique de caractérisation permet de donner sur l'échantillon des renseignements relatifs à la morphologie des solides étudiés.

Le principe est qu'un faisceau d'électron balaie la surface d'un échantillon, l'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires ou des électrons rétrodiffusés. Ceci est capté par un détecteur qui donne un signal. Ces signaux peuvent former des images de l'échantillon détecté.

#### ***5- Analyse thermique (ATG - ATD)***

Les mesures d'analyse thermique différentielle et d'analyse thermogravimétrique ont été effectuées sur un appareil TA SDT Q 600. L'échantillon (environ 20 mg) a été placé dans un creusé en platine, un deuxième creuset en platine vide servant de référence. Le système a été mis sous flux d'azote (100 mL/min). L'échantillon a été chauffé jusqu'à 550°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

## ***Résumé***

Ce travail met en évidence les performances catalytiques des hétéropolyacides de type Keggin dans la réaction d'estérification de l'acide formique par le butanol pour obtenir le formiate de butyle (arôme framboise). Deux hétéropolyacides  $H_3PW_{12}O_{40}$  et  $H_4SiW_{12}O_{40}$  ont été synthétisés par la méthode dite « Ether » et caractérisés par différents techniques d'analyse physico-chimique (IR, UV-Visible, DRX, MEB et ATG/ATD) pour vérifier la présence de la structure Keggin et leur pureté. Par la suite ils ont été testés dans la réaction d'estérification.

L'acide silicotungstique  $H_4SiW_{12}O_{40}$  a donné le meilleur rendement (78%) avec une masse de 0,15g et un rapport molaire acide formique/butanol égal à 2 pendant 45min de réaction à 150°C.

L'étude cinétique et mécanistique ont montré que la réaction d'estérification de l'acide formique par butanol est d'ordre partiel de 1 par rapport à l'acide formique et qu'elle suit le mécanisme d'Eley Rideal.

Grâce aux propriétés exceptionnelles des hétéropolyacides, ces derniers présentent une alternative verte et économique en les comparant aux acides conventionnels et un chemin intéressant vers la chimie verte.

## ***Abstract***

This work highlights the catalytic performance of Keggin-type heteropolyacids in the esterification reaction of formic acid with butanol to produce butyl formate (raspberry flavouring). Two heteropolyacids,  $H_3PW_{12}O_{40}$  and  $H_4SiW_{12}O_{40}$ , were synthesised using the ether method and characterised by various physicochemical analytical techniques (IR, UV-Vis, XRD, SEM and ATG/ATD) to verify the presence of the Keggin structure and their purity. They were subsequently tested in the esterification reaction.

Silicotungstic acid  $H_4SiW_{12}O_{40}$  yielded the highest yield (78%) with a mass of 0.15 g and a formic acid/butanol molar ratio of 2 during a 45-minute reaction at 150°C.

Kinetic and mechanistic studies showed that the esterification reaction of formic acid with butanol is first-order with respect to formic acid and that it follows the Eley-Rideal mechanism.

Thanks to the exceptional properties of heteropolyacids, they represent a green and economical alternative to conventional acids and an interesting avenue for green chemistry.

