

CHAPITRE III

REACTIVITE DES ALUMINOPHOSPHATES SYNTHETISES DANS

LA REACTION DE BENZYLATION DU BENZENE PAR LE

CHLORURE DE BENZYLE

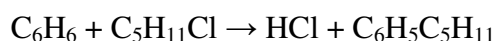
Ce chapitre présente les réactions d'alkylation du benzène et du benzène substitué, par le chlorure de benzyle en mode lit agité. Dans ces réactions, et lors des tests catalytiques, les différentes structures aluminophosphates, dont les synthèses ont été présentées dans le chapitre II, seront les catalyseurs.

Tous les tests catalytiques ont été effectués au Laboratoire de Gaz Naturel de l'USTHB.

1. APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES REACTIONS DE TYPE FRIEDEL-CRAFTS :

1.1 Historique et rappel :

Lors de la séance du lundi 11 juin 1877 à l'Académie des sciences, Charles Friedel et James Mason Crafts présentent leur « *nouvelle méthode générale de synthèse d'hydrocarbures* », méthode qui peut être résumée par l'équation suivante :



C. Friedel et J. M. Crafts avaient remarqué qu'un hydrocarbure halogéné réagissait fortement avec le benzène en présence d'un catalyseur, le chlorure d'aluminium, pour donner un composé ayant un point d'ébullition plus élevé que celui de chaque réactif : le phénylbenzène [1].

Depuis, cette réaction n'a cessé de prendre de l'importance pour ses innombrables applications en chimie organique et dans l'industrie [2,3]. Elle consiste en la formation d'une liaison sigma (carbone – carbone) et permet de ce fait, de substituer une chaîne hydrocarbonée à un proton d'un noyau benzénique. Ainsi, le terme de réaction Friedel-Crafts désigne deux réactions qui sont des substitutions électrophiles : l'alkylation et l'acylation d'un composé aromatique.

1.2 Mécanisme de la réaction :

Le noyau benzénique est stable par son aromaticité. Lors d'une réaction avec un électrophile, il tentera de conserver son aromaticité dans le produit final. Donc contrairement aux réactions avec les alcènes, cette réaction conduit à la substitution d'un hydrogène. C'est-à-dire que la réaction est une substitution électrophile sur un aromatique et non pas une addition.

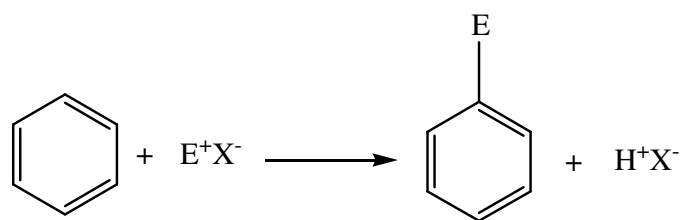
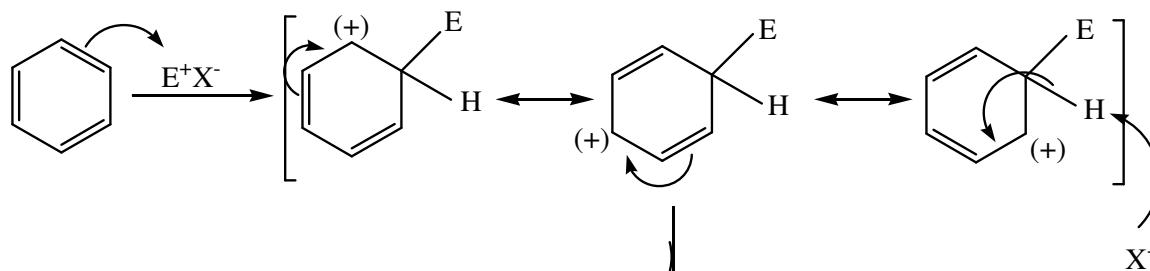


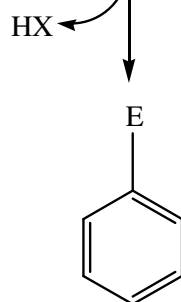
Figure 1 : Schéma réactionnel de la substitution électrophile sur un noyau benzénique

Le mécanisme général de la réaction consiste en :

➤ Une attaque de l'électrophile :



➤ La perte du proton :



Lors du processus réactionnel, l'intermédiaire cationique formé n'est pas aromatique. Ce processus est représenté par le diagramme d'énergie potentielle présenté sur *la figure2*. Le cation intermédiaire se nomme *l'intermédiaire de Wheland*.

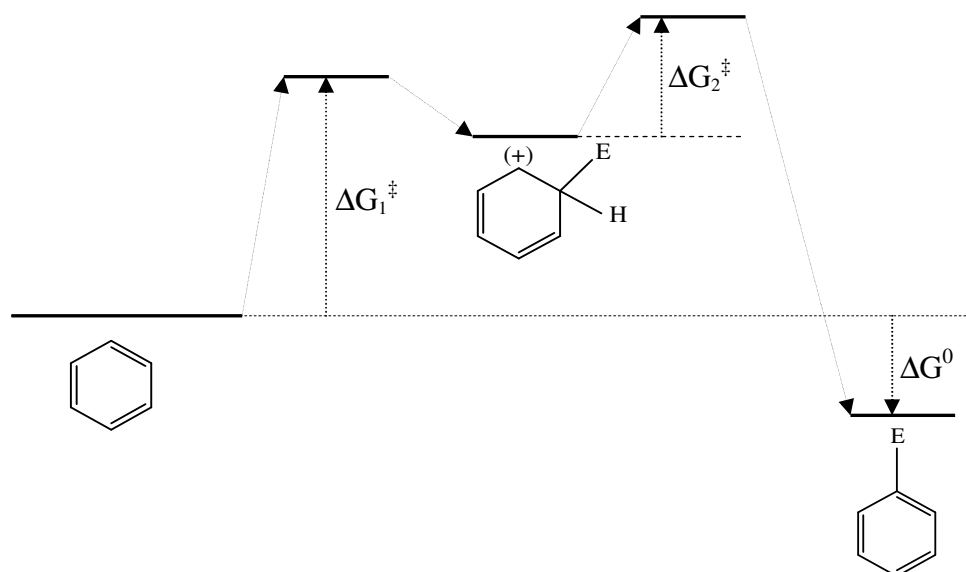


Figure 2 : Diagramme d'énergie potentielle représentant le processus réactionnel de la substitution électrophile du noyau aromatique

L'alkylation de Friedel-Crafts :

Les halogénoalcane R-X peuvent être activés pour effectuer une réaction de substitution électrophile aromatique. L'espèce électrophile est l'alkyle R et l'activation est réalisée par des acides de Lewis.

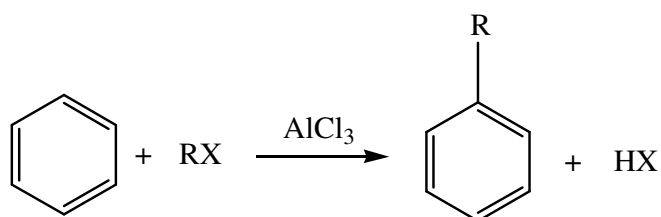
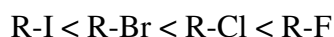


Figure 3 : Schéma réactionnel de la réaction d'alkylation de Friedel-Crafts

Les halogénoalcane ont différentes vitesses de réaction, leur classement par ordre décroissant de vitesse est donné comme suit :



En joignant l'ordre de polarité de liaisons, on arrive à conclure une réactivité privilégiée aux R-Br et R-Cl.

De même, l'acide de Lewis privilégié est le AlCl_3 , mais il existe d'autres acides tels que le BF_3 , BCl_3 , SbCl_5 , FeCl_3 ou AlBr_3 .

Lors de la réaction, il y a un passage par un carbocation. Pour effectuer la réaction de manière optimale, l'utilisation d'un halogénure tertiaire est privilégiée. En effet, dans ces conditions très acides, le carbocation, formé intermédiairement, ne peut se réarranger pour conduire à un autre carbocation plus stable.

La réaction d'alkylation de Friedel-Crafts est très intéressante comme méthode de synthèse des hydrocarbures benzéniques à chaîne latérale. Par contre elle présente un certains nombre d'inconvénients parmi lesquels nous citons :

- il est difficile de limiter la réaction à la substitution d'un seul hydrogène. En effet, l'alkylation de Friedel-Crafts a pour base le caractère nucléophile du benzène. L'ajout d'un groupe alkyle augmente la densité électrophile du benzène (effet inductif donneur). La molécule résultante est plus réactive que le benzène vis-à-vis des électrophiles et donc une seconde alkylation est observées, puis une troisième.. etc. Ceci explique pourquoi on observe une polyalkylation des noyaux aromatiques.
- le groupe alkyle ne se lie pas toujours au cycle par le carbone portant l'halogène dans l'halogénure d'alkyle R-X.
- les halogénures d'aryles Ar-X (par exp : le chlorobenzène) ne se prêtent pas à cette réaction. Ainsi, deux cycles benzéniques ne peuvent être soudés par cette méthode.

L'acylation :

Il s'agit d'une substitution d'un hydrogène H par un groupe acyle (R-CO). Une cétone, de la forme Ar-CO-R, est ainsi obtenue. Par analogie avec l'alkylation cette réaction résulte de la réaction d'un chlorure d'acide (R-CO-Cl) sur un hydrocarbure benzénique, en présence de chlorure d'aluminium favorisant la formation du carbocation R-C⁺=O [3] (même principe qu'avec l'halogénure d'alkyle).

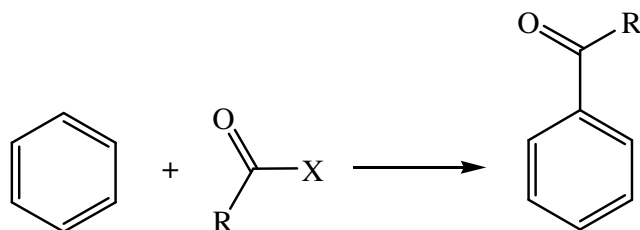


Figure 4 : Schéma réactionnel de la réaction d'acylation de Friedel-Crafts

Contrairement à l'alkylation, lors de la réaction, c'est uniquement une monoacylation qui a lieu. Ceci vient du fait que le processus réactionnel est stoppé par deux faits :

- Le groupement acyle incorporé est un groupement mésomère et inductif attracteur. Il désactive le cycle et empêche donc toute substitution électrophile aromatique supplémentaire.
- La complexation in situ par l'aluminium amplifie le processus de désactivation. Cette complexation nécessite l'utilisation de plus de deux équivalents de AlX_3 pour effectuer la réaction.

L'acylation de Friedel-Crafts peut être une alternative à l'alkylation, car le dérivé acylé obtenu peut être transformé en groupement alkyle par la réduction de *Clemmensen*. Ce processus en deux étapes permet de réaliser ainsi une monoalkylation.

1.3 Applications des réactions de Friedel-Crafts :

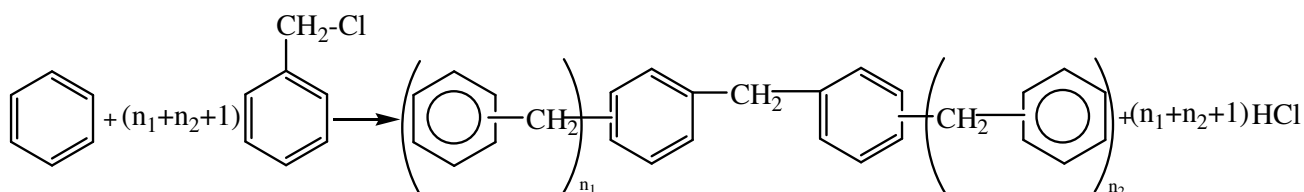
La réaction de Friedel-Crafts est un moyen simple et efficace pour synthétiser des produits alkylés et acylés largement employés en industrie pharmaceutique et agrochimique [4], en chimie fine et en parfumerie [5,6]. Parmi ses applications nous citons :

- La synthèse de fluides diélectriques : cette synthèse se fait par condensation d'halogénures aromatiques et de composés aromatiques en présence de catalyseurs
- La synthèse de l'éthyle benzène : cette synthèse a lieu par alkylation du benzène par l'éthylène en présence d'un acide de Lewis (tel que le $AlCl_3$) comme catalyseur.
- La synthèse du styrène : plus de 90% de la production de styrène provient de la déshydrogénation de l'éthyle benzène. Le polystyrène est obtenu par polymérisation de cette molécule.
- Fabrication des teintures synthétiques : Ces teintures sont obtenues en ajoutant des groupements chimiques (tels que les groupements nitro ($-NO_2$) ou amine ($-NH_2$)) ou les atomes d'un halogène (comme le fluor, le chlore ou le brome) à un système aromatique lié à un groupement sulfonique. On procède à l'aide d'une série de réactions de type Friedel-Crafts afin de lier un atome de carbone au cycle aromatique et débiter l'édification d'une chaîne latérale.

2. REACTION D'ALKYLATION DU BENZENE PAR LE CHLORURE DE BENZYLE :

2.1 Mécanisme de réaction :

La benzylation du benzène par le chlorure de benzyle se fait selon la réaction Friedel-Crafts suivante :



En notant $x=n_1 + n_2 + 1$, où n_1+n_2 inférieur ou égale à 3 et n_1 et $n_2 = 0, 1$ ou 2 .

Les valeurs de x indiquent les proportions des différents réactifs selon lesquelles, on obtient des produits de condensation

Ainsi, selon les valeurs de n_1 et n_2 cette réaction peut aboutir à trois produits différents :

Benzène + Chlorure de benzyle \rightarrow - ***Diphényle méthane*** ($n_1+n_2=0$)

- ***Dibenzyle benzène*** ($n_1+n_2=1$)

- ***Tribenzyle benzène*** ($n_1+n_2=2$)

2.2 Catalyse de la réaction :

Les catalyseurs classiques pour l'alkylation de Friedel-Crafts sont des catalyseurs homogènes qui peuvent être, soit des acides de Lewis (tels que AlCl_3 , FeBr_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 ..etc), soit des acide de Brønsted (HF , H_2SO_4 , HCl ..etc) [2,3,6]. Ces catalyseurs sont très actifs mais présentent un certain nombre d'inconvénients. En effet, pour avoir accès aux produits finaux, il est nécessaire de passer par une étape d'hydrolyse, ce qui a pour conséquence de détruire le catalyseur et de former un acide fort (HCl , HBr , ..) et ce, selon l'halogénure du réactif employé. Ainsi, les effluents issus de cette manipulation sont toxiques et nécessitent un traitement avant le rejet.

Par ailleurs, et lors de l'alkylation, les produits obtenus consistent en un mélange de composés mono et polyalkylés qui nécessitent une séparation qui peut s'avérer délicate.

Tous ces inconvénients ont mené à la substitution des catalyseurs homogènes par des catalyseurs hétérogènes solides acides qui présentent de nombreux avantages, tant d'un point de vue écologique que d'un point de vue économique [7,8]. Les catalyseurs hétérogènes

utilisés sont soit des argiles échangées, des oxydes ou des chlorures de métaux supportés par des supports mésoporeux, ou zéolithiques, ou des zéolithes substituées aux métaux.

2.2.1 Argiles échangées :

Une étude, de Laszlo et Mathy [9], a été réalisée sur des catalyseurs type montmorillonite K10 échangés avec des ions des métaux de transition et testés dans la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle. L'étude a été faite sur 10 catalyseurs différents et les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- L'amélioration de la conversion par rapport à la catalyse homogène. En effet, le rendement est de 66% (5h) en présence de montmorillonite K10 échangée au titane (K10-Ti) alors qu'il n'est que de 40% en présence de TiCl_4 en solution. La montmorillonite K10-Ti offre le meilleur compromis entre réactivité et sélectivité. De plus, il suffit d'utiliser de petites quantités du catalyseur pour avoir de bons rendements et obtenir des réactions totales.
- Un autre point intéressant et non attendu est l'influence du support. Contrairement à l'ordre de réactivité de toute la séquence des acides de Lewis pour les réaction de Friedel et Crafts : $\text{AlBr}_3, \text{AlCl}_3 > \text{GaCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_3 > \text{ZrCl}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3 > \text{SbF}_3$, les performances du Zr(IV) supporté sont supérieures à l'Al(III) supporté quand la conversion et la sélectivité sont toutes les deux prises en compte.
- Le catalyseur K-10-Fe(III) peut être utilisé sans perte d'activité et en prolongeant de 8 fois le temps de réaction dans la benzylation.

En 1990 un brevet [10] a été réalisé sur le même type de catalyseur (K-10 échangé). Contrairement à la première étude [9], on n'observe pas la formation des produits secondaires.

2.2.2 Matériaux silicatés mésoporeux :

Parmi les études réalisées sur les silicates mésoporeux, nous pouvons citer les travaux de Choudhary et al qui ont étudié la réaction de benzylation du benzène par le chlorure de benzyle en présence des Si-MCM-41 échangés avec des chlorures de métaux de transition [11]. Il a montré que les performances catalytiques dépendent énormément de la nature du métal. Un classement d'activité a été établi pour la série de catalyseurs : $\text{FeCl}_3 > \text{InCl}_3 > \text{GaCl}_3 > \text{ZnCl}_2$. De plus, l'influence du support sur les performances catalytiques a été bien mise en évidence dans d'autres travaux [12].

Par ailleurs, les travaux de Bachari et al ont montré que les solides mésoporeux Fe-HMS [13] SnHMS [14] et Cu-HMS [15] constituent de très bons catalyseurs pour la réaction de benzylation du benzène par le chlorure de benzyle. Les chlorures de métaux de transition supportés par le SBA-15 [16] ainsi que le Fe₂O₃ supporté par ce même tamis moléculaire mésoporeux [17] présentent également de bonnes performances catalytiques pour cette réaction.

2.2.3 Zéolithes :

L'intérêt des zéolithes comme catalyseurs dans les réactions de Friedel-Crafts est apparu en 1966 dans un article de *Journal of Catalysis*, où Venuto et al ont effectué la synthèse d'éthyle benzène en faisant réagir l'éthylène sur le benzène en présence d'une zéolithe X modifiée [18].

L'idée des zéolithes comme catalyseur dans ces réactions vient du fait que ce sont des solides acides dont le conditionnement est facilement modifiable et de ce fait, elles peuvent être utilisées dans des processus en mode lit agité ou en lit fixe. De plus, les zéolithes sont sélectives, grâce à leurs contraintes de forme et de taille et dans les réactions, une petite quantité de ces catalyseurs est suffisante pour obtenir de très bons taux de conversion. Finalement, la zéolithe est facilement régénérable et utilisable durant plusieurs cycles.

De plus, les catalyseurs à base de zéolithe supportée peuvent présenter des avantages intéressants par rapport à leurs homologues massiques. A savoir, une meilleure accessibilité des réactifs aux sites actifs due à la bonne dispersion des cristaux de zéolithes à la surface du support, une meilleure évacuation des produits de réaction vers le milieu extérieur permettant de réduire d'une manière sensible la formation des composés carbonés qui peuvent boucher l'accès aux sites actifs soit par condensation, soit par adsorption, et enfin, un meilleur contact réactifs-catalyseur en jouant sur le conditionnement macroscopique et la structure du catalyseur. Ceci permet d'une manière sensible de réduire les phénomènes de désactivation dus au coke sur le catalyseur.

Pour la réaction de d'alkylation du benzène et du benzène substitué, par le chlorure de benzyle, la faujasite a été brevetée en 1987 [19] pour ses performances. Dans ces travaux, la réaction se fait sur le catalyseur maintenu en lit fixe ou en suspension, à une température de 130°C dans un réacteur ou plusieurs en cascade.

Des études menées par Choudhary et al. ont été réalisées sur différentes structures zéolithiques. Ils avaient noté que les propriétés catalytiques des ZSM-5 et des H-ZSM et de la

H- β sont remarquablement améliorées lorsque l'aluminium est substitué au fer ou au gallium [20-21]. Par ailleurs, il a été constaté que les oxydes ou les chlorures d'indium et de gallium supportés par la zéolithe H β présentent de très bonnes performances catalytiques pour cette réaction [22]. Le même constat a été fait pour les oxydes de fer, de gallium, d'indium et de zinc supportés sur la zéolithe H-ZSM-5[23].

3. REACTIVITE DES ALUMINOPHOSPHATES PREPARES DANS LA REACTION DE BENZYLATION DU BENZENE SUBSTITUE ET DU BENZENE, PAR LE CHLORURE DE BENZYLE :

3.1 Conditions expérimentales des tests catalytiques :

3.1.1 Appareillage :

La réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle est réalisée, à la pression atmosphérique, dans un réacteur en batch. Un mélange de quantités connues de réactifs, benzène (Bz) (ou benzène substitué) et chlorure de benzyle (ClBz), est chauffé jusqu'à la température de réaction. En introduisant le catalyseur dans le réacteur nous notons le temps de départ t_0 . Pour tous nos tests catalytiques, 100 mg du catalyseur sont utilisés.

A des intervalles de temps de 30 min de la réaction, un prélèvement de 0.5 μ l de la solution est effectué avec une seringue. Cette solution est analysée par chromatographie en phase gazeuse. Le dosage a été réalisé en utilisant la méthode de l'étalon interne. Dans notre cas, nous avons utilisé le Dodécane (C12) qui a la température d'ébullition la plus proche de celle du chlorure de benzyle.

Les rapports molaires utilisés dans les tests catalytiques sont :

- Benzène/chlorure de benzyle =5 et 15
- Chlorure de benzyle/ Dodécane = 2

3.1.2 Dispositif d'analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse :

Nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse pour séparer et analyser les réactifs et produits des réactions. L'appareillage est le suivant :

1- un chromatographe Shimadzu GC-14B, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID), fonctionnant en isotherme et ayant comme gaz vecteur l'hélium.

2- la colonne utilisée est une colonne capillaire RTX-1, non polaire de faible sélectivité. Sa longueur est de 30 m et son diamètre interne est de 0,32mm. Cette phase tend à séparer les composés selon leur point d'ébullition (température : 50 à 325°C).

3- un intégrateur calculeur type Shimadzu C-R 6A (I) qui intègre et calcule la surface S des pics des composés gazeux, programmé comme suit :

Slope : seuil de la pente de détection du pic	= 80
Width : largeur du pic à mi-hauteur	= 3
Speed : vitesse de déroulement du papier	= 6
Atten : atténuation	= 1
Method : méthode de normalisation	= 14
Min-area : surface minimale	= 500

3.1.3 Etalonnage chromatographique :

Condition d'analyse du chromatographe FID :

Les conditions d'analyse sont rapportées dans *le tableau 1*

Tableau 1 : condition d'analyse du chromatographe :

Colonne capillaire	<i>RTX-1</i> <i>- Non polaire</i> <i>- Sépare les produits selon leur point d'ébullition.</i>
Température initiale de la colonne	<i>140°C</i>
Température finale de la colonne	<i>280°C</i>
Température de l'injecteur	<i>250°C</i>
Température du détecteur	<i>300°C</i>
Temps initial	<i>0 min</i>
Temps final	<i>20 min</i>

Analyse qualitative :

➤ *Détermination des temps de rétention des réactifs et produits analysés :*

Les réactifs et produits de la réaction sont identifiés par comparaison des temps de rétention à ceux de substances étalons de référence. Le *tableau 2* rapporte les temps rétention t_R des produits et des réactifs de la réaction, obtenu sur le FID

Tableau 2 : temps de rétention des réactifs et produits (FID)

Réactifs	Benzène (Bz)	Chlorure de benzyle (ClBz)	Dodécane (C ₁₂)	Diphényle méthane (DPM)
t _R (min)	2,2	2,7	3,7	6,5

Analyse quantitative :

➤ *Calcul des facteurs de réponse K_f_i des réactifs et produits analysés :*

Le facteur de réponse K_f_i d'un composé « i » est la réponse du détecteur (FID dans notre cas) vis-à-vis de ce composé. On a déterminé le facteur de réponse de chaque élément contenu dans nos mélanges réactionnels et produits, en effectuant des étalonnages.

Tableau 3 : valeurs des K_f_i déterminées par étalonnage chromatographique

Elément	K _f _i
Bz	863253
ClBz	976395
C12	943812
DPM	1298677

3.1.3 Mise en œuvre du test catalytique :

Activation du catalyseur :

L'activation du catalyseur consiste en une calcination sous air avec un débit de 2 l.h⁻¹ à la pression atmosphérique pendant 3h, la température de calcination étant de 300°C. Elle est atteinte après 50 min de chauffage. Le but de cette calcination est de désorber l'eau qui existe sur la surface du catalyseur.

Formules de calcul utilisées :

➤ *Conversion du chlorure de benzyle :*

La conversion du chlorure de benzyle est estimée comme suit :

$$\text{Conv. ClBz} = (S_0 \text{ ClBz} - S_f \text{ ClBz}) / (S_0 \text{ ClBz})$$

Avec :

$$S_{0 \text{ CIBz}}(\text{corrigé}) = (S_{\text{CIBz}})_0 / (S_{\text{étalon}})_0$$

$$S_{f \text{ CIBz}}(\text{corrigé}) = (S_{\text{CIBz}})_f / (S_{\text{étalon}})_f$$

➤ *Sélectivité :*

La sélectivité en diphényle méthane est estimée selon la formule suivante :

$$\text{Sélectivité DPM} = ([c]_{\text{DPM formé}}) / (\Delta[c]_{\text{CIBz disparu}})$$

Avec :

$[c]_x$: concentration en mole du produit x avec x=DPM ou CIBz,

$$\Delta[c]_{\text{CIBz disparu}} = [c]_{\text{CIBz initial}} - [c]_{\text{CIBz final}},$$

$$[C]_{\text{CIBz}} = S_{\text{corrigé CIBz}} / K_{f \text{ CIBz}},$$

$$[C]_{\text{DPM}} = S_{\text{corrigé DPM}} / K_{f \text{ DPM}}$$

$$S_{\text{corrigé CIBz}} = S_{\text{CIBz}} \times (S_{\text{étalon}})_0 / (S_{\text{étalon}})_f,$$

$$S_{\text{corrigé DPM}} = S_{\text{DPM}} \times (S_{\text{étalon}})_0 / (S_{\text{étalon}})_f.$$

Dans ces formules, S est la surface du pic caractéristique de chaque composé.

3.2 Performances des solides dans la réaction de Benzylation du benzène :

La performance catalytique des solides préparés et calcinés a été testée dans la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle. Le principal produit de la réaction est le Diphényle méthane.

Dans le *tableau 4*, sont regroupés les temps enregistrés à 90% de conversion du chlorure de benzyle ainsi que les sélectivités de la réaction en présence des différents catalyseurs. Et sur les *figures 5* et *6*, sont présentées les évolutions des taux de conversion du chlorure de benzyle en fonction du temps de réaction.

Tableau 4 : Performance des catalyseurs dans la réaction de l'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle

Catalyseurs	Temps (min)	Sélectivité en Diphényle méthane (%)
AlPO ₄ -5	-	-
AlPO ₄ -11	-	-
FeAPO ₄ -5	85,9	98,8
FeAPO ₄ -11	103,4	95,6
SnAPO ₄ -5	92,2	98,5
SnAPO ₄ -11	110,6	87,1
CoAPO ₄ -5	180,7	95,6
CoAPO ₄ -11	220,7	83,4

A partir des résultats présentés sur le *tableau 4* et les *figures 5* et *6*, nous pouvons noter que d'un point de vue activité catalytique :

- les structures AlPO₄-5 et AlPO₄-11 non dopées aux métaux ne présentent aucune activité catalytique dans la réaction.
- Pour les autres structures métalloaluminophosphates synthétisées, le taux de conversion est très proche des 100 % et le temps nécessaire pour la conversion de 90% du chlorure de benzyle varie entre 85,9 et 220 min.
- la conversion la plus rapide se fait en présence du FAPO₄-5 comme catalyseur et selon leur activité, les catalyseurs sont classés par ordre décroissant d'activité comme suit :
FAPO-5 > SnAPO-5 > FAPO-11 > SnAPO-11 > CoAPO-5 > CoAPO-11
- les structures AFI semblent plus actives que les structures AEL en présence du même métal
- bien qu'ils aient les surfaces spécifiques et les acidités de surfaces les plus élevées, les structures CoAPOs semblent les moins actives dans cette réaction.

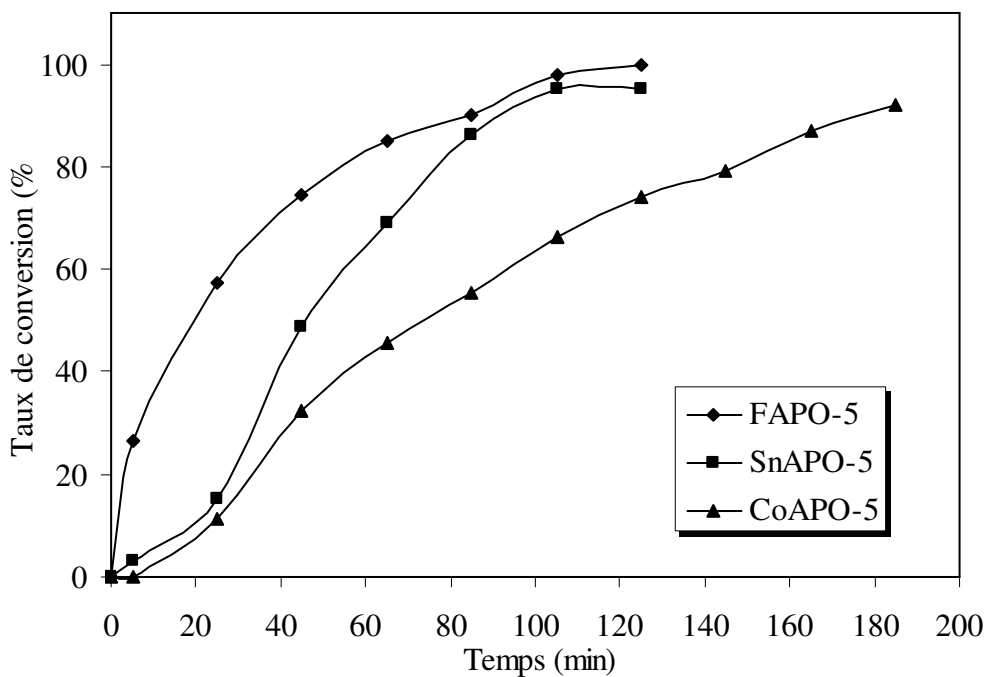


Figure 5 : Evolution de la conversion du chlorure de benzyle en fonction du temps de réaction pour les catalyseurs $MeAPO_4-5$ ($Me = Fe, Sn, Co$; $T=80^\circ C$)

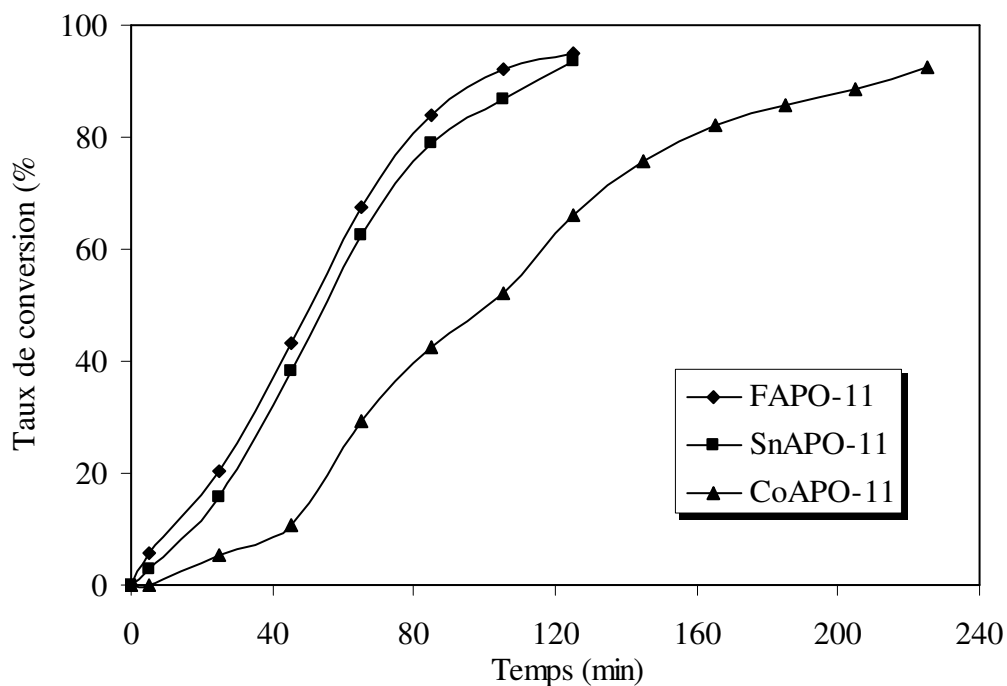


Figure 6 : Evolution de la conversion du chlorure de benzyle en fonction du temps de réaction pour les catalyseurs $MeAPO_4-11$ ($Me = Fe, Sn, Co$; $T=80^\circ C$)

Par ailleurs, les résultats obtenus révèlent que d'un point de vue sélectivité :

- tous les solides actifs dans cette réaction ont une meilleure sélectivité pour le Diphényle méthane. Ce dernier pourrait ainsi, être considéré comme le produit principal de la réaction de benzylation du benzène par le chlorure de benzyle en présence des catalyseurs à base d'aluminophosphates,
- Le FAPO₄₋₅ semble être le plus sélectif et les catalyseurs sont classés par ordre décroissant de sélectivité comme suit :

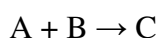


- Les structures AFI semblent être plus sélectives que les structures AEL.

3.3 Etude cinétique et mécanistique :

La cinétique chimique se propose de déterminer, pour une réaction donnée, la vitesse de disparition des réactifs ou d'apparition des produits. Ceci se fait par la mesure des variations de concentration des réactifs ou produits en fonction du temps.

Pour une réaction simple réalisée à volume constant :



En considérant la variation de la concentration de A au cours du temps, dans l'intervalle de temps $\Delta t = t_2 - t_1$, il disparaît $\Delta[A] = [A_2] - [A_1]$ du réactif A. la vitesse moyenne de disparition de A est définie par :

$$v_m = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

La vitesse à l'instant t est représentée par la dérivée de $[A] = f(t)$ à l'instant t, soit :

$$v_A = \frac{d[A]}{dt}$$

Une relation identique peut être établie pour les constituants B et C à l'instant t :

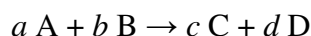
$$v_B = \frac{d[B]}{dt} \quad \text{et} \quad v_C = \frac{d[C]}{dt} \quad \text{respectivement.}$$

Lorsque les coefficients de l'équation chimique sont égaux à l'unité, nous pouvons écrire :

$$v = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

La vitesse instantanée est représentée graphiquement par la valeur absolue de la pente de la tangente à l'instant t_i considéré.

Dans le cas où les coefficients stoechiométriques sont différents de 1 :



a moles de A et b moles de B disparaissent au même temps où apparaissent c moles de C et d moles de D. La vitesse qui caractérise la réaction est définie globalement et par rapport à chaque constituant par :

$$v = \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

La vitesse v a ainsi la même valeur quel que soit le constituant considéré.

Expérimentalement, la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme :

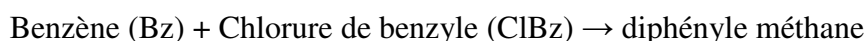
$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

où k représente *la constante de vitesse* de la réaction à la température de l'expérience.

α et β qui peuvent être nuls, entiers, fractionnels ou décimaux représentent *les ordres partiels* par rapport à A et B respectivement.

La somme ($\alpha + \beta$) est *l'ordre global* de la réaction.

Dans ce travail, les mesures cinétiques ont été effectuées pour la réaction :



Avec un rapport molaire Bz/ClBz=15 et à une température de 80°C.

Les données cinétiques pour cette réaction, sur les différents catalyseurs préparés, pourraient être ajustées par une loi de vitesse de pseudo-premier ordre [13] où nous supposons que l'ordre global de la réaction égal à 1 par rapport au chlorure de benzyle. Nous pouvons ainsi écrire :

$$(1) \quad v = \frac{d[\text{ClBz}]}{dt} = k_a [\text{ClBz}]$$

Soit en séparant les variables :

$$\frac{d[\text{ClBz}]}{[\text{ClBz}]} = k_a dt \quad (2)$$

L'intégration de l'équation (2) conduit à l'expression :

$$\text{Ln} \frac{[\text{ClBz}]}{[\text{ClBz}]_0} = -k_a t \quad (3)$$

Qui peut être écrite sous la forme

$$\text{Ln} [\text{ClBz}] = -k_a t + [\text{ClBz}]_0 \quad (4)$$

Où :

k_a : constante de vitesse apparente

$[\text{ClBz}]$: concentration du chlorure de benzyle en fonction du temps

$[\text{ClBz}]_0$: concentration du chlorure de benzyle à $t=0$

t : temps de la réaction

Ainsi, le tracé de $\text{Ln} [\text{ClBz}]$ en fonction du temps de la réaction a l'allure d'une droite sur une large gamme de conversion du chlorure de benzyle. Les constantes de vitesses de la réaction de benzylation du benzène par le chlorure de benzyle, en présence des catalyseurs utilisés, sont obtenues par le calcul des pentes de ces droites. Les résultats sont regroupés dans le *tableau 5*.

Tableau 5 : constantes de vitesse apparente de la réaction de benzylation du benzène par le chlorure de benzyle en présence des catalyseurs préparés (rapport molaire $\text{Bz}/\text{ClBz}=15$, $T=80^\circ\text{C}$)

Catalyseurs	Phase AFI			Phase AEL		
	FAPO ₄ -5	SnAPO ₄ -5	CoAPO ₄ -5	FAPO ₄ -11	SnAPO ₄ -11	CoAPO ₄ -11
$k_a(\times 10^3 \text{ min}^{-1})$	69,5	63,7	17,3	55,2	37,8	10,9

Les résultats obtenus montrent que les aluminophosphates dans la phase AFI, dopés au fer et à l'étain présentent les meilleures activités. Par ailleurs, il est bien clair que les structures CoAPO-5 et CoAPO-11 ne sont pas de très bons catalyseurs pour la réaction de benzylation du benzène par le chlorure de benzyle. Aussi faut-il noter, qu'en présence d'un même métal, la phase AFI est plus active que la phase AEL.

L'activité et la sélectivité des catalyseurs étudiés dans la réaction de benzylation du benzène dépendent d'un certain nombre de facteurs. Ceux qui seront étudiés, sont la température de réaction, le rapport molaire Bz/ClBz ainsi que le solvant utilisé. Ces études ont été faites en présence du catalyseur FAPO₄₋₅ qui a montré la meilleure activité et sélectivité pour la réaction.

3.3.1 influence de la température de réaction :

La réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle a été testée à trois températures différentes à savoir, 70 ; 75 et 80°C, en présence du FAPO₄₋₅ comme catalyseur et avec un rapport molaire Bz/ClBz=15. Les taux de conversion du chlorure de benzyle en fonction du temps sont représentés sur *la figure 7*. Les valeurs obtenues des constantes de vitesse ainsi que les sélectivités en diphényle méthane sont rassemblés dans *le tableau 6*

Tableau 6 : propriétés catalytique du FAPO-5 à différentes températures de réaction (rapport molaire Bz/ClBz=15)

Température (°C)	Temps ^a (min)	Sélectivité en Diphényle méthane (%)	Const, apparente de vitesse k _a (× 10 ³ min ⁻¹)
70	96,9	100,0	51,1
75	91,4	99,5	60,3
80	85,9	98,8	69,5

^a temps de réaction à 90% de conversion du chlorure de benzyle

Les résultats rapportés sur *le tableau 6* et *la figure7* montrent la sensibilité de la vitesse de la réaction et la sélectivité en diphényle méthane à la température de réaction. Ainsi, nous pouvons constater une augmentation de la vitesse de réaction avec la température qui passe de 51,1 10⁻³ min⁻¹ pour une température de réaction de 70°C à 69,5 10⁻³ min⁻¹ à une température de 80°C. En contre partie, une légère diminution de la sélectivité en diphényle méthane est notée.

Cette activation de la réaction est expliquée par le fait que l'agitation moléculaire croît avec la température et la vitesse de la réaction est d'autant plus grande que le nombre de chocs entre molécules est élevé.

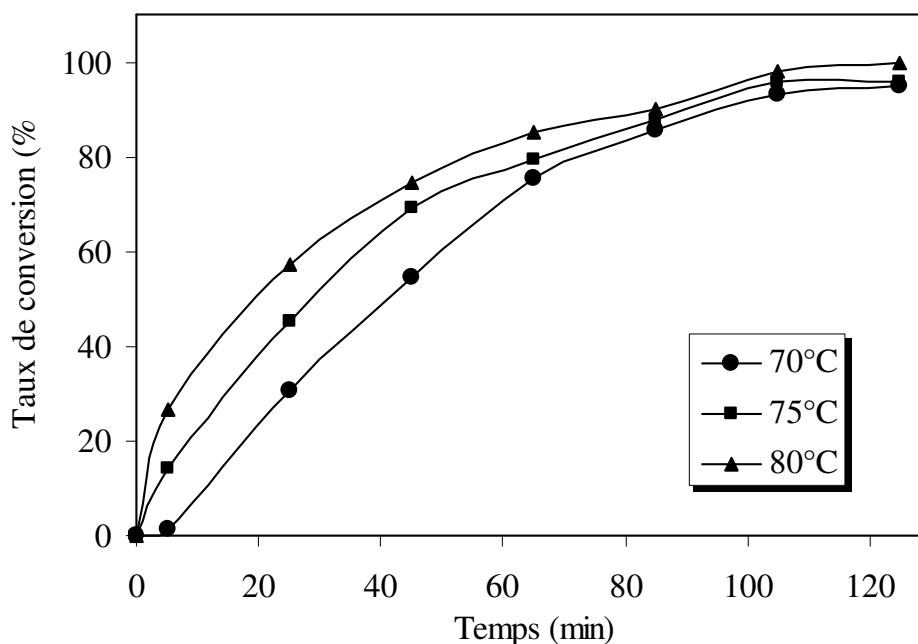


Figure 7 : effet de la température de réaction sur la conversion du chlorure de benzyle en présence du FAPO₄₋₅ comme catalyseur.

Une expression empirique de la constante de vitesse en fonction de la température a été proposée par Arrhenius :

$$k = Ae^{E_a/RT}$$

Expression qui peut être donnée sous forme logarithmique :

$$\ln k = -E_a / RT + \ln A$$

Où R est la constante des gaz parfaits,

T : la température absolue,

E_a : l'énergie d'activation,

A : le facteur de fréquence.

La courbe de variation de l'énergie potentielle du système chimique en cours d'évolution passe par un maximum qui correspond à la formation d'un composé intermédiaire appelé *complexe activé*, puis atteint l'état final. Cet état est en général, d'énergie plus basse que l'état initial.

La barrière énergétique, entre complexe activé et l'état initial, représente l'énergie d'activation E_a . C'est la barrière de potentiel que doivent franchir les réactifs pour que la réaction ait lieu.

La présence d'un catalyseur a pour rôle de diminuer l'énergie d'activation en augmentant la vitesse de réaction.

Graphiquement, la courbe $\ln k = f(1/T)$ est une droite de pente égale à $-E_a/RT$.

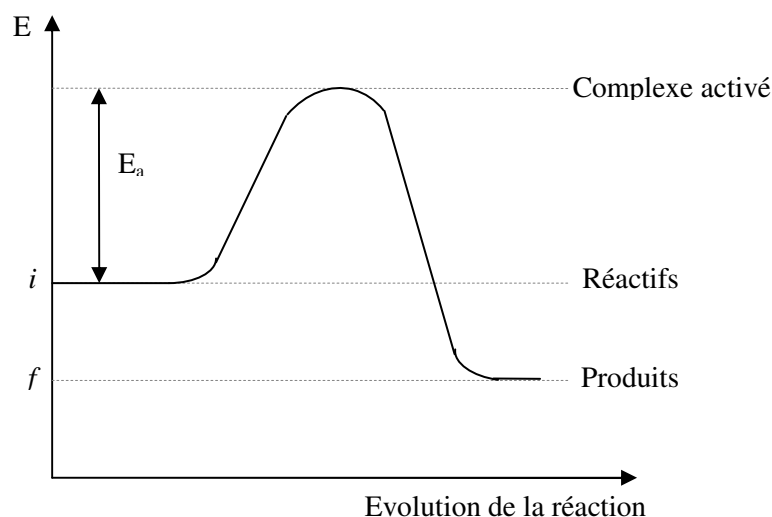


Figure 8 : Variation de l'énergie potentielle du système chimique en cours d'évolution

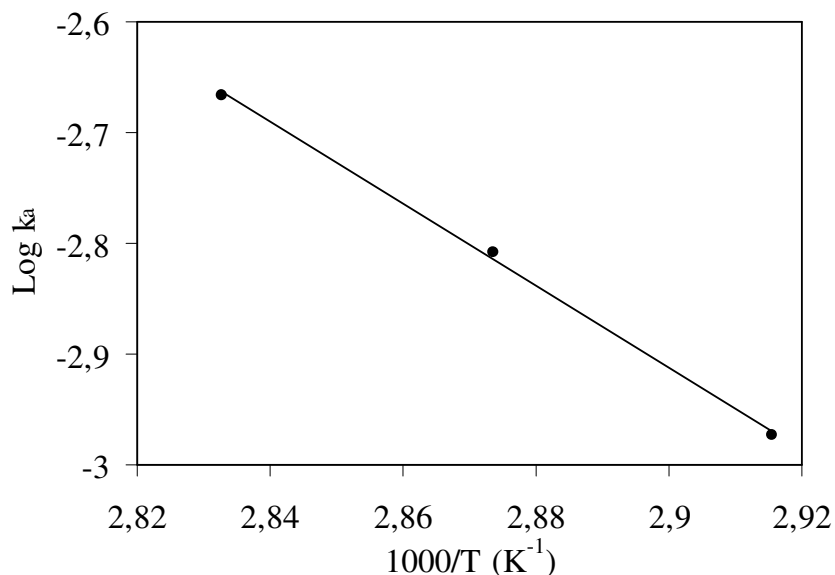


Figure 9 : courbe d'Arrhenius pour la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle en présence du FAPO₄₋₅

Les résultats obtenus pour la réaction d'alkylation de benzène par le chlorure de benzyle en présence du catalyseur FAPO₄₋₅ sont présentés sur la *figure 9*. Ainsi, l'énergie d'activation de cette réaction, en présence du FAPO₄₋₅ comme catalyseur, est de 31 kJ/mole. Une valeur assez faible indiquant l'excellente activité catalytique du FAPO₄₋₅.

3.3.2 Influence des solvants utilisés :

Pour étudier le rôle du solvant sur la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle, la réaction a été conduite à 80°C en présence de deux solvants différents : le dichloroéthane et le n-heptane avec un rapport molaire Bz/CIBz=15 et en présence du FAPO₄₋₅ comme catalyseur. Les résultats obtenus sont présentés sur la *figure 10* et regroupés dans le *tableau 7*.

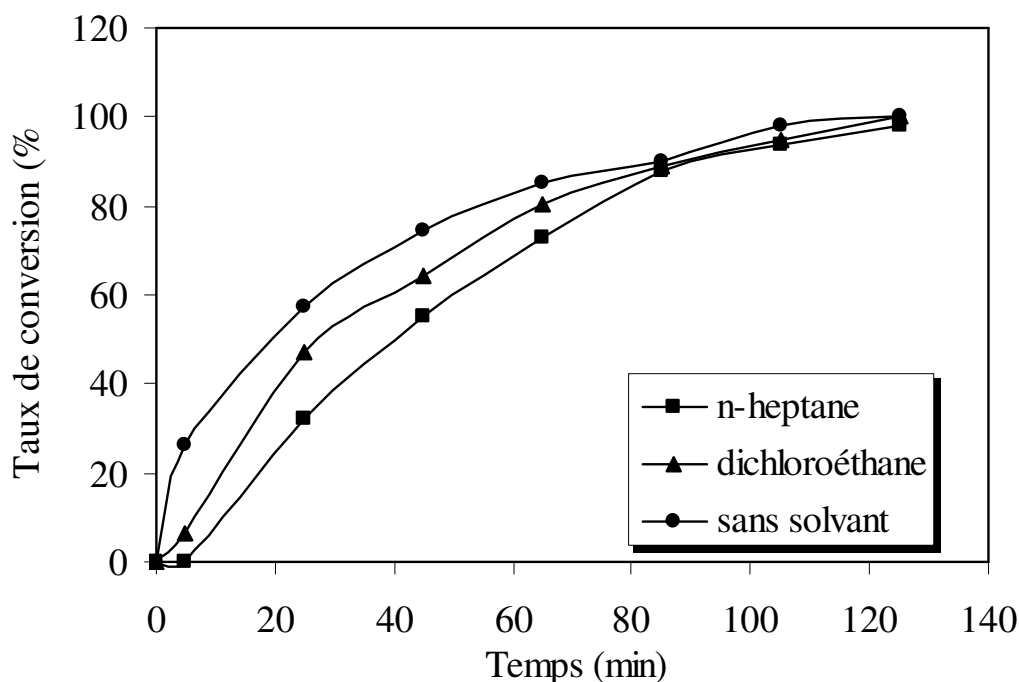


Figure.10 : Effet du solvant sur la conversion du chlorure de benzyle en présence du FAPO₄₋₅ comme catalyseur

Tableau 7 : Influence du solvant sur les propriétés catalytiques du FAPO₄₋₅ dans la réaction de benzylation du benzène par le chlorure de benzyle (rapport molaire Bz/ClBz=15, T=80°C)

Solvant	Temps ^a (min)	Constante de vitesse apparente k _a (× 10 ³ min ⁻¹)
Sans solvant	85,9	69,5
Dichloroethane	87,0	64,9
n-heptane	88,7	62,6

^a Temps de réaction à la conversion de 90% de chlorure de benzyle

A partir des résultats obtenus, nous voyons clairement que l'activité catalytique du FAPO₄₋₅ est meilleure en l'absence de solvant. Une légère diminution de la constante de vitesse apparente est notée en présence du dichloroéthane. Cette diminution est plus importante lorsque c'est le n-heptane qui est utilisé comme solvant. Cette diminution de la constante de vitesse, en présence de solvants, peut être due à l'adsorption compétitives entre réactifs et solvant à la surface du catalyseur ce qui diminuerait la vitesse de réaction [14]. Par ailleurs, la différence de comportement en présence des deux solvants peut être expliquée par le fait que le diphényle méthane est plus soluble dans le dichloroéthane que dans le n-heptane. Ainsi, en présence du n-heptane, le diphényle méthane insoluble est susceptible de précipiter à la surface du catalyseur diminuant ainsi l'activité catalytique [14].

3.3.3 Influence du rapport molaire Bz/ClBz :

La réaction de benzylation du benzène par le chlorure de benzyle a été étudiée en présence du catalyseur FAPO₄₋₅ (m_{cat}=0,1g) à 80°C en utilisant deux rapports molaires Bz/ClBz différents=5 et 15. Les résultats des tests sont présentés sur *la figure 11* et rassemblés dans le *tableau 8*.

Nous notons sur ces résultats que le rapport molaire Bz/ClBz a une légère influence sur l'activité où le temps de réaction à la conversion de 90% de chlorure de benzyle diminue de 6,8 min lorsque le rapport molaire Bz/ClBz augmente de 5 à 15. De plus, un effet important sur la sélectivité en diphényle méthane est observé. Ainsi en diminuant le rapport molaire Bz/ClBz de 15 à 5, la sélectivité en diphényle méthane diminue de 20,6% favorisant la production des produits secondaires tels que le dibenzyle benzène et le tribenzyle benzène.

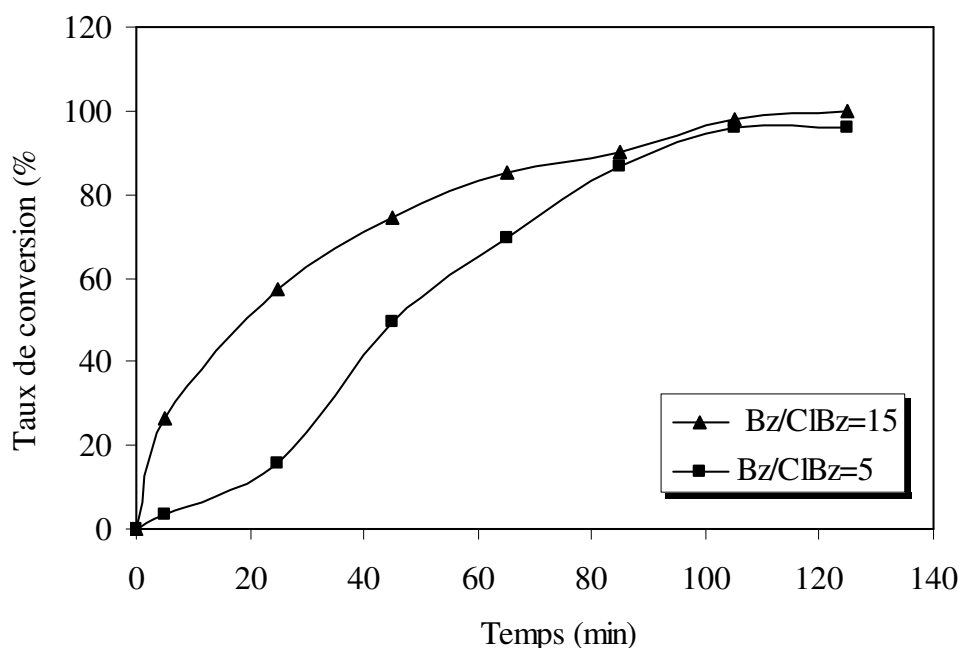


Figure 11 : Effet du rapport molaire sur la conversion du chlorure de benzyle en présence du $FAPO_{4-5}$ comme catalyseur

Tableau 8 : Influence du rapport molaire $Bz/ClBz$ sur les propriétés catalytiques du $FAPO_{4-5}$ dans la réaction de benzylation du benzène par le chlorure de benzyle ($T=80^{\circ}C$)

Rapport molaire $Bz/ClBz$	Temps ^a (min)	Sélectivité en Diphényle méthane (%)
5	92,7	78,2
15	85,9	98,8

^a temps de réaction à la conversion de 90% du chlorure de benzyle

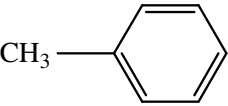
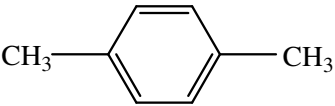
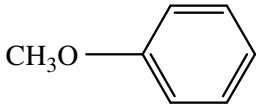
3.4 Réactivité des solides dans la réaction d'alkylation, par le chlorure de benzyle, du benzène substitué :

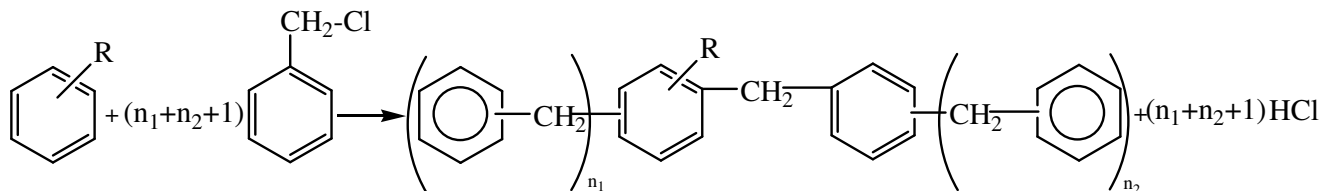
L'alkylation d'autres composés aromatiques, de tailles plus élevées, a été testée en présence de nos catalyseurs. Cette étude va nous permettre, d'une part, de mettre en évidence la réactivité de nos solides dans la benzylation de ces composés par le chlorure de benzyle et

d'étudier d'autre part, l'influence des effets électroniques et stériques des substituants sur cette réactivité.

Pour nos tests, les différents substrats aromatiques utilisés sont le benzène, le toluène, le p-xylène et l'anisole. Ces composés sont présentés sur *le tableau 9* et le schéma réactionnel de la benzylation de ces composés par le chlorure de benzyle est illustré sur *la figure 12*.

Tableau 9 : Composés aromatiques, autres que le benzène, testés dans la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle

Toluène	P-xylène	Anisole
		



$x=n_1 + n_2 + 1$: proportions des différents réactifs selon lesquelles, on obtient des produits de condensation

Figure 12 : schéma réactionnel de l'alkylation, par le chlorure de benzyle, du benzène substitué.

3.4.1 Réactivité des catalyseurs dans la benzylation des composés

aromatiques :

La réaction est conduite à une température de 80°C avec un rapport molaire substrat/CIBz=15 en présence du FAPO₄₋₅, avec une quantité de 100 mg, comme catalyseur. Les résultats relatifs à l'effet du substrat sur les taux de conversion obtenus sont présentés sur *la figure13* et les valeurs des constantes de vitesse regroupées dans *le tableau 10*.

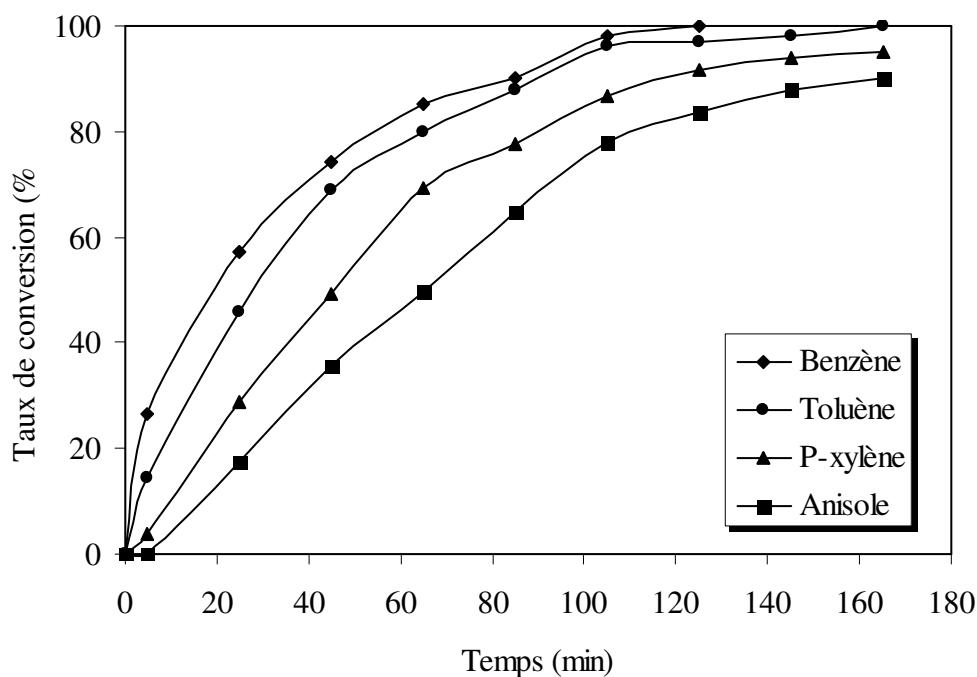


Figure 13 : Effet du substrat sur la conversion du chlorure de benzyle en présence du $FAPO_{4-5}$ comme catalyseur

Tableau 10 : Effet du substrat sur la vitesse de réaction en présence du $FAPO_{4-5}$ comme catalyseur.

Substrats	R	Taux de conversion maximal du chlorure de benzyle (%)	Const. apparente de vitesse $k_a \times 10^3$ (min^{-1})
Benzène	H	100	69,5
Toluène	CH_3	100	59,3
P-xylène	2 CH_3	95	47,7
Anisole	OCH_3	90	33,4

Sur ces résultats, nous pouvons noter que le catalyseur est actif dans la réaction d'alkylation des composés aromatiques étudiés puisque le taux de conversion du chlorure de benzyle est supérieur à 90% en présence des différents composés aromatiques. D'un point de vue activité, une diminution de la constante de vitesse est notée avec la substitution du cycle

benzénique. L'anisole semble être le composé avec lequel le FAPO₄₋₅ est relativement le moins actif avec une constante de vitesse apparente de $33,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

3.4.2 Influence des effets électronique et stériques sur la réactivité :

Rappel sur les effets stériques et électroniques :

L'influence de la structure d'un groupement R sur la réactivité de la fonction A-B dans la molécule RA-B est assez complexe. Ceci vient du fait que la nature même de R est complexe :

D'une part, R a un certain volume et se trouve dans une certaine position par rapport à A-B, cet aspect purement géométrique agira sur l'encombrement de l'état de transition et influera donc, sur la vitesse de réaction de A-B : c'est *l'effet stérique*.

D'autre part, R a certaines caractéristiques électroniques : il peut être électrodonneur ou non et ses électrons peuvent se délocaliser aisément ou non. Ces propriétés peuvent influencer sur la vitesse de réaction de A-B, en agissant sur l'état initial, sur l'état de transition ou encore sur l'état intermédiaire et sur l'état final : c'est *les effets électroniques* qui peuvent être, à leur tour, séparés en effets inductifs et en effets mésomères.

Etant souvent en étroite relation, ces deux types de caractéristiques, stériques et électroniques, sont difficilement séparables.

La famille des composés benzéniques est bien adaptée à l'étude des effets électroniques des substituants. En effet, ces derniers peuvent être placés assez loin du centre réactif, en position méta ou para de la fonction étudiée, ce qui exclut l'intervention des effets stériques tout en permettant la transmission des effets électroniques des substituants grâce aux possibilités de délocalisation des électrons offertes par le noyau benzénique.

➤ *La relation de Hammett :*

Historiquement, Hammett a comparé pour l'ionisation de l'acide benzoïque, la vitesse de réaction d'un dérivé aromatique simple à celle du même dérivé portant un substituant en position méta ou para [24]. Les réactivités en substitution électrophile aromatique d'anilines ou de phénols substitués ont également pu être corrélées par la méthode de Hammett [25]. Par extension, l'application de cette méthode à des structures polyaromatiques (et/ou hétéroaromatiques) peut être envisagée. En effet, la corrélation de Hammett permet de caractériser le type de réaction dans laquelle sont impliqués des réactifs comportant un noyau

benzénique avec des substituants en position para ou méta. Dans la position ortho, l'effet stérique du substituant est trop important pour que la corrélation ait un sens.

L'équation générale de Hammett relie le logarithme décimal des rapport des constantes de vitesse du dérivé substitué k_a et du dérivé non substitué k_{a0} à deux termes, l'un caractérise la réaction ρ et l'autre l'effet du substituant σ :

$$\log k_a = \log k_{a0} + \rho \sigma$$

Cette relation s'applique à des réactions sous contrôle cinétique. Elle peut être affinée en tenant compte de la position du substituant et de la nature, cationique ou non, de l'intermédiaire réactionnel.

Dans le cas où les substituants sont fortement donneurs, on définit une nouvelle gamme de constantes σ^+ à partir d'une réaction dont on sait, à priori, qu'un carbocation y intervient, et qui sera fortement stabilisé par les substituants donneurs. Ainsi l'équation de Hammett devient :

$$\log k_a = \log k_{a0} + \rho \sigma^+$$

Avec :

k_a : constante de vitesse de la réaction avec le dérivé aromatique substitué ($R \neq H$),

k_{a0} : constante de vitesse de la réaction avec le dérivés aromatique non substitué ($R=H$),

ρ : dépend de la réaction considérée. Sa valeur renseigne sur la sensibilité de la réaction aux effets électroniques des substituants : plus $|\rho|$ est élevée, plus la réaction est sensible aux effet électroniques. Quand :

$\rho < 0$: ces réactions sont facilitées par l'augmentation de la densité électronique sur le site de la réaction. Elles sont favorisées par des substituants donneurs d'électrons. L'attaque sur le site de la réaction est alors de type électrophile,

$\rho > 0$: les réactions sont facilitées par la diminution de la densité électronique sur le site de la réaction et sont favorisées par la présence de substituants électroattracteurs. L'attaque sur le site de la réaction est alors de type nucléophile,

ρ voisin de 0 : la réaction est peu sensible au effet électroniques des substituants.

σ^+ : constante caractéristique des effet de résonance lorsque la réaction est une substitution aromatique. Une valeur positive de σ est observée pour les groupements attracteurs et une valeur négative pour les groupements électrodonneurs.

Les constantes σ^+ introduite par Brown et al. [24, 25] pour les différents substituants utilisés ainsi que les effet électroniques observés pour différents groupements sont présentées dans le *tableau 11*.

Tableau 11 : Constantes σ^+ pour les différents substituants étudiés :

R	Effets électroniques	σ^+
OCH ₃	électrodonneurs	-0,78
CH ₃	électrodonneurs	-0,31
H	-	0*
Cl	électroattracteurs	0,12

* Par convention de Hammett

➤ *Relation de Taft :*

Pour étudier l'influence de l'effet stérique sur la vitesse de réaction nous pouvons avoir recours à la relation de Taft [24] donnée par l'expression :

$$\log k = \log k_0 + \rho \sigma + \delta E_s$$

Cette relation consiste à tracer les constantes de vitesse apparente en fonction des paramètres E_s liés à la taille des groupements substituants des composés aromatiques étudiés.

Si l'effet stérique influe sur la réactivité, une relation linéaire devrait être obtenue entre la vitesse de réaction et les valeurs des paramètres E_s . Les valeurs de ces paramètres, tabulées par Charton [26], sont regroupées dans le *tableau 12*.

Tableau 12 : paramètres E_s pour la série benzénique étudiée.

Substrat	R	E_s
Benzène	H	0
Toluène	CH ₃	-1,24
P-xylène	2CH ₃	-
Anisole	OCH ₃	-0,55

L'effet des substituants dans la réactivité de nos solides est étudié en utilisant différents substrats aromatiques, à savoir, le benzène, le toluène, le p-xylène et l'anisole. La réaction est conduite à 80°C avec un rapport molaire substrat/CIBz = 15, en utilisant le FAPO₄-5 comme catalyseur. Les résultats obtenus, sont présentés sur *la figure 13* et regroupés dans *le tableau 10*.

Influence des effets stériques :

Les variations de la vitesse de réaction en fonction du paramètre Es pour les différents substrats aromatiques sont représentées sur la figure 14.

Ces variations montrent clairement qu'il n'existe aucune relation linéaire entre la vitesse de réaction et les paramètres Es, ce qui mène à déduire que la vitesse de réaction est indépendante de la taille du substituant dans les composés aromatiques et à cet effet, exclure toute influence des effets stériques sur la réactivité en présence de nos catalyseurs.

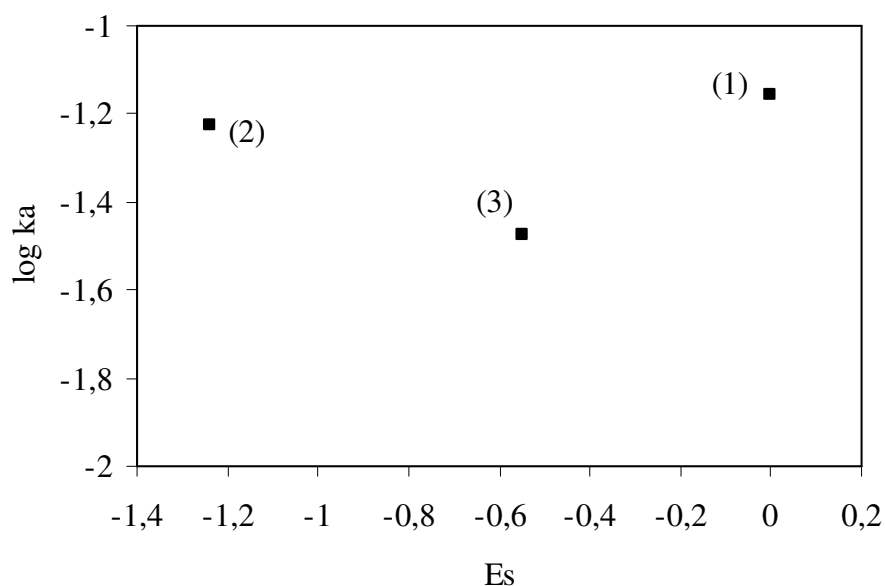


Figure 14 : Graphique de Taft pour la benzyltion du benzène substitué par le chlorure de benzyle en présence du catalyseur FAPO₄-5 : (1) benzène, (2) toluène, (3) Anisole

Influence des effets électroniques sur la réactivité des catalyseurs :

Si nous considérons que le mécanisme réactionnel en coordination avec le mécanisme acide classique des réactions de Friedel-Crafts, la corrélation de Hammett devrait être vérifiée. Ce qui signifie que la réaction d'alkylation des aromatiques est d'autant plus facile que la densité électronique sur le site de la réaction est importante et sera, à cet effet, activée par la présence de substituants donneurs et ralentie par la présence de substituants attracteurs. Ainsi, l'attaque sur le site de la réaction et de type électrophile et l'ordre attendu de la vitesse d'alkylation de la série benzénique étudiée est comme suit :

Anisole > p-xylène > toluène > benzène

Cependant, d'après les résultats obtenus dans notre cas, la constante de vitesse apparente de la réaction d'alkylation de la série benzénique suit l'ordre suivant :

Benzène > toluène > p-xylène > anisole

Cet ordre est inverse des effets donneurs des substituants, puisque l'activité catalytique diminue lorsque l'effet donneur des substituants augmente, ce qui ne présente aucune corrélation de type Hammett.

Ceci mène à penser que le mécanisme réactionnel en présence de catalyseurs de type MeAPOs est différent du mécanisme acide classique habituellement observé dans les réactions de Friedel-Crafts. Cette réaction, n'étant favorisée ni par des substituants électrodonneurs ni par des substituants électroattracteur, serait donc peu sensible aux effets électroniques des substituants en présence de nos catalyseurs.

3.5 Effet du recyclage et du vieillissement sur la réactivité des catalyseurs :

L'effet du recyclage et du vieillissement a été étudié en menant la réaction à une température de 80°C avec un rapport molaire Bz/ClBz = 15. Cette propriété a été examinée sur le catalyseur FAPO₄₋₅ en étudiant sa stabilité et ses propriétés catalytiques après plusieurs utilisations, sans régénération du solide entre deux utilisations.

Le catalyseur est utilisé, une première fois, dans les conditions opératoires citées ci-dessus, jusqu'à la conversion totale du chlorure de benzyle.

Huit minutes après la fin de la première utilisation, une autre quantité de chlorure de benzyle est introduite dans le mélange réactionnel afin d'obtenir le même rapport molaire Bz/ClBz que dans la première utilisation (première réutilisation).

Après la première réutilisation, le même protocole est répété une deuxième fois (deuxième réutilisation).

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 14 et regroupés dans le tableau 13.

Ces résultats montrent que la réutilisation du catalyseur dans le processus d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle n'affecte pratiquement pas les propriétés catalytiques du FAPO₄₋₅. En effet, la conversion du chlorure de benzyle est totale au bout de 125 min pour trois utilisations consécutives du solide. De très légères diminutions sont notées sur la constante de vitesse ainsi que sur la sélectivité en diphenyle méthane. Entre le catalyseur frais et le même réutilisé deux fois, la constante de vitesse diminue de $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et la sélectivité en diphenyle méthane est diminuée de 3,2 % uniquement.

Tableau 13 : Effet du recyclage sur les propriétés catalytiques du FAPO₄₋₅ (T=80°C, rapport molaire Bz/ClBz=15)

Catalyseur	Temps (min)	Sélectivité en Diphenyle méthane (%)	Const, apparente de vitesse $k_a (\times 10^3 \text{ min}^{-1})$
Frais	85,4	98,8	69,5
Première réutilisation	86,0	97,2	66,8
Deuxième réutilisation	86,8	95,6	65,3

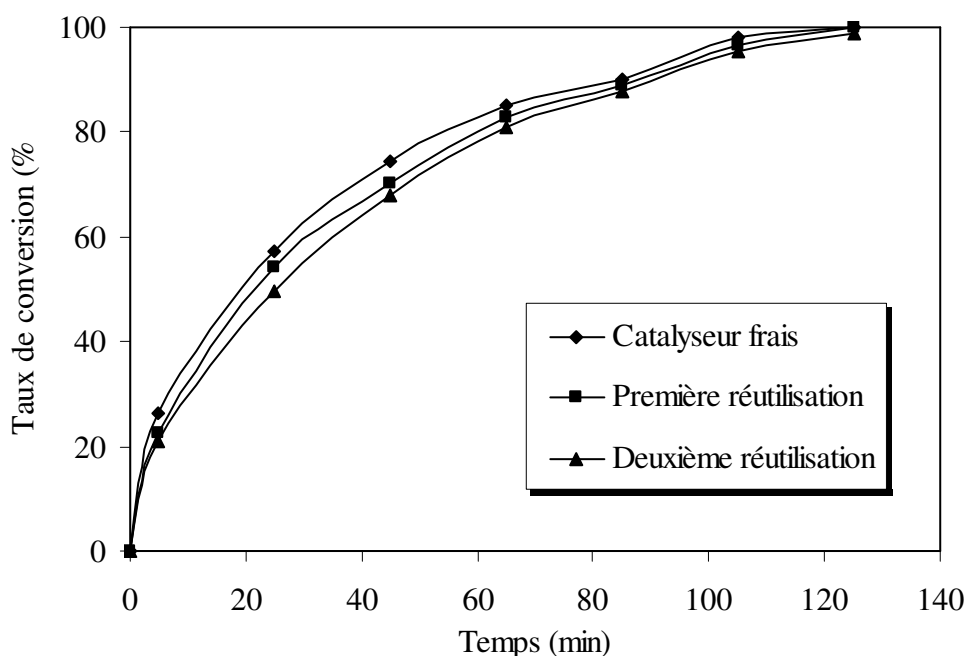
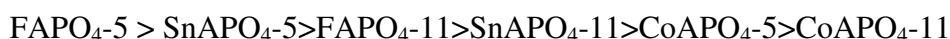


Figure 14 : Conversion du chlorure de benzyle au cours du temps sur la catalyseur FAPO₄₋₅ à plusieurs utilisations

4. DISCUSSION :

Les aluminophosphates préparés dans ce travail ont été testés comme catalyseurs dans la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle. Mis à part les structures $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et $\text{AlPO}_4\text{-11}$, tous les autres solides se sont avérés actifs pour cette réaction, indiquant ainsi, que la présence du métal dans la structure AlPO_4 pourrait apporter des propriétés catalytiques intéressantes.

D'un point de vue activité, les catalyseur sont classés par ordre décroissant comme suit :



Ces solides se sont avérés plus sélectifs au diphényle méthane. Ils sont classés par ordre décroissant de sélectivité comme suit :



Ainsi, nous pouvons voir clairement que le $\text{FAPO}_4\text{-5}$ est le catalyseur le plus actif et le plus sélectif pour cette réaction.

Le *tableau 14* regroupe les caractéristiques qui nous permettent de vérifier s'il existe un lien entre les propriétés texturales et acides des solides et leurs performances catalytiques dans la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle

Tableau 14 : propriétés texturales, acides et catalytiques des solides préparés.

Matériaux	Propriétés structurales et acides			Propriétés catalytiques		
	surface BET (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	NH_3 desorbé (mmol/g)	Temps* (min)	Const de vitesse apparente k_a ($\times 10^3 \text{min}^{-1}$)	Sélectivité en diphényle méthane %
$\text{AlPO}_4\text{-5}$	203,40	0,072	0,095	-	-	-
$\text{FAPO}_4\text{-5}$	93,41	0,035	0,302	85,9	69,5	98,8
$\text{SnAPO}_4\text{-5}$	201,04	0,078	-	92,2	63,7	98,5
$\text{CoAPO}_4\text{-5}$	325,60	0,122	0,725	180,7	17,3	95,6
$\text{AlPO}_4\text{-11}$	100,94	0,039	0,253	-	-	-
$\text{FAPO}_4\text{-11}$	77,78	0,030	0,255	103,4	55,2	95,6
$\text{SnAPO}_4\text{-11}$	148,23	0,057	-	110,6	37,8	87,1
$\text{CoAPO}_4\text{-11}$	99,47	0,039	0,640	220,7	10,9	83,4

* temps enregistrés à 90% de conversion du chlorure de benzyle

Sur ces résultats, nous observons que le solide ayant la plus grande surface spécifique et la meilleure acidité est le CoAPO₄₋₅. Mais ce dernier, ne présente pas les meilleures performances catalytiques pour la réaction d'alkylation du benzène. Par ailleurs, la plus faible valeur de la surface spécifique a été notée pour le FAPO₄₋₅ qui a montré les meilleures activités et sélectivité. Ceci nous mène à penser que les performances catalytiques de ce dernier sont surtout liées à la présence du fer dans la structure AlPO₄₋₅.

Le même constat a été fait par Choudhary et al [21] quand il ont étudié les propriétés catalytiques des solides H-ZSM-5 où l'aluminium a été substitué par le fer et le gallium. Parmi les solides étudiés, c'est le H-FeZSM-5 qui présentait la meilleure activité dans la réaction d'alkylation du benzène. Par ailleurs, Bachari et al ont étudié les performances catalytiques de différents chlorures de métaux supportés par le SBA-15 [16], parmi les solides testés, le FeCl₃/SBA-15 s'est montré le plus actif pour la réaction et le plus sélectif en diphényle méthane.

La température de réaction semble avoir un effet important sur l'activité de la réaction et la sélectivité en diphényle méthane. Une augmentation de la température augmente l'activité mais diminue la sélectivité en diphényle méthane, le même comportement a été obtenu sur les catalyseurs hétérogènes, cités dans la littérature [13-16], employés pour la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle. La courbe d'Arrhenius nous a permis de déterminer l'énergie d'activation pour cette réaction en présence du FAPO₄₋₅ comme catalyseur, elle est estimée à **31 kJ/mole**, ce qui indique la bonne activité de ce catalyseur à comparer avec d'autres cités dans la littérature. Le *tableau 15* regroupe quelques exemples.

L'étude de la réactivité du solide FAPO₄₋₅ dans la réaction d'alkylation du benzène substitué, par le chlorure de benzyle nous a permis de détecter les performances catalytiques de ce solide pour cette réaction où il a montré de très bonnes activité et sélectivité dans la benzylation de toute la série benzénique testée, à savoir : le toluène, le p-xylène et l'anisole qui présentent des tailles plus importantes que celles du benzène.

Tableau 15 : Energie d'activation de la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle en présence de différents catalyseurs

Catalyseur	Energie d'activation E _a (kJ/mole)	Réf,	Catalyseur	Energie d'activation E _a (kJ/mole)	Réf,
Fe-HMS-50	97,0	[13]	In ₂ O ₃ (20%)-Hβ	73,6	[22]
FeCl ₃ /SBA-15	55,5	[16]	Ga ₂ O ₃ (20%)-Hβ	76,5	[22]
Ga-HMS-40	95,8	[27]	InCl ₃ (20%)-Hβ	73,6	[22]
Cu-HMS-25	92,7	[15]	GaCl ₃ (20%)-Hβ	75,7	[22]
Sn-HMS-40	93,5	[14]	InCl ₃ /Mont-K10	60,75	[28]
H-GaMFI	50,2	[23]	FeCl ₃ /Mont-K10	48,62	[28]
H-FeMFI	38,1	[23]	ZnCl ₂ /Mont-K10	70,29	[28]
Ga ₂ O ₃ /H-ZSM-5	67,3	[23]	FAPO₄-5	31	[29]
In ₂ O ₃ /H-ZSM-5	66,1	[23]			

Cette étude a montré également, qu'il n'y avait aucun lien entre la réactivité du catalyseur et les effets électroniques et stériques. Ceci indique que le mécanisme est différent du mécanisme acide classique habituellement observé dans les réactions de Friedel-Crafts.

D'après la littérature [13,16,17,23], la grande activité de catalyseurs contenant du fer dans la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle est liée à ses propriétés redox où le cycle redox est assuré par la réduction et la réoxydation du fer. *La figure 15* montre l'évolution de log k_a avec le potentiel d'ionisation des différents substrats étudiés [30]. La linéarité de la courbe montre que la constante de vitesse apparente est plus liée au potentiel d'ionisation qu'à σ⁺. Ainsi, un mécanisme réactionnel redox pourrait être envisagé pour cette réaction en présence de nos catalyseurs.

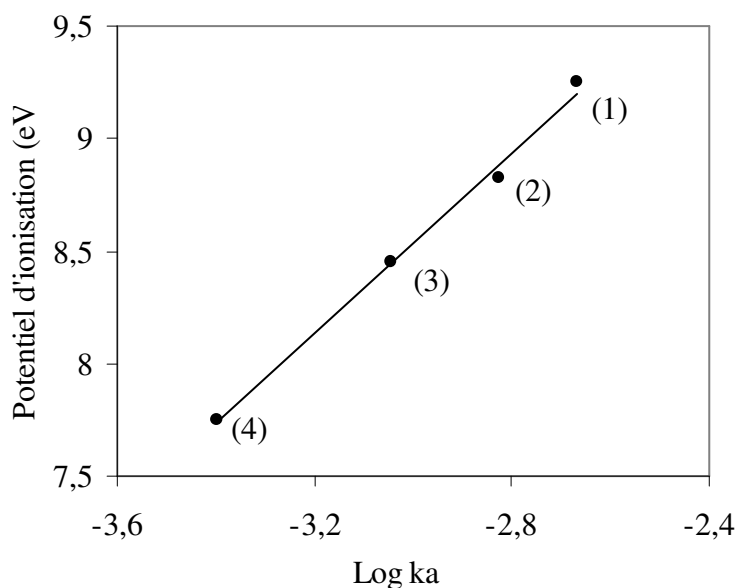
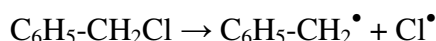


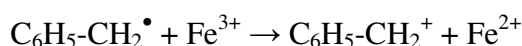
Figure 15 : Variation de $\text{Log}k_a$ avec le potentiel d'ionisation [30] des différents substrats aromatiques en présence du $\text{FAPO}_4\text{-5}$ comme catalyseur : (1)Benzène, (2)toluène, (3)p-xylène, (4)anisole

L'importance du couple redox est expliquée en suggérant que l'étape initiale de la réaction est l'activation du chlorure de benzyle. Elle consiste :

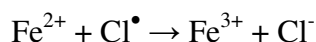
- En une rupture homolytique de la liaison carbone chlore.



- A oxyder le radical $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2^\bullet$ à $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2^+$ et réduire le fer de l'état Fe^{+3} à l'état Fe^{+2}

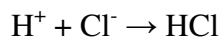
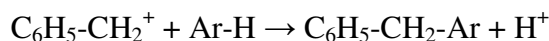


- A réoxyder le fer vers sa valence initiale Fe^{+3}



Cette étape peut être considérée comme l'étape déterminante de la vitesse de réaction (l'étape lente). Elle sera suivie par la formation d'un complexe intermédiaire σ dans lequel le

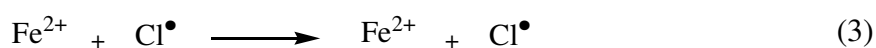
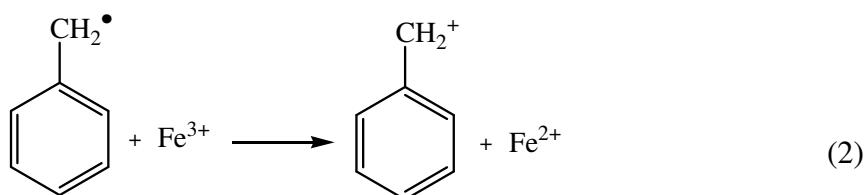
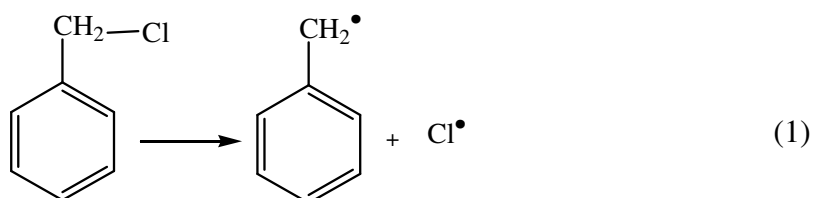
carbone du site de substitution est lié à la fois à l'électrophile et au groupe partant, ce qui entraîne qu'une liaison σ soit formée sur ce site.



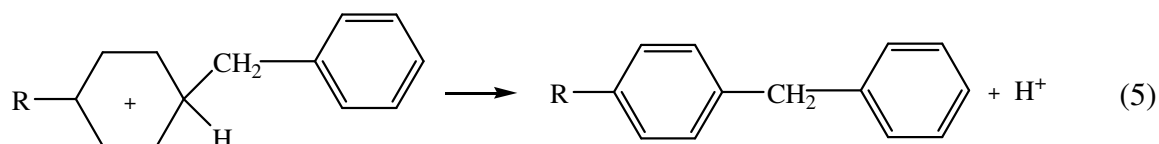
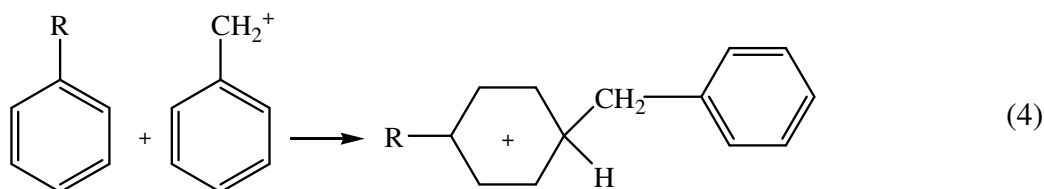
Ce mécanisme a été proposé une première fois par Cseri et al [17] pour expliquer les performances catalytiques des argiles échangées puis a été généralisé pour les réactions de benzylation [13,16,23] et d'acylation [31] en présence de catalyseurs microporeux ou mésoporeux contenant certains métaux tels que le fer, le cuivre, le galium, l'étain .. etc.

Le mécanisme ainsi proposé est schématisé comme suit [29] :

➤ Activation de chlorure de benzyle : (étape lente)



➤ Formation d'un complexe intermédiaire : (étape rapide)





5. CONCLUSION :

L'application catalytique des aluminophosphates préparés a été présentée dans ce chapitre où nous avons étudié leurs performances dans la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle. Différents tests ont été effectués pour mettre en évidence l'influence de certains facteurs sur la réactivité de nos catalyseurs et sur le mécanisme réactionnel. Les résultats obtenus nous mènent à conclure ce qui suit :

- ✓ Les structures AlPO-5 et AlPO-11 ne sont d'aucune réactivité dans cette réaction.
- ✓ La comparaison des performances des différentes structures MeAPOs étudiées montre que le FAPO-5 présente la meilleure activité et la meilleure sélectivité en diphényle méthane.
- ✓ La sélectivité en diphényle méthane peut être diminuée en diminuant le rapport molaire Bz/ClBz. La formation de polybenzyle benzène est favorisée dans ce cas.
- ✓ L'activité des catalyseurs augmente en augmentant la température de réaction mais en contre partie, la sélectivité diminue.
- ✓ La réaction ne suit pas le mécanisme acide classique mais suivrait, un mécanisme redox. Ce dernier pourrait être assuré par la réduction et la réoxydation du métal présent dans la structure AlPO et montre une grande indépendance aux effets électroniques et stériques. Nos catalyseurs sont donc aussi performants avec des substrats de faibles réactivités.
- ✓ Les catalyseurs peuvent être utilisés plusieurs fois dans la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle sans être régénérés et sans pertes importantes de leurs propriétés catalytiques.

Le comportement catalytique des solides synthétisés est lié principalement à la présence du métal dans la structure AlPO. Ces métaux peuvent occuper des sites de la charpente, par substitution isomorphique de l'aluminium ou du phosphore par le métal, ou se trouver dans des phases extra-réseau. Ainsi, une étude structurale détaillée sur la position du métal s'impose. Cette étude fera l'objet de la partie qui suit. Elle va nous permettre d'expliquer la réactivité des différents MeAPOs et de détecter les phases responsables de cette réactivité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] C. Friedel et J.M. Crafts, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1392-1395 (1877)
- [2] G.A. Olah, *Friedel–Crafts and Related Reactions*, Wiley–Interscience, New York, 1963.
- [3] G.A. Olah, *Friedel–Crafts Chemistry*, Wiley, New York, 1973.
- [4] T.W. Bastock, J.H. Clark, *Speciality Chemicals*, Elsevier, London, 1991.
- [5] B.M. Khadilkar, S.D. Borkar, *Chem. Technol. Biotechnol.* 71 (1998) 209.
- [6] R. Commandeur, N. Berger, P. Jay, J. Kervennal, *Eur. Pat. Appl.* EP 0442 986 (1991) to Atochem S.A
- [7] J.H. Clark, S.R. Cullen, S.J. Barlow, T.W. Bastock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (1994) 1117.
- [8] J. Cao, N. He, C. Li, J. Dong, Q. Xu, *Mesopor. Mol. Sieves* 117 (1998) 461.
- [9] P.Laszlo et A. Mathy, *Helv, Chim. Acta*, 70 (1987) 577
- [10] Brown, Barlow, Mc Quarrie, Clark, Kybett, *Contract Chemicals-08-04-1990* : EP352878.
- [11] V.R. Choudhary, S.K. Jana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 180 (2002) 267.
- [12] V.R. Choudhary, S.K. Jana, A.S. Mamman, *Micropor. Mesopor. Mater.* 56 (2002) 65.
- [13] K. Bachari, J.M.M. Millet, B. Benaichouba, O. Cherifi, F. Figueras, *J.Catal.* 221 (2004) 55.
- [14] K. Bachari, O. Cherifi, *Appl. Catal A: General.* 319 (2007) 259
- [15] K. Bachari, O. Cherifi, *Catal. Commun.* 7 (2006) 926
- [16] K. Bachari, O. Cherifi, *J. Mol. Catal A: Chem* 260 (2006) 19
- [17] T. Cseri, S. Bekassy, S. Rizner, F. Figueras, *J. Mol. Catal A : Chem.* 98 (1995) 101
- [18] P.B. Venuto, L.A.Hamilton, P.S. Landis, J.J. Wise, *J. Catal.*, 4, (1966) 81
- [19] A. Ponloglio, S. Nebel, G. Niederjaufner, Caffaro SPA *Societa Per Ind Chemica Ed Electrochemica-21-03-1984* : EP 2543133.
- [20] V.R. Choudhary, S.K. Jana, A.S. Mamman, *Micropor. Mesopor. Mater.* 56 (2002) 65.
- [21] V.R. Choudhary , S.K. Jana, B.P. Kiran, *Catalysis Letters* 59 (1999) 217
- [22] V.R. Choudhary, S.K. Jana, N.S. Patil, S.K. Bhargava, *Micropor. Mesopor Mater.* 57 (2003) 21
- [23] V.R. Choudhary , S.K. Jana, *Appl. Catal A: General* 224 (2002) 51–62
- [24] J. March, *Advanced organic Chemistry*, 3rd Ed, Wiley, New York (1985)

- [25] A. Kirmann, J. Cantacuzene, P. Duhamel, *Chimie Organique*, Armand Colin, Paris (1971)
- [26] B. Charton, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1552.
- [27] K. Bachri, O. Cherifi, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 253 (2006) 187
- [28] V.R. Choudhary , S.K. Jana, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 180 (2002) 267
- [29] H. Hentit, K. Bachari, M.S Ouali, M. Womes, B. Benaichouba, J.C. Jumas, *J. Mol. Catal A : Chem* 275 (2007) 158
- [30] *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL,1992
- [31] K.Biro, S. Bekassy, B. Agai, F. Figueras, *J. mol. Catal. A : Chem*, 151 (2000) 179