

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de L'enseignement Supérieur de la recherche scientifique*

## *Université de Tlemcen*



*Faculté des Sciences*  
*Département de chimie*



*Mémoire de master en chimie option :*

*Chimie physique et analytique*

*Thème*

# **Utilisation des Epluchures d'Oranges pour Tenter de Réduire des Cétones et Aldéhydes en Alcools**

*Présentée par: M<sup>elle</sup> BEKHITE Nour-El Houda*

*Soutenu Le 11 Septembre 2013 devant la commission de jury :*

*Président : Mr. MEKALLECHE Sidi Mohammed*

*Professeur à L'Université de Tlemcen*

*Examineurs : Mr. HAREK Yahiya*

*Professeur à L'Université de Tlemcen*

*Mr. SELLES .C*

*Professeur à L'Université de Tlemcen*

*Encadreur : Mr. ZIANI-CHERIF Chewki*

*Professeur à L'Université de Tlemcen*

# Remerciement

Par le plus vif et le plus sincère enthousiasme, je voudrais rendre hommage à tous ceux qui, à leurs manières, m'ont aidé à mener à bien cette thèse.

Ma reconnaissance va, Monsieur **DAHMANI Benamar** le directeur du laboratoire chimie, pour m'avoir permis d'accéder dans son univers de travail et ainsi d'avoir une vision scientifique pour l'accomplissement de ce modeste travail, avec courage, et avec passion.

A Monsieur **MEKALLECHE Sidi Mohammed**, président de l'auguste jury, ainsi qu'à Monsieur **HAREK Yahiya**, et Monsieur **SELLES C**, en leurs qualités d'examineurs, pour avoir répondu volontiers et chaleureusement présents et pour m'avoir fait l'honneur de participer à ma soutenance.

Mes remerciements à mon encadreur de thèse, monsieur **ZIANI-CHIRIF Chewki**, pour m'avoir remis le sujet du thème, et ainsi de m'avoir fait découvrir le concept de la chimie verte.

J'adresse toute mon affection à ma famille pour son amour, sa tendresse et ses encouragements depuis de nombreuses années. J'ai une pensée très tendre et très reconnaissante à l'égard de mes parents pour leur apport quotidien à la réalisation de ce travail. Ils m'ont toujours donné l'espoir d'aller de l'avant.

Je n'oublierai pas mes compagnes de l'équipe de Hand-ball avec qui, j'ai partagé de bons moments de joie et de plaisirs et ainsi à tous et celles que j'ai côtoyés, et dont j'en garde de bons souvenirs.

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mes chers parents qui m'ont soutenu tout au long de mes études,  
et qui m'ont beaucoup aidé.

A ma grande famille

A ma petite famille : mon frère et mes chères sœurs

A tous mes amis sans aucune exception

# Table des matières

---

Table de matière	I
Liste des figures	III
Liste des images	IV
Bibliographie	VI
<b>Introduction générale</b> .....	1

## **Chapitre I** : Etude bibliographique

1. Introduction .....	3
2. Chimie verte .....	3
2.1 Définition .....	3
2.2 Les principes de la Chimie Verte .....	4
3. Etude physicochimique sur l'orange .....	7
3.1 La composition de l'orange .....	7
3.2 Jus d'orange .....	8
3.3 Jus d'orange .....	8
3.3.1 Huile essentielle d'orange .....	8
3.3.2 Flavonoïdes.....	10
3.3.3 Acide ascorbique .....	10
4. Effet de synergie .....	12
5. Réaction de réduction des cétones et aldéhydes .....	12
6. Conclusion.....	13

## **Chapitre II** : Etude expérimentale et discussion

### **Partie A** : Etude expérimentale

1. Matériels et Méthodes .....	14
2. Le mode opératoire .....	15
2.1 Expérience 1 .....	15
2.1.1 Préparation du catalyseur .....	15

# Table des matières

---

2.1.2	Préparation d'échantillon .....	15
2.1.3	Préparation d'échantillon .....	15
2.1.4	Analyse des produits .....	16
2.1.5	Interprétation du spectre .....	20
2.2	Expérience 2.....	21
2.2.1	Interprétation du spectre .....	24
2.3	Expérience 3.....	25
2.4	Expérience test de la réaction ascorbique .....	31
<b>Partie B :</b>		
3.	Discussion .....	35
<b>Conclusion générale .....</b>		<b>37</b>

## Liste des figures

---

<b>Figure 1</b> : Caractéristiques morphologiques d'une orange.....	7
<b>Figure2</b> : molécule de l' Hespéridine .....	10
<b>Figure 3</b> : molécule acide L-ascorbique .....	11
<b>Figure 4</b> : mécanisme d'oxydation de l'acide ascorbique .....	11
<b>Figure 5</b> : réactifs utilisés .....	14
<b>Figure 6</b> : rétroaldolisation des cétones .....	36
<b>Figure 7</b> : hémiacétalisation .....	37

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : les principaux composés d'huile essentiel d'orange .....	9
---	---

## Expérience 1

<b>Image 1</b> : CCM 1 .....	17
<b>Image 2</b> :CCM2 .....	18
<b>Image 3</b> :CCM3 .....	18
<b>Image 4</b> :CCM4 .....	19
<b>Image 5</b> : CCM5 .....	20

## Expérience 2

<b>Image 6</b> :CCM1 .....	21
<b>Image 7</b> :CCM2 .....	22
<b>Image 8</b> :CCM3 .....	22
<b>Image 9</b> :CCM4 .....	23
<b>Image 10</b> :CCM5 .....	23
<b>Image 11</b> :CCM6 .....	24

## Expérience 3

<b>Image 12</b> :CCM1.....	25
<b>Image 13</b> :CCM2 .....	.26
<b>Image 14</b> :CCM3 .....	26
<b>Image 15</b> :CCM4 .....	26
<b>Image 16</b> :CCM5 .....	27
<b>Image 17</b> :CCM6 .....	27
<b>Image 18</b> :CCM7 .....	28
<b>Image 19</b> :CCM8 .....	28
<b>Image 20</b> :CCM9 .....	28
<b>Image 21</b> :CCM10 .....	29
<b>Image 22</b> :CCM1 .....	29
<b>Image 23</b> :CCM12 .....	30
<b>Image 24</b> :CCM13 .....	30
<b>Image 25</b> :CCM14 .....	30

## Expérience test de la réaction ascorbique

<b>Image 26</b> :CCM1 .....	.31
<b>Image 27</b> :CCM2 .....	32
<b>Image 28</b> :CCM3 .....	32
<b>Image 29</b> :CCM14 .....	32
<b>Image 30</b> :CCM1 .....	33
<b>Image 31</b> :CCM1 .....	33
<b>Image 32</b> :CCM3 .....	34
<b>Image 33</b> :CCM4 .....	34

# Bibliographie

---

- [1] M.BERTHELOT. Introduction à l'étude de la chimie des anciens et du moyen âge, édité 1889 Paris.
- [2] Anastas, P. T.; Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice. New York, Oxford University Press (1998).
- [3] Najam, A., Papa, M. and Taiyab, N. Global Environmental Governance. A Reform Agenda, 2006, ISBN 1-895536-91-x
- [4] Paul Caro, la lettre de l'Académie des sciences n°29, 2011, p35 ISSN 2102-5398
- [5] Khalid Riffi Tamsamani-Article de synthèse de LA CHIMIE VERTE-Université Abdelmalek Essaâdi, Tétouan-N°5 Juillet-Août 2007 — 19
- [6] Davies F.S., Albrigo L.G. (1994). Fruit quality, harvesting and postharvest technology. In Citrus. Atherton J., Rees, A., Eds. Crop Production Science in Horticulture. CAB International
- [7] HENDRIX, C. M.; REDD, J. B. 1995. Chemistry and Technology of Citrus Juices and By-Products. In: Ashurst, P. R. (Ed.) 1995. Production and Packaging of Non-Carbonated Juices and Fruit Beverages. Blackie Academic & Professional, p: 53-87.
- [8] Gardner P.T., Tamsin A.C., McPhail D.B., Duthie G.G. -The relative contributions of vitamin C, carotenoids and phenolics to the antioxidant potential of fruit juices. Food- (2000).
- [9] Richard H. Les arômes alimentaires. Coodonnateurs Richard H., Multon J.L. Paris: Tec & Do(1992).
- [10] R. Lo Curto, M. M. Tripodo, U. Leuzzi, D. Giuffrè & C. Vaccarino- Flavonoids Recovery and SCP Production from Orange Peel-Bioresource Technology 42 (1992) 83-87
- [11] Vaccarino, C., Lo, Curto, R. B., Tripodo, M. M., Patanò, R.M., Laganà, G. & Schachter, S. (1989a). SCP from orange
- [12] Hassim Kelebek, Serkan Selli, Ahmet Canbas, Turgut Cabaroğlu, HPLC determination of organic acids, sugars, phenolic compositions and antioxidant capacity of orange juice and orange wine made from a Turkish cv. Kozan, Microchemical Journal 91 (2009),p 187- 192.

# Bibliographie

---

- [13] Frei B. Reactive oxygen species and antioxidant vitamins: mechanisms of action. Am J Med 1994 ; 97 Suppl 3 : 5-13.
- [14] Adapté de l'article « Toxicology: The Basic Science of Poisons », 6e édition, Casarett et Doull. Klaassen, C., 2001.
- [15] B.Sen and M.A.Vannice; J.Catal.113 ,1988, p52.
- [16] C.T.Stoddart and C.Kemball ;J.Colloid.Sci.11, 1956, p532
- [17] Vivek Polshettiwar and Rajender S. Varma- Revisiting the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction: a sustainable protocol for transfer hydrogenation of aldehydes and ketones- June 2009

## Site web :

<http://environnement.wallonie.be>

<https://www.sndl.cerist.dz/login.php>

<http://www.chemistry.org/portal/resources/ACS/ACSContent/education/greenchem/case.pdf>

<http://www.epa.gov/greenchemistry/>

[biochimie12papy.unblog.fr/.../4ractionsdumtabolismesynttheseetruptures.](http://biochimie12papy.unblog.fr/.../4ractionsdumtabolismesynttheseetruptures)

# Introduction générale

# Introduction générale

---

Pour la préparation de ce mémoire, plusieurs thèmes de recherches ont été proposés. Cependant, celui traitant de la chimie verte. Cette nouvelle approche a été édictée pour faire face aux dangers provoqués par les rejets de toute sorte, avec atteinte d'une manière générale sur l'environnement, sur l'écosystème et sur la biodiversité.

De ce fait, le thème du sujet « utilisation des épluchures d'orange pour tenter de réduire des cétones et aldéhydes en alcools », a pour but la minimisation des déchets et des rejets en exploitant leur recyclage. Il porte sur l'étude :

- de l'orange et en particulier les épluchures.
- des antioxydants existants dans ces épluchures, à savoir les flavonoïdes et l'acide ascorbique.
- des effets réducteurs des antioxydants sur les composants cétones et aldéhydes.
- des tests sur les conditions de la réduction, entre autre : la température, la vitesse de la réaction (cinétique), et du milieu expérimental.

De cette entrée en matière, il vient à l'esprit la fameuse conclusion de Ms LAVOISIER chimiste français qui stipula il y a bien longtemps de cela : « RIEN NE SE PERD, RIEN NE SE CREE, TOUT SE TRANSFORME ».

Sans trop entrer dans les détails concernant la genèse de la chimie (alchimie), et à travers les siècles, on peut dire qu'elle une science naturelle et fondamentale, car elle est constituée à partir de l'étude de la nature et, est exercée par le calcul, par l'observation, et par la manipulation [1].

D'une manière générale, il convient de formuler que la chimie est la science qui étudie les propriétés et les compositions des corps ainsi que leurs transformations, selon les domaines d'analyses et de recherches. Et depuis l'avènement de la chimie (de l'alchimie à ce jour), l'Homme a toujours cherché à comprendre les événements, à les analyser et à en tirer les conclusions qui l'intéressent pour ses besoins. A la fin du XVIII siècle, et avec les recherches du chimiste Antoine LAVOISIER (1743-1794), la chimie a commencé à prendre de son importance par sa formulation édictée par ce savant [1]. A partir de cet événement, la recherche a pris un grand essor et cela dans tous les domaines, et avec de nouveaux procédés chimiques. Avec le temps, ceci a

# Introduction générale

---

conduit à la dégradation de la biodiversité, à une atteinte à l'environnement et à l'atmosphère, et a eu même des conséquences sur les espèces vivantes (humaine, faune et flore).

Un nouveau concept est apparu; celui de la chimie verte (concept de Green Chemistry), est qui ne concerne qu'une petite partie d'un concept plus vaste de chimie durable. Ce concept consiste à intégrer cette industrie dans l'environnement en réduisant ou en éliminant l'utilisation ou la formation de substances dangereuses, à tous les stades de vie du produit [2].

# Chapitre I: Etude bibliographique

## 7. Introduction :

Tout déversement dont la source est humaine, économique, ou industrielle engendre des effets qui influencent négativement l'environnement à travers les diverses nuisances qu'il crée. Cet environnement dans lequel, une vie existe, subit donc beaucoup de dommages du fait de l'action de l'homme, par la rupture de l'équilibre écologique, dommage qui fait, de nos jours, l'objet de plusieurs débats, et qui concerne la pollution [3].

On note de multiples formes de cette pollution, telles que par exemple: la pollution atmosphérique (rejet des gaz et/ou des substances nocives), ou la pollution des eaux, ayant un impact négatif sur les espèces vivantes. Chacune de ces formes provient de différentes sources. La grande variété de ces sources fait qu'aujourd'hui, les dommages créés à l'environnement sont énormes.

Les chercheurs ont pris conscience des périls et des dangers à cette nature, et à l'humanité en général par ces cas de rejets occasionnés par les corps organiques, d'origine animale et/ou végétale, les plus divers. Leurs recherches se poursuivent pour réparer les dégâts (le poids et le volume des rejets à la source) et de trouver des solutions puisées à partir d'une nouvelle vision de progrès de recherche. D'où le concept de « chimie verte » ou « chimiurgie » [1].

## 8. Chimie verte :

### 8.1 Définition :

Tout a commencé en 1972 à Stockholm lors du Premier Sommet des Nations Unies sur l'Homme et l'Environnement, où la communauté internationale a pris conscience des conséquences de l'impact de l'activité humaine sur l'Environnement. Toutefois la dangerosité pour la planète et pour l'avenir des générations futures, s'est révélée aux esprits que 10 ans plus tard lors de la publication du rapport « Our Common future » de la Commission Mondiale sur l'Environnement et le Développement (Commission Bruntland).

Ce rapport marque la naissance du concept du développement durable (« sustainable development »), dont le but est de créer un développement qui répond aux besoins présents, sans compromettre les capacités des générations futures. L'objectif étant de prévenir la

pollution en concevant des produits et procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer à la source, l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses, plutôt que de se limiter au traitement des déchets produits [4].

La chimie verte est lancée en 1990 par les chimistes américains Paul Anastas et John C. Warner, du bureau EPA (Environmental Protection Agency). Elle est aussi appelée « chimie durable », « chimie écologique » ou bien « chimie renouvelable ». Elle assemble des principes et des techniques visant à réduire et/ou éliminer l'usage ou la formation de substances dangereuses et/ou toxiques dans la conception, la production et l'utilisation des produits chimiques. Elle est basée sur de nouveaux procédés d'analyses et de voies de synthèse, respectant l'environnement, car le développement de la chimie industrielle a été catastrophique (pollution, toxicité) [1].

La chimie verte est devenue par son intéressement et son intérêt futur, une philosophie de la recherche chimique et du génie chimique, encourageant le concept des produits et des processus chimiques, diminuant donc l'utilisation et la production de substances dangereuses. De ce fait, la chimie verte ou chimie renouvelable devient un concept de protection pour l'Homme et son environnement.

## 8.2 Les principes de la Chimie Verte :

Le concept des produits et des processus chimiques est rapidement devenu populaire et largement adopté par la communauté scientifique par l'énoncé des douze principes définis par les chimistes américains Anastas et Warner [5], à savoir :

1. La prévention de la pollution à la source en évitant la production de résidus, c'est à dire de produire moins de déchets plutôt que d'investir dans l'assainissement ou dans leur élimination.
2. L'économie d'atomes et d'étapes qui permet de réaliser, à moindre coût, l'incorporation de fonctionnalités dans les produits recherchés tout en limitant les problèmes de séparation et de purification.
3. Synthèses chimiques moins nocives est la conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation de conditions douces autant que possible des méthodes de synthèse utilisant et créant des substances peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.

4. Conception de produits chimiques plus sûrs : est concevoir des produits de manière à répondre efficacement à leur fonction primaire tout en minimisant leur toxicité.
5. Réduction des Solvants et auxiliaires : supprimer autant que possible l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation, etc.) et utiliser des substances inoffensives.
6. Amélioration du rendement énergétique : les procédés chimiques ont des besoins énergétiques impactant l'économie et l'environnement. L'objectif de ce principe est de définir des méthodes de synthèse à température et à pression ambiantes.
7. Utilisation de matières premières renouvelables : lorsque la technologie et les moyens financiers le permettent, les matières premières doivent être renouvelables et non fossiles.
8. Réduction de la quantité de produits dérivés : réduire ou éliminer autant que possible toute déviation du schéma de synthèse initial par l'utilisation d'agents bloquants, protection/dé-protection, modification du procédé physico-chimique.
9. Catalyse : l'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stœchiométriques avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques en terme de manipulation et de toxicité. La modélisation des mécanismes par les méthodes de la chimie théorique doit permettre d'identifier les systèmes les plus efficaces à mettre en œuvre (incluant de nouveaux catalyseurs chimiques, enzymatiques et/ou microbiologiques).
10. Conception de substances non persistantes : concevoir les produits chimiques en intégrant leur dissociation en produits de dégradation non nocifs à l'issue de leur durée d'utilisation, afin d'éviter leur persistance dans l'environnement.
11. Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution : élaborer des méthodologies analytiques pour assurer la surveillance et le contrôle, en temps réel et en cours de production, avant apparition de substances dangereuses.
12. Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents : choisir les substances et leurs formes utilisées dans un procédé chimique de façon à minimiser les risques d'accidents chimiques dont les rejets, les explosions et les incendies.

Comme l'illustre les 12 principes de la chimie verte, la catalyse est une des approches utilisées pour rendre les transformations chimiques plus efficaces. Elle permet de réduire la quantité de déchets produits comparativement aux transformations stœchiométriques. En fait, la catalyse est un pilier de la chimie verte, une des approches qui donne lieu à des gains importants en termes d'efficacité globale des réactions chimiques.

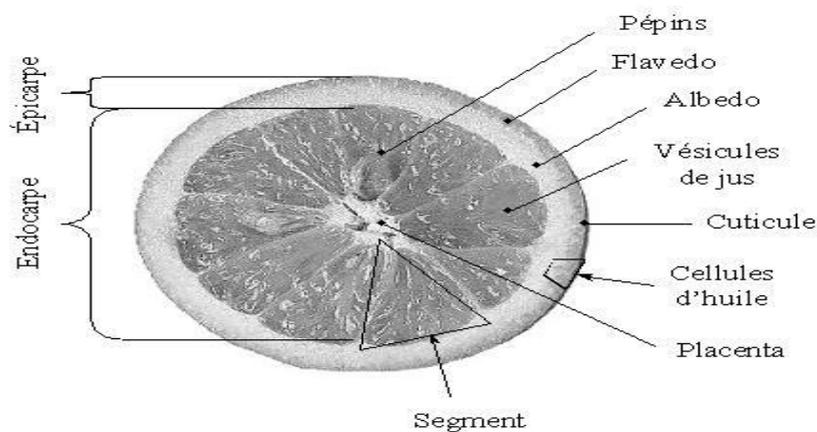
Le réactif catalytique utilisé dans cette étude consiste en des épiluchures d'orange (catalyseur naturel).

## 9. Etude physicochimique sur l'orange :

### 9.1 La composition de l'orange :

L'orange est un agrume qui peut aussi être appelé hesperidium. L'hesperidium, diffère des autres fruits comme la tomate ou le raisin, du fait qu'il possède une peau dure et solide qui protège la partie comestible du fruit [6]. La structure d'une orange est caractérisée par les composants suivants (Figure 1) [7]:

- une couche extérieure colorée, le flavedo, rappelant le mot « flaveur » ou zeste, Elle est pourvue de nombreuses glandes sécrétrices d'essences (huiles essentielles) qui donnent son odeur particulière à l'orange.
- une couche intérieure blanche et spongieuse, l'albedo ou mésocarpe, riche en pectines.
- une partie comestible, l'endocarpe ou épiderme interne émaillé de poils succulents qui remplissent l'intérieur des loges capillaires.



**Figure 1 :** Caractéristiques morphologiques d'une orange.

## 9.2 Jus d'orange :

Selon Hendrix et Redd (1995), le jus d'orange est un produit liquide dont les propriétés physiques, chimiques et sensorielles sont ressenties par simple pression du fruit, sans rajout de sucre ou d'additifs. Il est constitué à environ 76% de matière sèche hydrosoluble, contenant principalement des glucides, et de 21% d'acides organiques, d'acides aminés, de sels minéraux, de vitamines et de lipides. Les 3% restants sont constitués par un grand nombre de composés divers, dont les flavonoïdes, les composés volatiles, les caroténoïdes, qui ont une influence importante sur les propriétés sensorielles de ce produit [8].

## 9.3 Epluchures d'orange :

Selon les techniques de recherche et les différentes méthodes d'analyse appliquées à l'étude de la composition des épluchures (ou épluchures) d'oranges, les chercheurs ont constaté que la peau (zeste) contient une variable quantité d'huile essentielle, de flavonoïdes et d'acide ascorbique.

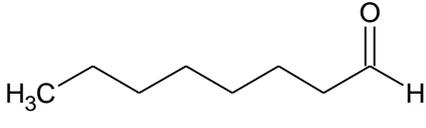
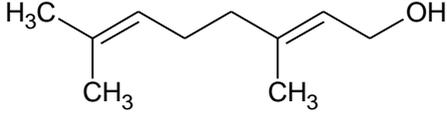
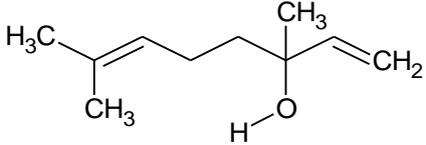
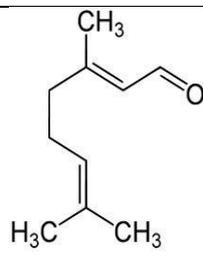
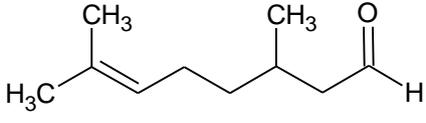
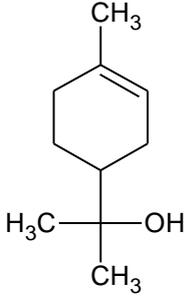
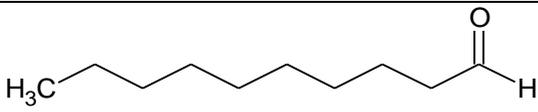
Le taux de présence de ces composants, varie selon :

- La période de cueillette de fruit.
- Du type de fruit (amer ou doux).
- Du taux d'ensoleillement.

### 9.3.1 Huile essentielle d'orange :

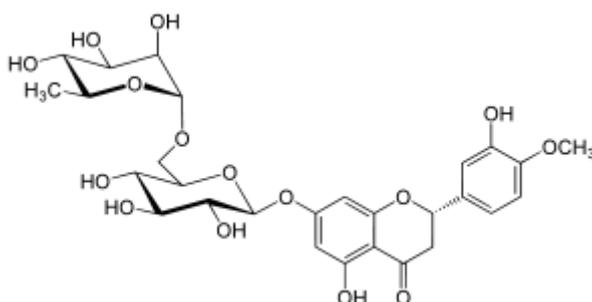
L'huile essentielle d'orange est composée de limonène ( $C_{10}H_{16}$ ) à plus de 95%. Elle a un aspect huileux mobile, de couleur jaune orange et, elle a la même odeur caractéristique douce et fruitée de la peau d'orange [9]. De plus, elle est principalement composée des chimio-types, selon le tableau suivant :

**Tableau 1** : les principaux composés d'huile essentiel d'orange

Nom du composé	Formule moléculaire	Molécule
Octanal	$C_8 H_{16} O$	
Géraniol	$C_{10} H_{18} O$	
Linalol	$C_{10} H_{18} O$	
Citral	$C_{10} H_{16} O$	
Citronellal	$C_{10} H_{18} O$	
Terpinéol	$C_{10} H_{18} O$	
Décanal	$C_{10} H_{20} O$	

### 9.3.2 Flavonoïdes :

En 1936 Szent-Györgyi, a révélé la présence de flavonoïdes dans le zeste de citron (Citroflavonoïdes), entre autre l'hespéridine qui est un des principaux composants. (figure2). Le terme flavonoïde rassemble une très large gamme de composés naturels appartenant à la famille des polyphénols. Leur fonction principale semble être la coloration des plantes [10].



**Figure2** : molécule de l' Hespéridine

Les flavonoïdes possèdent un squelette à quinze (15) atomes de carbone, constitué de deux noyaux aromatiques et d'un noyau central pyranique, l'ensemble étant pourvu d'au moins une fonction hydroxyle. Selon, le degré d'oxydation du noyau pyranique, les flavonoïdes sont classés sur la base du nombre, de la position et de la nature des substituant, à savoir les groupements hydroxyles (-OH) et méthoxyles (OCH<sub>3</sub>), sur la base des deux cycles aromatiques et sur celle de la chaîne de carbone intermédiaire.

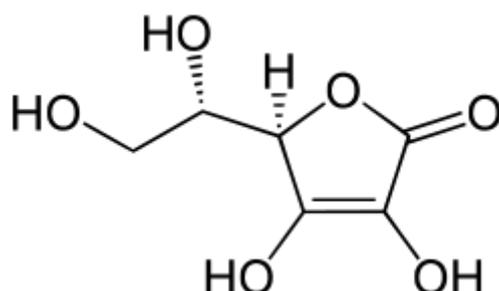
La plupart de ces flavonoïdes sont de puissants antioxydants offrant toute une batterie de fonctions biochimiques. Ils ont la capacité de piéger les radicaux libres (hydroxy, anions superoxyde et les radicaux peroxy lipidiques), générés par l'organisme humain, en réponse aux agressions de l'environnement (cigarette, polluants, infections et autres conséquences.) favorisant ainsi le vieillissement cellulaire [11].

### 9.3.3 Acide ascorbique

L'acide ascorbique ou vitamine C est présent dans le zeste d'orange à 53 % du fruit, tandis que le jus contient 26%, et le reste, soit la pulpe et les chiffons, est représenté 21%

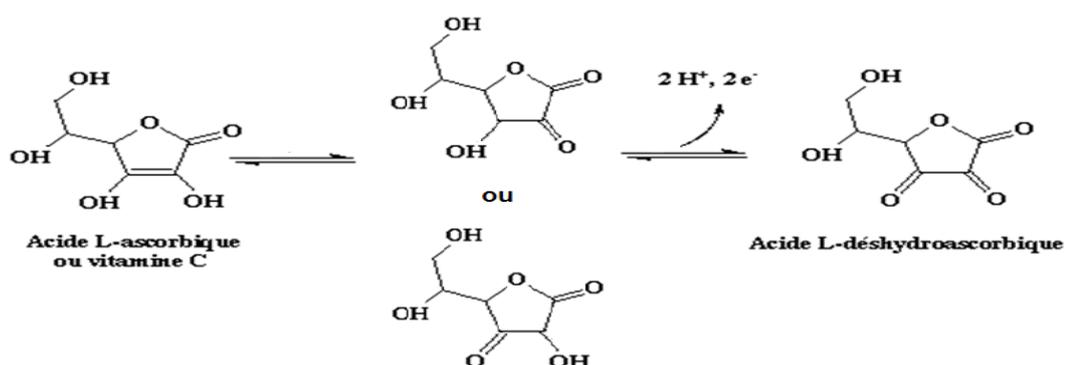
dans ce fruit. De ce fait, c'est un composé organique de formule brute  $C_6H_8O_6$ . Le nom ascorbique vient du préfixe grec a (privatif) et scorbut (maladie), signifiant littéralement anti-scorbut [12].

Par son activité antioxydante, il est utilisé comme conservateur alimentaire sous le code européen E300 de la liste des additifs alimentaires. Il existe deux acides ascorbiques ayant la même formule chimique mais une disposition spatiale différente. Le composé lévogyre (noté l ou (-)) est naturel, et est appelé vitamine C, ou acide oxo-3 L-gulofuranolactone (figure3). L'autre composé est qualifié de dextrogyre (noté d ou (+)) [13].



**Figure 3** : molécule acide L-ascorbique

L'acide ascorbique est la plupart du temps sous sa forme stable "énolique". Néanmoins, il peut se convertir rapidement en une hydroxy-cétone, par transfert de proton, et devient de ce fait, un réducteur naturel, qualifié usuellement d'antioxydant, selon le mécanisme suivant :



**Figure 4**: mécanisme d'oxydation de l'acide ascorbique

## 10. Effet de synergie :

Le terme synergie signifie "travailler ensemble" en ce sens que l'effet total de mélange dépasse la somme des effets des composés individuels. Dans ce contexte, et selon le sujet proposé, à savoir « utilisation des épluchures d'orange pour tenter de réduire des cétones et des aldéhydes en alcool », l'étude sera axée sur l'effet synergétique entre les composants de l'épluchure (huile essentielle, acide ascorbique et flavonoïde, avec les cétones/aldéhydes dans une solution) [14].

## 11. Réaction de réduction des cétones et aldéhydes :

La réduction ou l'hydrogénation est l'une des réactions les plus étudiées en catalyse et en particulier l'hydrogénation des aldéhydes et des cétones. Les alcools sont les principaux produits recherchés pour ce type de réaction. Plusieurs exemples de catalyseurs actifs en hydrogénation des aldéhydes et cétones ont été mentionnés dans la littérature chimique.

Cependant, bien que cette réaction, soit connue depuis longtemps, et que plusieurs études lui aient été consacrées, l'exploitation de catalyseurs pour la production des alcools reste toujours un défi.

Depuis des dizaines d'années, les chercheurs Vannice et Coll ont procédé à l'étude de la conversion de l'acétone sur différents métaux du groupe VIII car largement utilisés en catalyse hétérogène, très actifs dans l'hydrogénation [15]. Il a été trouvé que l'activité pour la formation de l'isopropanol croît dans l'ordre Pt>Ni>Pd>Au, ce qui est en accord avec les résultats trouvés par Stoddart et Kemball [16].

De même le catalyseur métallique d'hydrogénation par transfert d'hydrogène à partir de composés carbonyles, réaction connue comme la réduction de Meerwein-Ponndorf-Verley, a reçu beaucoup d'intérêt en raison des nombreuses possibilités qu'elle offre pour préparer des produits de haute valeur, et est sans doute la réaction catalytique la plus importante pour la synthèse de nombreux produits de chimie fine. Cependant, cette réaction demande une grande quantité stœchiométrique de donneurs d'hydrogène ou de métaux précieux tels que le palladium, le rhodium, ruthénium, iridium et récemment les composés organométalliques.

Or, en raison de leur caractère onéreux, de l'insuffisance de l'accessibilité, et de la toxicité de ces métaux souvent utilisés, du principe de la chimie verte, il ya un besoin urgent de développer des systèmes de catalyseurs moins coûteux et facilement disponibles pour les protocoles d'hydrogénation durables. Le fer étant naturellement abondant dans la nature, moins couteux, a été utilisé comme catalyseur. Or, l'usage et l'utilisation de ce métal et des ligands couteux, ont éclipsé l'objectif principal de l'utilisation du fer métallique en tant que catalyseur, ainsi l'élaboration d'un protocole d'hydrogénation par transfert véritablement durable reste un défi [17].

Pour cela, l'étude de l'hydrogénation d'une cétone et aldéhyde par un catalyseur organique naturel présent dans les épluchures d'orange composé par l'acide ascorbique et les flavonoïdes ou la combinaison des deux (effet synergétique), sera entreprise et expérimentée, et est l'objet du présent travail.

## 12. Conclusion :

L'importance de la réduction des cétones et des aldéhydes, fait qu'un grand nombre de chercheurs se sont intéressés à l'étude de ces réactions. Celle proposée concerne l'hydrogénation des cétones et les aldéhydes par un catalyseur recyclé à partir d'un produit naturel (épluchures d'orange), et elle comporte deux buts d'étude, à savoir :

- la production des produits très intéressants tels que les alcools pour la chimie fine.
- L'élimination et / ou la minimisation des déchets et des rejets organiques.

*Chapitre II:*  
*Etude expérimentale*  
*et*  
*discussions des résultats*

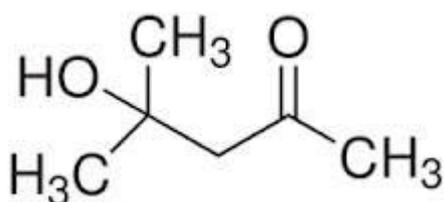
# Partie A:

# Etude expérimentale

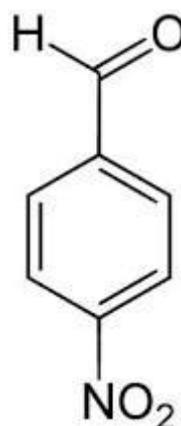
## 1. Matériels et Méthodes :

Pour entamer l'étape et d'une manière générale, la phase expérimentale de l'étude actuelle, la préparation des matériaux et des produits utiles pour effectuer la réaction de réduction aldéhyde/cétone en alcool correspondant, a été opérée au niveau du laboratoire, selon les étapes suivantes :

1. Préparation du catalyseur naturel : par le séchage des épluchés d'orange à l'air libre et sous une température ambiante, et par leur broyage (mixeur ou mortier).
2. Le choix des réactifs (cétone/aldéhyde) : pour éviter leur évaporation.
  - Les cétones et les aldéhydes: Deux types ont été choisis, à savoir le 4-hydroxy, 4-méthyl, 2-pentanone qui est aliphatique, et le 4-nitrobenzaldéhyde qui est aromatique, comme réactifs pour les expériences à venir (Figure 4).



4-Hydroxy-4-méthyl-2-pentanone



4-nitrobenzaldéhyde

**Figure 5** : réactifs utilisés

3. Préparation du d'éluant (la phase mobile)
4. Utilisation des plaques CCM (chromatographie sur couche mince) de type Si (silice). Une plaque de CCM est un support en plastique sur lequel a été étalée une phase stationnaire (gel de silice) en couche uniforme. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre de 0,2 mm (200 μm).
5. Préparation du matériel et produits d'expérience au niveau du laboratoire.

6. Analyse des produits de départ par infrarouge, spectre (1) pour le composé 4-nitrobenzaldéhyde, et spectre (2) pour 4-hydroxy 4-méthyl 2-pentanone

En possession de ce nécessaire, les expériences ont été entamées et analysées par rayonnement infrarouge (IR).

## 2. Le mode opératoire :

Les deux premières expériences ont été menées en milieu, et le mode opératoire, a été adopté, par les expériences suivantes :

### 2.1 Expérience 1 :

#### 2.1.1 Préparation du catalyseur :

Après le séchage et le broyage des épluchures d'orange, on prend 03g, à l'aide d'une spatule, mesurée à partir d'une balance de type Pioneer.

#### 2.1.2 Préparation d'échantillon :

A l'aide d'une balance de type Pioneer, 0.4g du 4-nitrobenzaldéhyde sont prélevés, et mixés avec 10ml de THF (tétra-hydro-furanne) pipetés. La solubilisation s'effectue dans un erlenmeyer, car le 4-nitrobenzaldéhyde est miscible dans THF (tétra-hydro-furanne), et est immiscible dans l'eau.

#### 2.1.3 Préparation d'échantillon :

Dans un ballon à fond plat, les épluchures d'orange de poids de 03g sont introduites. Le mélange préparé (10ml THF (tétra-hydro-furanne) + 0.4g de 4-nitrobenzaldéhyde) y est transvasé. Ainsi, le système est maintenu dans un milieu aqueux (20ml d'eau distillée), sous agitation magnétique, et à température ambiante  $T=20^{\circ}\text{C}$ . Cet instant correspond au temps zéro de la réaction.

Afin de suivre la cinétique de la réaction, des prélèvements d'échantillon sont effectués à des intervalles de temps réguliers. (Voire images 1, 2, 3, et 4)

#### 2.1.4 Analyse des produits :

Les échantillons prélevés sont analysés à partir des CCM de type silicium (Si).

Les étapes de la procédure pour la préparation, l'élution et la révélation des plaques de CCM pendant le suivi de l'avancement de réaction chimique.

Chaque trait est à écrire au crayon à papier, car les encres des plumes ou des stylos sont solubles dans la plupart des éluant, donc fausseraient la chromatographie.

- un trait horizontal est tracé, et est appelé ligne de base, à environ 1 cm du bas de la plaque de CCM. Les marques A, R et M représentent respectivement le produit 4-nitrobenzaldéhyde, le produit de réaction, et le point Mixte (un mélange de A et R). Le point mixte permet de mieux visualiser les taches lorsqu'elles sont très proches ou lorsque l'étape d'élution est imparfaite.
- A l'aide d'un capillaire ou d'une micro-seringue, une petite quantité de solution du produit de départ, est déposée sur les marques A et M.
- Par la suite, un éluant est préparé pour recouvrir le fond de la cuve sur environ 5mm de hauteur. cette est laissée fermée pour que les vapeurs de l'éluant l'a remplissent (le volume de la cuve, à environ 5-10 min).
- la plaque de CCM est placée par la suite dans la cuve contenant l'éluant. Le solvant monte le long de la plaque par capillarité. Lorsqu'il arrive presque vers le haut de la plaque, elle est sortie de la cuve, et une ligne de front est tracée par un crayon (là où l'éluant s'est arrêté de migrer) et l'éluant commence à s'évaporer.

#### ❖ Eluent utilisés (phase mobile) :

Préparation de deux éluant de concentration différente :

- a) Le premier à 50% d'hexane et 50% d'acétate d'éthyle pour les CCM 01, et 02.
- b) Le deuxième à 65% d'hexane et 35% d'acétate d'éthyle pour les CCM 03, et 04.

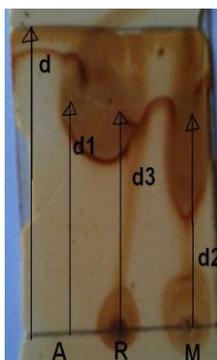
Après le séchage de la plaque CCM, un révélateur est introduit pour faire apparaître les taches incolores. Ce révélateur, introduit dans une boîte en verre bien fermée est composé de quelques grammes d'iode dans un milieu solide (sable), pour annuler l'évaporation de cet iode.

Les résultats des expériences précédentes sont liés à la migration de la tache R (produit de la réaction), et si elle est au même niveau que les autres taches A (aldéhyde de départ) ou

(cétone de départ), et la tache du mélange (aldéhyde ou cétone, et le produit de la réaction), ceci implique que la réaction de réduction en alcool n'a pas eu lieu.

Les résultats obtenus dans cette expérience sont observés dans chaque intervalle de temps régulier.

- CCM 1 : cette CCM est prélevée dans la première demie (1 /2) heure de la réaction.



**Image 1 : CCM 1**

Calcul de Rf (retarding factor ou rapport frontal) :

$d_i$  : distance parcourue par le composé (mesure au centre de la tache)

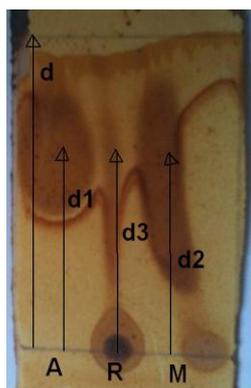
$d$  : distance parcourue par le front du solvant

Rf est une caractéristique de chaque soluté à la température de l'expérience.

$$\mathbf{Rf = d_i/d}$$

Il a été remarqué que les distances de migration ( $d_i$ ) des produits A (4-nitrobenzaldéhyde), R (produit de réaction), et M (A+R) sont les mêmes, et elles dépendent de leurs affinités avec la phase stationnaire (silice) et la phase mobile (éluant). Ce qui signifie clairement que l'aldéhyde (4-nitrobenzaldéhyde) n'est pas encore réduit en alcool.

- CCM 2 : cette CCM est prélevé dans la première heure de la réaction.

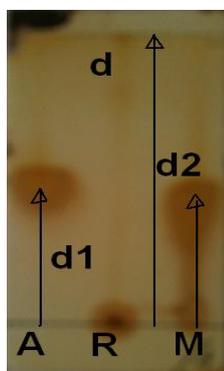


**Image 2 :CCM2**

Les distances de migration des produits A (4-nitrobenzaldéhyde), R (produit de départ), et M (A+R) sont les mêmes. La réduction n'a pas eu lieu dans cet instant.

Dans la colonne de produit de réaction R, la tache située sur la ligne de base, est formée de deux couleurs. La couleur extérieure plus claire, indique la présence d'un produit organique, et l'autre tache de couleur plus foncée, indique la présence des sels ou autres édifices inorganiques, qui ne migrent pas, et restent sur la ligne de base.

- CCM 3 : cette CCM est prélevée après une heure et demie (1het1/2) de la réaction.



**Image 3 :CCM3**

Dans cette CCM, le produit de réaction R est un produit polaire, car les produits polaires auront tendance à peu migrer, par contre le produit A est peu polaire migre d'avantage. A partir de cette remarque, il a été conclu que le 4-nitrobenzaldéhyde a été réduit en son alcool correspondant.

- CCM 4 : cette CCM est prélevée après deux (2) heures de la réaction.

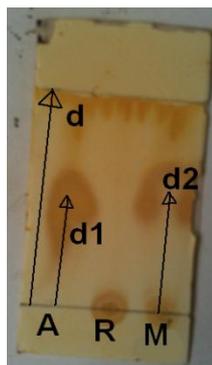


Image 4 :CCM4

Cette CCM a été prélevée à cet instant ( $t=2h$ ) pour confirmer la CCM3 et la réduction de 4-nitrobenzaldéhyde.

**Remarque :** lorsque la tache qui correspond à l'échantillon de la réaction n'est pas située au même niveau que les autres taches, l'agitation est stoppée, et les étapes suivantes sont opérées :

- A l'aide d'un Büchner muni d'un papier filtre, une filtration sous vide est effectuée.
- Ensuite, le filtrat (1) est introduit dans un rota-vapeur à température de  $65^{\circ}\text{C}$  pour faire évaporer le THF (tétra-hydro-furanne).
- Le résidu(1) est introduit dans une ampoule à décanter, et il est ajouté 20ml d'acétate d'éthyle. Cette opération est renouvelée trois (03) fois.
- Après décantation, un deuxième résidu est constaté au niveau de l'ampoule, et qui est versé dans un bécher de 50ml de contenance. Par la suite, il est ajouté une quantité minimale de  $\text{MgSO}_4$ , pour éliminer l'eau contenue dans le résidu existant (2).
- Une filtration sous vide est effectuée pour la séparation du solide ( $\text{MgSO}_4$  cristallisé avec les molécules d'eau en suspend).
- De cette opération de filtration sous vide, la solution obtenue (filtrat 2) est testée et analysée (échantillon par capillaire) par la plaque CCM pour confirmer ou infirmer la réduction de 4-nitrobenzaldéhyde.
- Par la suite, le filtrat (2) est introduit dans un rota-vapeur à la température  $T=70^{\circ}\text{C}$  pour l'évaporation d'acétate d'éthyle.
- De cette opération d'évaporation, il a été constaté l'existence d'un résidu (3), et qui été analysé par infrarouge (spectre 3).

- CCM 5 : cette CCM est prélevée avant le travail d'analyse par infrarouge (IR) pour confirmer la formation de la fonction alcool (OH). (spectre 3).

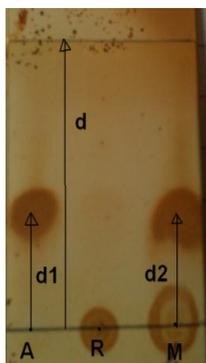


Image 5: CCM5

### 2.1.5 Interprétation du spectre :

A l'aide de la table de fréquences de vibration de valence caractéristique en IR, et après la comparaison entre les deux spectres ,spectre (1) qui correspond au produit de départ(4-nitrobenzaldéhyde) , et spectre (3) qui correspond au produit de réaction, il a été remarqué que :

- ✓ Une bande d'élongation moyenne de  $1531,818\text{cm}^{-1}$  (spectre 1), et de  $1529,589\text{cm}^{-1}$  (spectre 3), correspondante à un groupement nitro (C-NO<sub>2</sub>).
- ✓ Une élongation faible à  $1604,510\text{ cm}^{-1}$  (spectre1), et  $1604,045\text{ cm}^{-1}$  (spectre (3)), correspondante à un aromatique (C=C).
- ✓ Une bande d'élongation moyenne de  $1703,908\text{ cm}^{-1}$  (spectre (1)) correspond à un aldéhyde aromatique, et de même pour le spectre 3 à  $1705,080\text{cm}^{-1}$ , ce qui signifie la présence de la fonction aldéhyde dans le produit de réaction.
- ✓ Dans le spectre (3), la fonction alcool est absente dans la région  $3400\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ (bande large et forte), ce qui indique que le 4-nitrobenzaldéhyde n'a pas été réduit en son alcool correspondant.

## 2.2 Expérience 2 :

Les mêmes étapes de l'expérience (1) sont effectuées sauf que dans cette fois-ci l'échantillon est une cétone de type 4-hydroxy 4-méthyl 2-pentanone.

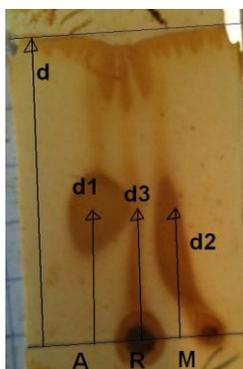
- Le prélèvement de 02g des épilures d'orange, mesuré à l'aide d'une balance de type Pioneer, avec lisibilité de 0.001g.
- Ensuite, transvasement d'un volume de 05ml du composé (4-hydroxy 4-méthyl 2-pentanone), en milieu aqueux (20ml d'eau distillée), dans un ballon à fond plat, et sous agitation magnétique, et à température ambiante de  $T= 17^{\circ}\text{C}$ .

Cet instant correspond au temps zéro de la réaction.

- Eluent utilisés (phase mobile) : est de préparer plusieurs éluent de concentration différente :
  - Le premier à 50% d'hexane et 50% d'acétate d'éthyle pour les CCM 01 et 02.
  - Le deuxième à 20% d'hexane et 80% d'acétate d'éthyle pour les CCM 03, et 04.
  - le troisième à 100% de chloroforme pour la CCM 05.
  - le quatrième à 10% méthanol et 90% chloroforme pour la CCM 06.
- Le même cheminement opératoire de l'expérience (1) a été entre pris en considération.

Les résultats obtenus dans cette expérience sont observés à chaque intervalle de temps régulier.

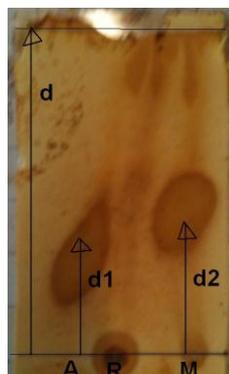
- CCM 1 : cette CCM est prélevée dans la première demie (1 /2) heure de la réaction.



**Image 6 :CCM1**

Dans cette CCM, le produit de réaction R est un produit peu polaire, et il migre de la même distance du produit de départ A ( $d_1=d_3=d_2$ ). A partir de cette remarque, il a été conclu que le 4-hydroxy 4-méthyl 2-pentanone n'a pas été réduit en son alcool correspondant.

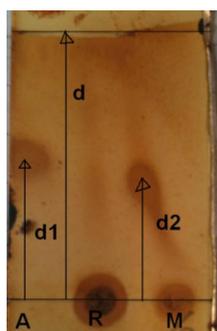
- CCM 2 : cette CCM est prélevée dans la première heure de la réaction.



**Image 7 :CCM2**

Dans cette CCM, le produit de réaction R est un produit polaire, car les produits polaires ont tendance à peu migrer ou bien restent, fixés sur la ligne de base ( $d_3=0$ ). De ce fait, les alcools sont plus polaires que les cétones, par contre, le produit A peu polaire, migre d'avantage, Alors il a été conclu que le 4-hydroxy 4-méthyl 2-pentanone a été réduit en son alcool correspondant.

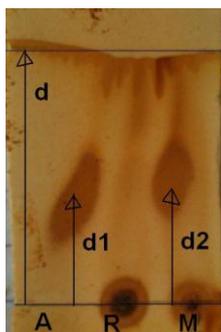
- CCM 3 : cette CCM est prélevée après une heure et demie (1het1/2) de la réaction.



**Image 8 :CCM3**

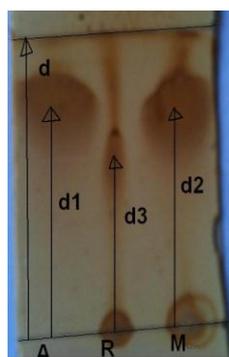
La même observation, et les mêmes résultats ont été relevés, constatés que la CCM2, (existence de la réduction).

- CCM 4 : cette CCM est prélevée après deux (02) heures de la réaction.



**Image 9** :CCM4

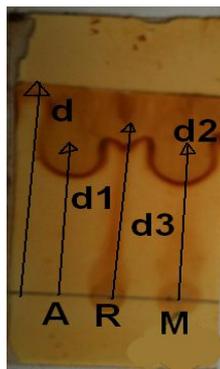
- CCM 5 : cette CCM est prélevée après deux (02) heures de la réaction, mais l'éluent utilisé est de 100% de chloroforme, pour renforcer la migration de la tache du produit de réaction.



**Image 10** :CCM5

Le produit de réaction R est un produit polaire, donc il aura tendance à peu migrer, mais avec l'utilisation d'un l'éluent à 100% de chloroforme pour renforcer la migration ( $d_3 < d_1$  et  $d_3 < d_2$ ). Ce qui signifié que le 4-hydroxy 4-méthyl 2-pentanone a été réduit en son alcool correspondant.

- CCM6 : cette CCM est prélevée après deux (02) heures de la réaction, mais l'éluent utilisé est à 90% de chloroforme mélangé avec 10% méthanol, pour renforcer la tache du produit de réaction R, et lui permettre de migrer ( $d_3$ ).



**Image 11** :CCM6

Le produit final sera analysé sous rayons infrarouge (spectre 4).

### 2.2.1 Interprétation du spectre :

A l'aide de la table de fréquences de vibration de valence caractéristique en IR, et après la comparaison entre les deux spectres ,spectre 2 qui correspond au produit de départ(4-hydroxy 4-méthyl 2-pentanone) , et spectre 4 qui correspond au produit de réaction, il a été remarqué que :

- ✓ Une élongation faible à  $2974,710\text{cm}^{-1}$  (spectre2), et  $2975,336\text{ cm}^{-1}$  (spectre 4), correspondante à un alcane ( $\text{CH}_3$ ).
- ✓ Dans les deux spectres (2 et 4), la fonction alcool est dans la région  $3445,034\text{cm}^{-1}$  et  $3458,218\text{ cm}^{-1}$ (bande large et forte).
- ✓ Une bande d'élongation forte de  $1703,407\text{cm}^{-1}$ (spectre 2), et de  $1705,573\text{cm}^{-1}$ (spectre 4), correspondante à une cétone aliphatique ( $\text{C}=\text{O}$ ). ce qui signifie que 4-hydroxy 4-méthyl 2-pentanone n'a pas été réduit en son alcool correspondant.

Pour ces deux expériences, effectuées dans un milieu aqueux, et à température ambiante, il a été constaté que la réaction de réduction n'a pas eu lieu. Les spectrogrammes n'ont pas été concluants, car il n'y a pas eu de formation du groupement OH.

Pour cela, d'autres tentatives expérimentales ont été tentées, par le changement du milieu aqueux, de la température, et de la vitesse de la réaction.

### 2.3 Expérience 3 :

Pour cette expérience, le milieu aqueux (eau distillée) a été changé par un méthanol, à température ambiante, et sous agitation magnétique. Pour cela, les étapes suivantes ont été établies :

- prélèvement d'un 01g d'épluchures d'orange.
- prélèvement d'un 01 ml de la solution (4-hydroxy, 4-méthyl, 2-pentanone).

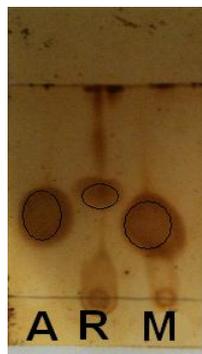
#### a) Température ambiante :

Ces deux prélèvements ont été entreposés dans un ballon à fond plat hermétique et contenant déjà 25ml de méthanol.

- la réaction de ces composants s'effectue à température ambiante de  $T=20^{\circ}\text{C}$ .
- utilisation d'un seul éluant à savoir à 50% d'hexane et 50% d'acétate d'éthyle.

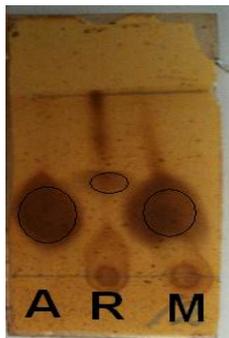
Les résultats obtenus dans cette expérience sont observés dans chaque intervalle de temps régulier.

- CCM1 : cette CCM est prélevée après une demie (1/2h) heure de la réaction.



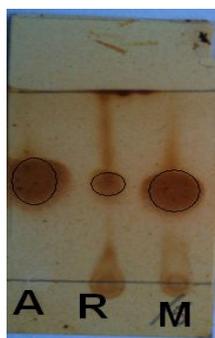
**Image 12 :CCM1**

- CCM2 : cette CCM est prélevée après une heure de la réaction.



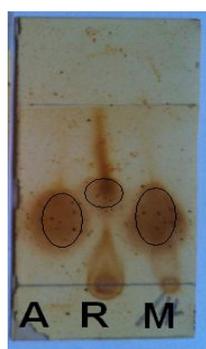
**Image 13** :CCM2

- CCM3 : cette CCM est prélevée après une heure et demie (1h et 1/2) de la réaction.



**Image 14** :CCM3

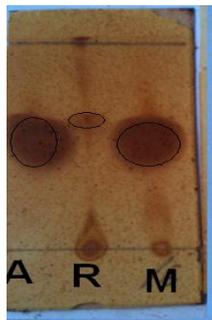
- CCM4 : cette CCM est prélevée après deux heures (2h) de la réaction.



**Image 15** :CCM4

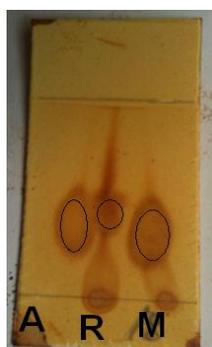
Après ce travail, et après deux heures d'attente, il s'est avéré qu'aucune réaction n'a été visible ou constatée, donc aucune réduction de la cétone. Pour cela, la même solution a été mise en attente pendant plus de six (06) jours, le même effet a été observé (aucun résultat de la réduction) par CCM.

- CCM5 : cette CCM est prélevée après trois (03) jours de la réaction.



**Image 16** :CCM5

- CCM6 : cette CCM est prélevée après sept (07) jours de la réaction.



**Image 17** :CCM6

Pour cette expérience, effectuées dans un milieu alcool, et à température ambiante, il a été constaté que la réaction de réduction n'a pas eu lieu.

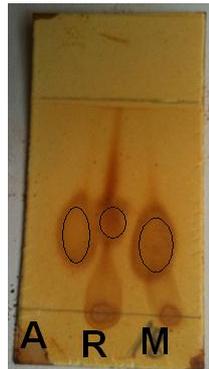
Pour cela, d'autres tentatives expérimentales ont été tentées, de la température (reflux).

**b) A température élevée (reflux) :**

- le maintien de la même solution précédente dans un ballon muni d'un réfrigérant pour contenir les réactifs possibles, pendant une durée de deux (02) heures.

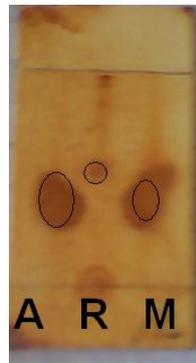
Les résultats obtenus dans cette expérience sont observés dans chaque intervalle de temps régulier.

- CCM7 : cette CCM est prélevée après une demie (1/2h) de la réaction.



**Image 18** :CCM7

- CCM8 : cette CCM est prélevée après une (1h) heure de la réaction



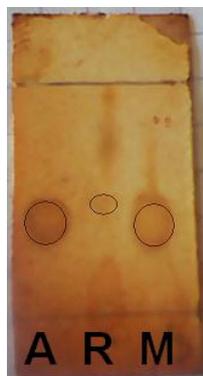
**Image 19** :CCM8

- CCM9: cette CCM est prélevée après une heure et demie (1h et 1/2) de la réaction.



**Image 20** :CCM9

- CCM10: cette CCM est prélevée après deux heures (2h) de la réaction.



**Image 21** :CCM10

- Aucune réaction de réduction n'a été constatée par les CCM précédentes. Pour cela, et après refroidissement en milieu ambiant, il a été ajouté 10ml d'eau distillée.
- Après agitation magnétique de cette solution, à température ambiante, pendant une durée de deux (02) heures.

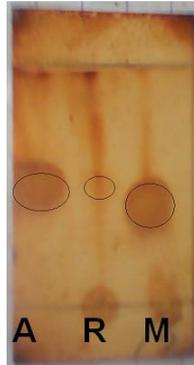
Les résultats obtenus dans cette expérience sont observés dans chaque intervalle de temps régulier.

- CCM11: cette CCM est prélevée après une demi-heure (1/2h) de la réaction.



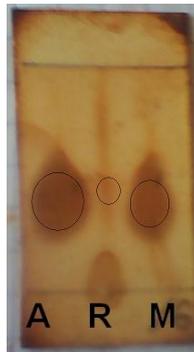
**Image 22** :CCM1

- CCM12: cette CCM est prélevée après une heure (1h) de la réaction



**Image 23** :CCM12

- CCM13: cette CCM est prélevée après une heure et demie (1h et 1/2) de la réaction.



**Image 24** :CCM13

- CCM14: cette CCM est prélevée après deux heures (2h) de la réaction.



**Image 25** :CCM14

Le même résultat que l'opération précédente, a été constaté, et aucune réduction n'a eu lieu. Et devant ce cas de non réactivité du catalyseur naturel composé d'acide ascorbique et

des flavonoïdes, un test de control a été conçu pour vérifier l'activité potentielle de l'acide ascorbique sans les flavonoïdes.

#### 2.4 Expérience test de la réaction ascorbique :

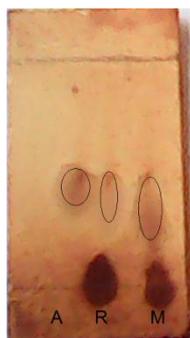
Cette réaction a pour objectif de vérifier si le catalyseur responsable de la réduction est l'acide ascorbique (vitamine C) contenu dans les épiluchures d'orange. Pour cela, il a été utilisé l'ascrobate de sodium comme catalyseur pour la réduction des cétones et aldéhydes dans une solution aqueuse et pour l'obtention d'un alcool.

Cette première expérience test est effectuée à température ambiante  $T=20^{\circ}\text{C}$ , mais dans un milieu de solution aqueuse. Les étapes suivantes ont été opérées :

- utilisation des mêmes matériaux de laboratoire.
- prélèvement 0.5g de l'ascorbate de sodium.
- prélèvement de 0.5ml de la solution (4-hydroxy 4-méthyl 2-pentanone).
- prélèvement de 05ml de la solution THF (tétra-hydro-furanne).

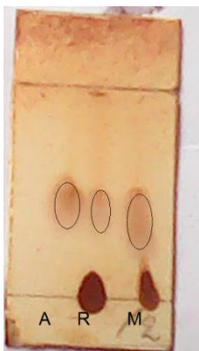
Cette opération est faite en milieu aqueux (10ml d'eau distillée), dans un ballon à fond plat, et sous agitation magnétique, et à température ambiante de  $T= 20^{\circ}\text{C}$ , pendant une durée de deux (02) heures.

- CCM1: cette CCM est prélevée après une demi-heure (1/2h) de la réaction.



**Image 26 :CCM1**

- CCM2: cette CCM est prélevée après une heure (1h) de la réaction.



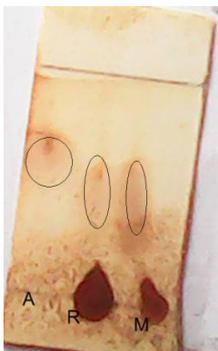
**Image 27** :CCM2

- CCM3: cette CCM est prélevée après une heure et demie (1h et 1/2) de la réaction.



**Image 28** :CCM3

- CCM4: cette CCM est prélevée après deux heures (2h) de la réaction.



**Image 29** :CCM4

Aucune réduction n'a eu lieu.

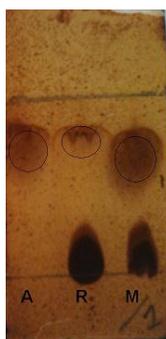
La deuxième expérience teste est effectuée à température ambiante dans un milieu acide, et avec les mêmes matériaux de travail, avec les opérations suivantes :

- prélèvement de 0.5 g d'ascorbate de sodium.
- prélèvement par pipette graduée de 01ml de la solution.
- prélèvement de 02ml de THF (tétra-hydro-furanne).

Le mélange a été effectué dans les mêmes conditions que celle de l'expérience précédente, cependant, dans un milieu acide composé de 05ml de HCl (chlorure d'hydrogène) sous une agitation magnétique pendant une durée de deux (02) heures.

Les résultats obtenus dans cette expérience sont observés dans chaque intervalle de temps régulier.

- CCM1: cette CCM est prélevée après une demi-heure (1/2h) de la réaction.



**Image 30 :CCM1**

- CCM2: cette CCM est prélevée après une heure (1h) de la réaction.



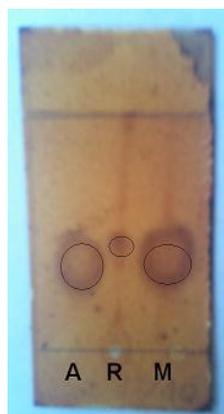
**Image 31 :CCM2**

- CCM3: cette CCM est prélevée après une demi-heure (1et 1/2h) de la réaction.



**Image 32** :CCM3

- CCM4: cette CCM est prélevée après deux heures (2h) de la réaction.



**Image 33** :CCM4

Le même résultat que l'opération précédente, a été constaté, et aucune réduction n'a eu lieu.

Partie B:

Discussions des résultats

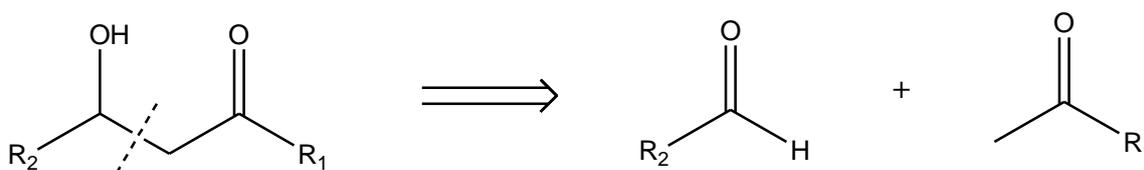
### 3. Discussions :

Selon les résultats obtenus au niveau des deux premières (02) expériences entamées, il a été établi que la réduction des composés 4-nitrobenzaldéhyde et 4-hydroxy 4-méthyl 2-pentanone en alcools n'a pas eu lieu. La tache correspondante au produit de la réaction de réduction sur les expériences précédentes n'a pas migré de la ligne de base vers la ligne de front, et est restée stable. Cet effet est probablement dû à, soit une dégradation par rétroaldolisation du réactif de départ (cétone ou aldéhyde), soit une complexation avec des polyphénols (flavonoïdes) présents dans les épluchures d'orange. Egalement, les spectres ont démontré qu'il n'a pas eu également de réaction de réduction, cependant, il est fort possible qu'il a eu une réaction de rétroaldolisation du fait de l'existence d'un aldéhyde lors de la dégradation de la cétone (4-hydroxy 4-méthyl 2-pentanone) par le catalyseur naturel.

Les schémas suivants expliquent clairement cette synthèse :

- ✓ Première hypothèse : dégradation par rétroaldolisation

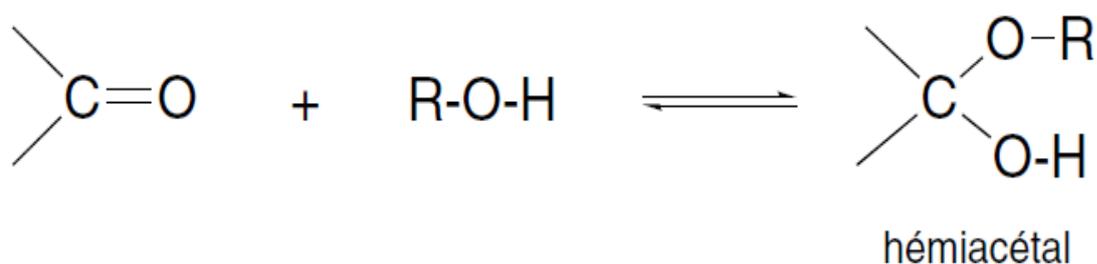
La cétone (4-hydroxy 4-méthyl 2-pentanone) utilisé comme réactif a été soumis à une rétroaldolisation (rupture de la liaison covalente) pour donner un éthanal et penta-2one, qui sont deux produits fortement volatils, et qu'ils ne laissent aucune trace de leurs passages sur l'ensemble de CCM. (Figure 5).



**Figure 6:** rétroaldolisation des cétones

- ✓ Deuxième hypothèse : complexation des flavonoïdes (polyphénols) avec cétone ou aldéhyde.

La cétone ou l'aldéhyde est additionné aux composés phénoliques. De cette addition ou il y a une hémiacétalisation entre la fonction carbonyle du cétone/aldéhyde et un OH des polyphénols, un produit volumineux apparaît (hémiacétal) sur la plaque CCM. De par son poids, il n'a pas migré de la ligne de base vers la ligne de front. (Figure 7)



**Figure 7** : hémiacétalisation

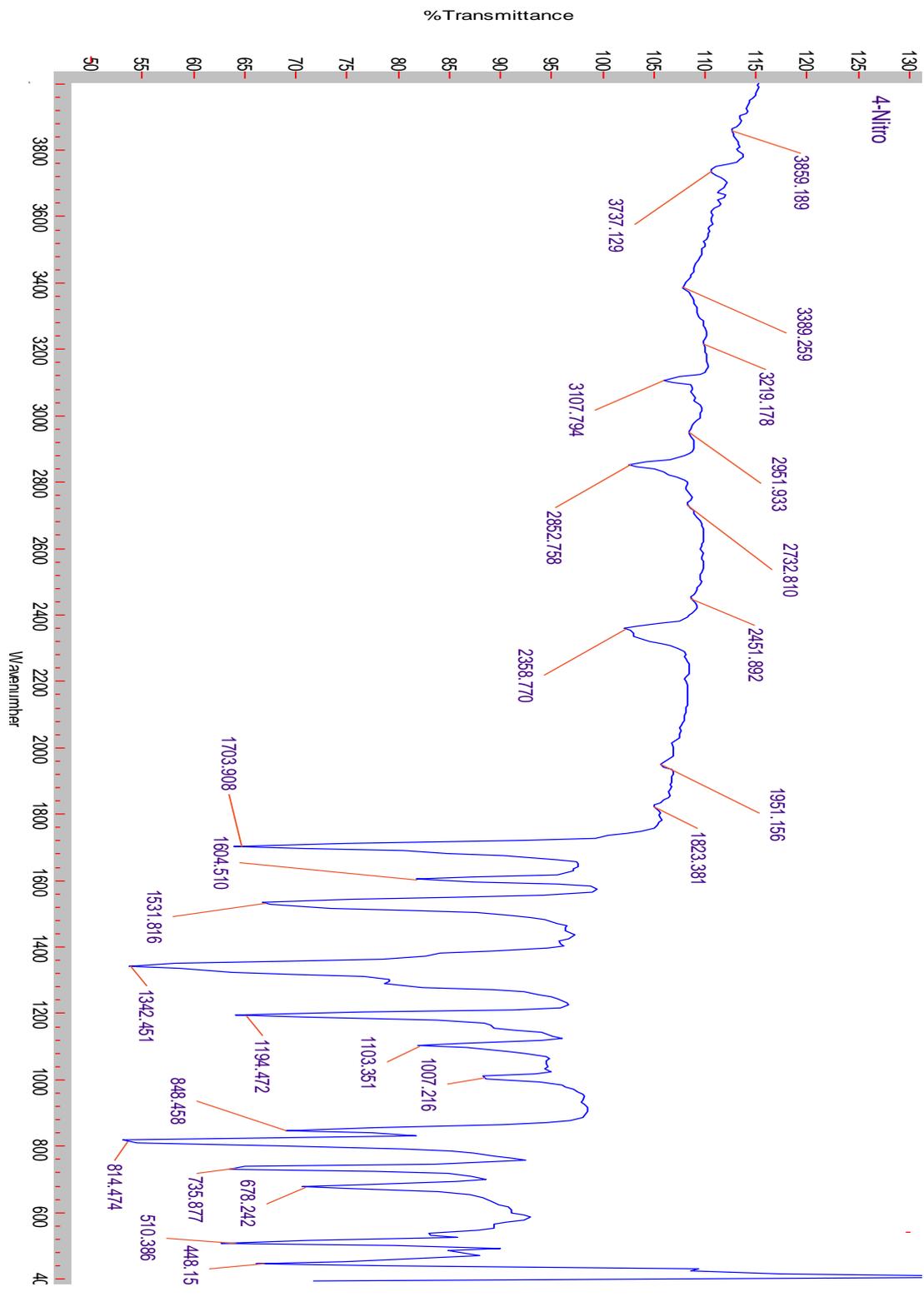
# Conclusion générale

---

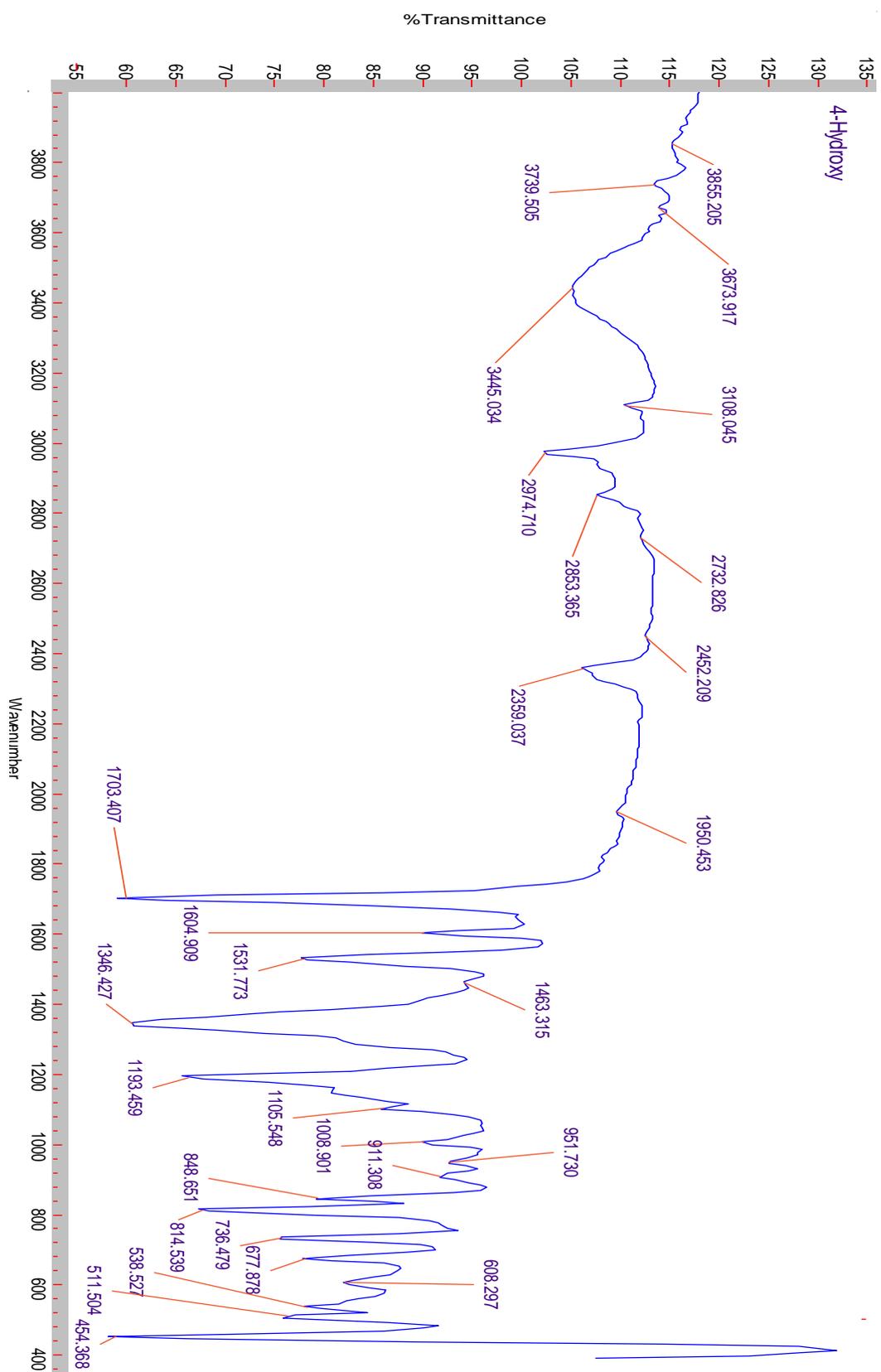
Dans la conclusion, l'étude réalisée au cours de ce travail, et selon les différentes expériences entamées, et au vu des résultats obtenus, a permis essentiellement d'avancer que :

- ✓ Le catalyseur naturel conçu à partir des épiluchures d'orange n'a pas réagi comme réducteur avec les réacteurs, aldéhyde et cétone (4-nitrobenzaldéhyde et de 4-hydroxy 4-méthyl 2-pentanone), dans toutes les conditions qui ont été jugées nécessaire au cours des différentes expériences.
- ✓ Le composé, ascorbate de sodium, a été testé comme réducteur dans deux milieux différents (aqueux et acide), et sous une température ambiante ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ). Les deux expériences tests ont démontré que l'acide ascorbique n'a pas réagi dans la solution, et qu'il n'a aucun effet réducteur sur l'aldéhyde et la cétone utilisé.
- ✓ Les spectres ont démontré qu'il n'a pas eu également de réaction de réduction.

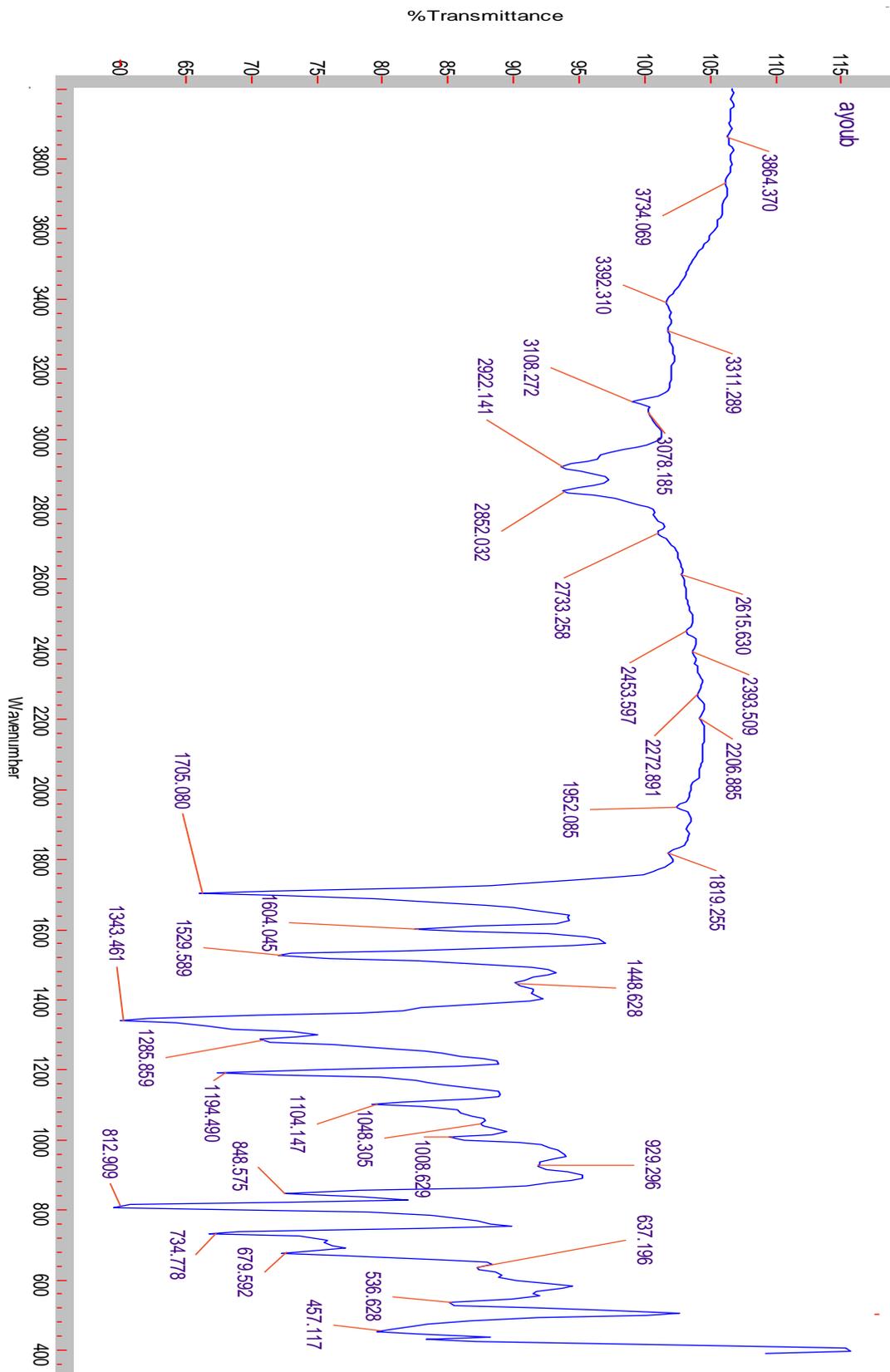
Des expériences effectuées, il apparait clairement que le catalyseur à partir des épiluchures d'orange, n'a aucun effet réducteur sur les aldéhydes et les cétones. Et en perspective, il faut dire que les épiluchures d'orange avec leurs composants, n'ont aucun pouvoir réducteur sur les cétones et les aldéhydes, et qu'il est nécessaire de s'orienter vers d'autres catalyseurs naturels.



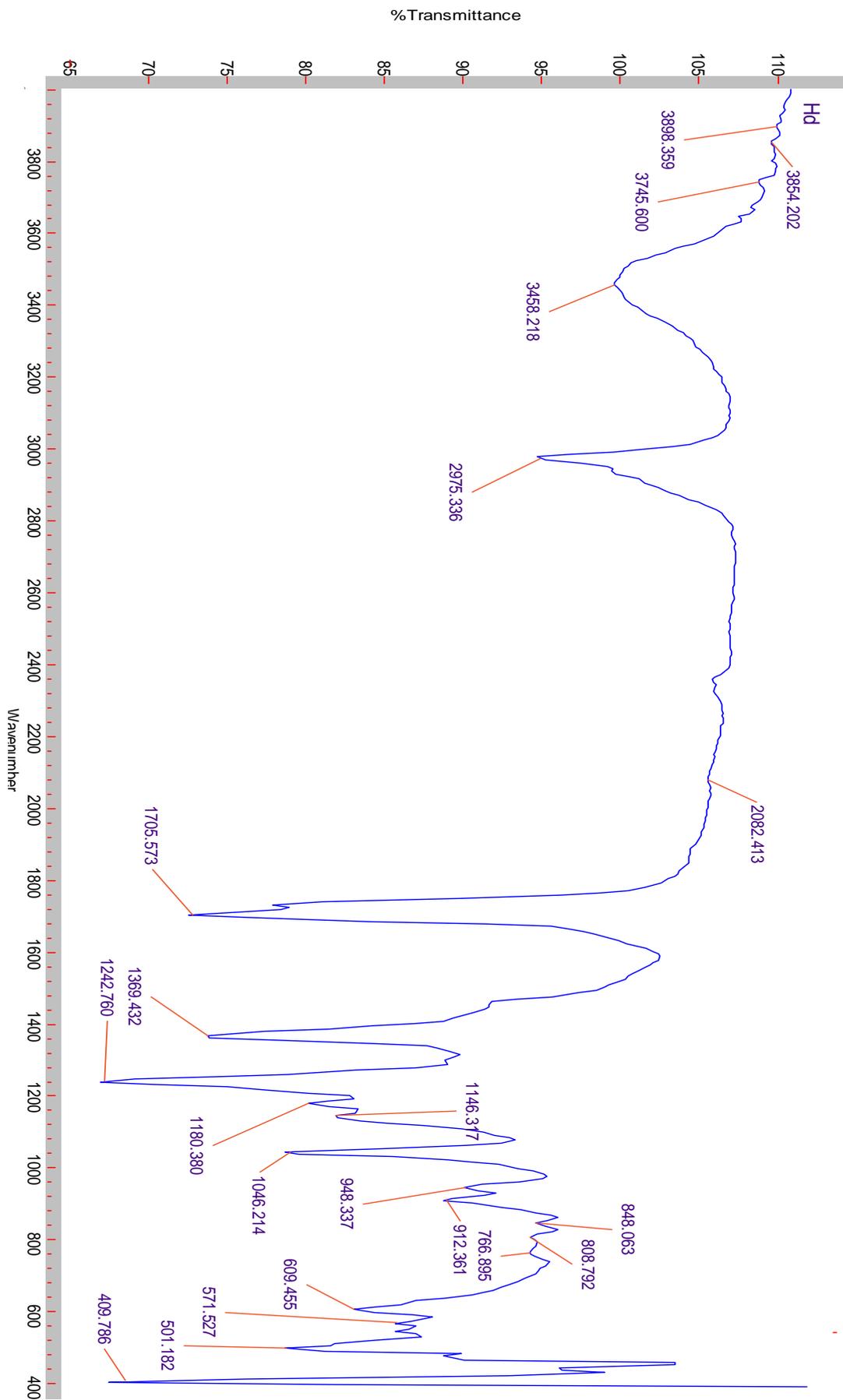
Spectre 1 : spectrogramme infrarouge de 4-nitrobenzaldéhyde (produit de départ)



**Spectre 2** : spectrogramme infrarouge de 4-hydroxy 4-methyl 2-pentanone (produit de départ)



**spectre3** : spectrogramme infrarouge du produit de réaction du 4-nitrobenzaldéhyde



**Spectre 4** : spectrogramme infrarouge de produit de réaction du 4-hydroxy 4-methyl 2-pentanone

## Résumé :

La présente étude fait partie intégrante de la nouvelle approche de la science concernant la chimie. Devant l'énormité des rejets et des déchets organiques sur l'environnement, les chercheurs chimistes se sont orientés vers la recherche de nouvelles techniques et études pour éliminer et /ou diminuer l'impact de ces résidus. Ces techniques de recherches font partie d'une nouvelle configuration de la chimie, et qui est appelée chimie verte ou chimiurgie. De ce fait, le sujet « utilisation des épluchures d'orange pour la réduction des cétones et aldéhydes en alcool », est une approche expérimentale de la chimie verte.

Elle porte sur les effets réducteurs du catalyseur naturel conçu à partir des épluchures d'orange sur les composés organiques à savoir les cétones et les aldéhydes.

- Ce catalyseur a été préparé, et testé dans des conditions de température et de milieu différentes.
- L'étude expérimentale à divers niveaux, a démontré que les épluchures d'orange présentes comme catalyseur naturel, n'ont pas eu d'effet réducteur sur les cétones et les aldéhydes. Et même testé par l'acrobate de sodium, pris comme antioxydant, la réduction n'a pas eu lieu.

