

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

**Synthèse et Caractérisation Structurale des
Hydrotalcites Appliqués à la Réaction de Knoevenagel**

Présenté par : **BOUZIANE LYDIA
MELIANI KAHINA**

Soutenu publiquement, le 20 / 09 / 2017 *devant le Jury composé de :*

M^{me} AYATI FADHILA	MCB	UMMTO	PRESIDENTE
M^{me} AIDER /AMEUR Nadia	MCB	UMMTO	ENCADREUR
M^{me} BENKHEMOU MALIKA	MAA	UMMTO	EXAMINATRICE
M^r LAYEB HATEM	MAB	UMMTO	EXAMINATEUR

Promotion 2017

REMERCIEMENTS

Ce mémoire a été effectué au département de Chimie, de la Faculté des Sciences de l'Université MOULOUD MAMMERI de Tizi-Ouzou (UMMTO) sous la direction de M^{me} AMEUR.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à notre encadreur M^{me} AMEUR. Nous la remercions pour sa grande disponibilité, son aide compétente, et son apport scientifique, nous la remercions de nous avoir encadrés.

Nous tenons à remercier particulièrement et chaleureusement M^{elle} BOUABDELLAH SALIHA, responsable du laboratoire de chimie minérale.

Nos remerciements vont plus particulièrement à M^{me} AYATI FADH qui nous a fait le grand honneur de présider le jury de soutenance.

Nous tenons à remercier également M^{me} BENKHEMOU Malika et M^r LAYEB HATEM qui nous font l'honneur de juger notre modeste travail.

Nos remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près et de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Avec l'aide d'Allah tout puissant, j'ai pu achever ce travail que je dédie à :

Ceux qui sont les êtres les plus chers, mon père et ma mère que je remercie infiniment pour tout ce qu'ils ont fait pour moi durant toutes ces années d'études et pour leur réconfort;

Mes très jolies sœurs Samia, Fahima, Samiha, Sylia, Lyza pour leur aide et leur soutien indéniable ;

Mes très chers frères Sofiane et Rabah ;

Mes neveux Ilyes et Yacine et ma nièce Nihale ;

Mon aimable sœur, mon binôme Kahina et à toute sa famille en particulier Lynda ;

Toutes mes chères amies :Nasma ,Lytissia , Nassima , Sarah, Mira, Lynda, Djegdjiga et Fahima ;

Tous ceux que j'aime que je n'ai pas cité ;

LYDLA

Avec l'aide d'Allah tout puissant, j'ai pu achever ce travail que je dédie à :

Ma mère

Aucun mot, aucune dédicace ne peut exprimer mon respect, ma considération et l'amour éternel pour les sacrifices que tu as consenti pour mon instruction et mon bien être.

A la mémoire de mon père qui nous a quitté que dieu le tout puissant l'accueille dans son vaste paradis.

Mes très jolies sœurs : Samia, Safia , Djamila et Nadia ;

Mon cher frère : Hakim et sa femme Ouarida ;

Ma jolie tante : Lynda

Mon aimable sœur, mon binôme Lydia et à toute sa famille en particulier Syla ;

Mes neveux : Yanis et le petit Massy ;

Mes nièces : Imene, Yasmine, Lynda et Ikram ;Iline

Toutes mes amies : Nassima, Nasma, Lytissia, Djddji et Fahima

Tous ceux que j'aime que je n'ai pas cité ;

KAHINA

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1	La structure des HDL	4
Figure I.2	Représentation schématique des HDL	5
Figure I.3	Représentation schématique de la méthode de co précipitation des HDL	6
Figure I.4	Exemple de la réaction de Hantzsch catalysée par Mg-Al-HT	10
Chapitre II		
Figure II.1	Les différentes étapes de préparation des solides $M^{2+}M^{3+}-CO_3$	14
Figure II.2	Lavage et filtration	14
Figure II.3	L'étuve	15
Figure II.4	Broyage	15
Figure II.5	Four de calcination	16
Figure II.6	Courbes de l'analyse thermique (TG) des solides $CoAl-CO_3$ -nc et $CoFe-CO_3$ -nc.	19
Figure II.7	Diffractogrammes de RX des solides non calcinés; A: $CoAl-CO_3$, $CoFe-CO_3$, B: $ZnAl-CO_3$ et $ZnFe-CO_3$, * phase hydrotalcite.	21
Figure II.8	Diffractogrammes de RX des solides calcinés; A: $CoAl$, $CoFe$; B: $ZnAl$ et $ZnFe$, * phase hydrotalcite, $^+ CoO$ et $^{\wedge} ZnO$.	23
Figure II.9	Spectres Infra-rouge des échantillons non calcinés; (A): la série $CoAl$, $CoFe$ et (B): la série $ZnAl$, $ZnFe$.	24
Figure II.10	Spectres Infra-rouge des échantillons calcinés; (A): la série $CoAl$, $CoFe$ et (B): la série $ZnAl$, $ZnFe$	26
Chapitre III		
Figure III.1	Dispositif expérimental utilisé pour réaliser la réaction de Knoevenagel	30
Figure III.2	Conversion du benzaldéhyde dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 1.	31
Figure III.3	Conversion du benzaldéhyde dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 2	32
Figure III.4	Des intermédiaires des dihydropyridines (Benzylinden-acétoacétate d'alkyle (3)).	33
Figure III.5	Spectres Infra-rouge des intermédiaires des dihydropyridines.	34

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre II		
Tableau II.1	Nomenclature des échantillons	16
Tableau II.2	Analyse chimique et formules chimiques des hydrotalcites.	17
Tableau II.3	Résultats de l'analyse thermiques (TG) des deux solides.	18
Tableau II.4	Caractéristiques texturales des échantillons calcinés et non calcinés	19
Tableau II.5	Paramètres de maille « a » et « c » des solides synthétisés	22
Tableau II.6	Tableau récapitulatif des bandes caractéristiques des matériaux type hydrotalcite avant et après leur calcination	25
Chapitre III		
Tableau III.1	Conversions de benzaldehyde, la surface spécifique des catalyseurs et la taille des particules de Co^0 et Zn^0 des ctalyseurs.	33

Abréviation

DHP: Dihydropyridines.

DRX: Diffraction des rayons X.

HDL: Hydroxydes double lamellaires.

HDL_C: Hydrotalcites calcinés.

HDL_S: Hydrotalcites synthétisé.

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.

MEB: Microscopie électronique à balayage.

BET : Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

ATG : Analyse thermogravimétrique

CPG : Analyse chromatographie en phase gazeuse



SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale	01
-----------------------------	----

Chapitre I : Etude bibliographique

Partie 1 : Les hydrotalcites

Introduction	3
I.1.structure.....	4
I.1.1. Description	4
I.1.2. Composition chimique des HDL	5
I.1.3. Méthode de synthèses	6
1. Co précipitation.....	7
2. Réaction d'échange anionique	7
I.1.4.Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires.....	7
Calcination - Reconstruction	7
I.1.5 Domaines d'applications des hydrotalcites	7
a. Environnement.....	8
b. La catalyse de réactions chimiques.....	8
d. Médecine.....	8
e. Electrochimie	8

Partie 2 : La réaction de Knoevenagel

Introduction.....	9
I.2. La réaction de Knoevenagel	9
I.2.1. La Réactions de Knoevenagel sans solvant	9
I.2.2. Aspect catalytique de la réaction de Knoevenagel utilisée en biotechnologie	10
I.2.3. Les dérivés dihydropyridines	10
I.2.4. Intérêt Biologique des dihydropyridines.....	11
Références bibliographiques.....	12

Chapitre II : Préparation et caractérisation des hydrotalcites

Introduction.....	13
II.1. Préparation des catalyseurs.....	13
II.2. Description de la méthode de synthèse.....	13
a. Lavage et filtration	14
b. Séchage	15
c. Broyage.....	15
d. Calcination.....	15
e. Nomenclature.....	16
II.3. Caractérisation des solides	16
1. Analyse chimique	17
2. Analyses thermiques (ATG).....	17

3. Etude texturale de la surface spécifique.....	19
4. Diffraction de Rayons X.....	20
a. Echantillons non calcinés.....	20
b. Echantillons calcinés.....	22
II.7. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	23
a. Echantillons non calcinés.....	24
b. Echantillons calcinés.....	25
Références bibliographiques.....	27

Chapitre III : Réactivité catalytique

Introduction.....	28
III.1. Application catalytique à la réaction de Knoevenagel.....	28
III.2. Protocole expérimental.....	29
III. 3. Résultats et discussion	29
1. Etude de la réaction en présence des solides de la série 1	30
2. Etude de la réaction en présence des solides de la série 2	31
Références bibliographiques.....	34
Conclusion générale	35
Annexes.....	37



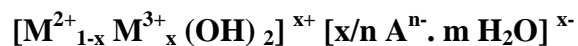
INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La catalyse est un des grands enjeux de la chimie verte qui figure même parmi ses douze grands principes. Les réactions catalytiques sont des réactions réalisées en présence d'un catalyseur. Cet élément solide ou liquide augmente la vitesse de la réaction en abaissant la barrière énergétique, autrement dit le seuil d'énergie nécessaire pour permettre à la réaction de se produire. Le catalyseur permet donc d'économiser de l'énergie et de réduire le temps de réaction. Il n'est pas détruit lors de cette dernière et peut être, dans certains cas, récupéré et réutilisé. Enfin, il a la propriété d'être sélectif, la présence d'un catalyseur favorise la formation du produit recherché.

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, les métaux de transition sous diverses formes et différents états d'oxydation ont une place particulière. Celle-ci s'explique par leur grande réactivité due essentiellement à leurs orbitales d partiellement occupées, leur activité catalytique dans de nombreuses réactions et leur coût bien inférieur à celui, par exemple, des métaux nobles. Les catalyseurs à base de métaux de transition comme les hydrotalcites (HT), interviennent ainsi dans de nombreux secteurs économiquement très importants comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agrochimie, la pharmaco-chimie, l'environnement...

Les hydrotalcites (HT) sont des composés argileux appartenant au groupe des hydroxydes doubles lamellaires (HDL), qui s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, dans laquelle des cations magnésium divalents sont remplacés par des cations aluminium trivalents. La structure est basée sur un empilement de feuillets de composition $M(OH)_2$ analogues à ceux de la brucite $Mg(OH)_2$ dont la formule générale est:



Le nombre de réactions étudiées en présence d'un oxyde comme catalyseur augmente continuellement et implique des réactions comme la conversion du gaz de synthèse, la synthèse des acétals, la transformation de la biomasse, les réactions d'acylation, la réaction de Knoevenagel et Henry ou la condensation de Claisen-Schmidt. Ces réactions sont utilisées dans les préparations pharmaceutiques et produits cosmétiques.

Dans le présent mémoire, nous nous sommes particulièrement intéressés d'une part, aux différentes méthodes de préparation des HDL « hydroxydes doubles lamellaires » et la caractérisation de ces matériaux par différentes techniques d'analyses et d'autre part à l'étude

des réactions catalytiques telles que la réaction de Knoevenagel de la condensation des benzaldéhydes avec l'acétoacétate d'éthyle sans solvant qui permet d'obtenir les intermédiaires des dérivés dihydropyridines.

Le manuscrit sera organisé en trois chapitres:

Le premier chapitre sera consacré à la présentation de quelques rappels bibliographiques portant sur les hydrotalcites (HDL) et la réaction de Knoevenagel.

Le second chapitre comporte la préparation des hydrotalcites par la méthode de coprécipitation des métaux de transitions suivi des résultats de leurs caractérisations par différentes techniques physico-chimiques.

Le troisième chapitre est réservé plutôt à la présentation et la discussion des résultats de la réactivité des hydrotalcites vis-à-vis de la réaction de Knoevenagel.

Une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

A horizontal red banner with a thin black border and decorative scroll-like ends at both the top and bottom. The text is centered within the banner.

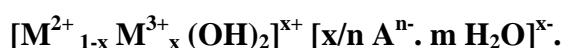
CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Les matériaux hydrotalcites (ou hydroxydes doubles lamellaires, HDL) appartiennent à une large classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique avec une forte capacité à l'insertion d'anions, ils ont été découverts en Suède autour de 1842. En 1915, E. Manasse (professeur de minéralogie à l'Université de Florence) proposa la première formule pour le composé hydrotalcite naturel. Cette formule $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ est la première à mettre clairement en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure. Ce n'est qu'au début des années 70 que les premières applications dans des domaines tels que la catalyse ou l'échange d'ions ont été proposées pour les composés hydrotalcites. En 1971, Miyata et coll. [1] publièrent les premiers travaux sur les hydrotalcites utilisées comme catalyseurs basiques. En 1975, Bröcker et Kaempfer [2], puis Miyata [3] en 1977, utilisèrent ces composés comme catalyseurs d'hydrogénation.

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) sont des matériaux inorganiques bidimensionnels également dénommés composés de type hydrotalcite ou encore argiles anioniques. Ces composés lamellaires sont caractérisés par une structure bidimensionnelle formée par un empilement de feuillets de type brucitique dans lesquels une partie des cations métalliques divalents est remplacée par des cations trivalents. La charge positive ainsi générée est contre balancée par la présence d'anions hydratés dans le domaine interlamellaire. Ils sont représentés par la formule générale :



Dans la suite de ce document, nous utiliserons la notation simplifiée $M^{II}M^{III}-A$. Dans chaque feuillet, la cohésion des atomes est assurée par des liaisons relativement fortes de type iono-covalentes alors que les interactions entre les plans des feuillets sont plus faibles, de type Van der Waals ou liaisons hydrogène. Aussi, les anions interlamellaires peuvent être facilement échangeables, conférant alors aux matrices HDL des propriétés d'échangeurs anioniques intéressantes pour de nombreuses applications.

Il est possible de faire varier les propriétés physico-chimiques de ces matériaux. En effet, les multiples combinaisons entre les métaux constitutifs des feuillets et les espèces interlamellaires, permettent une large versatilité de composition et d'envisager de nombreuses applications dans des domaines variés. Les argiles anioniques ou HDL existent à l'état naturel mais sont beaucoup plus rares que les argiles cationiques.

Dans ce chapitre, nous proposons les principaux modes de synthèse de cette famille de matériaux en se focalisant plus particulièrement sur les résultats les plus récents.

I. 1. Structure

I.1.1. Description

Les HDL sont une catégorie importante de composés lamellaires. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets. Une étude de la structure de ces matériaux semble donc indispensable pour connaître l'organisation des cations au sein du feuillet ainsi que celle des anions dans l'espace interlamellaire, la structure des HDL dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$, elle est basée sur des unités octaédrique $M(OH)_6$ qui partagent des arêtes pour construire des couches de brucite $M(OH)_2$.

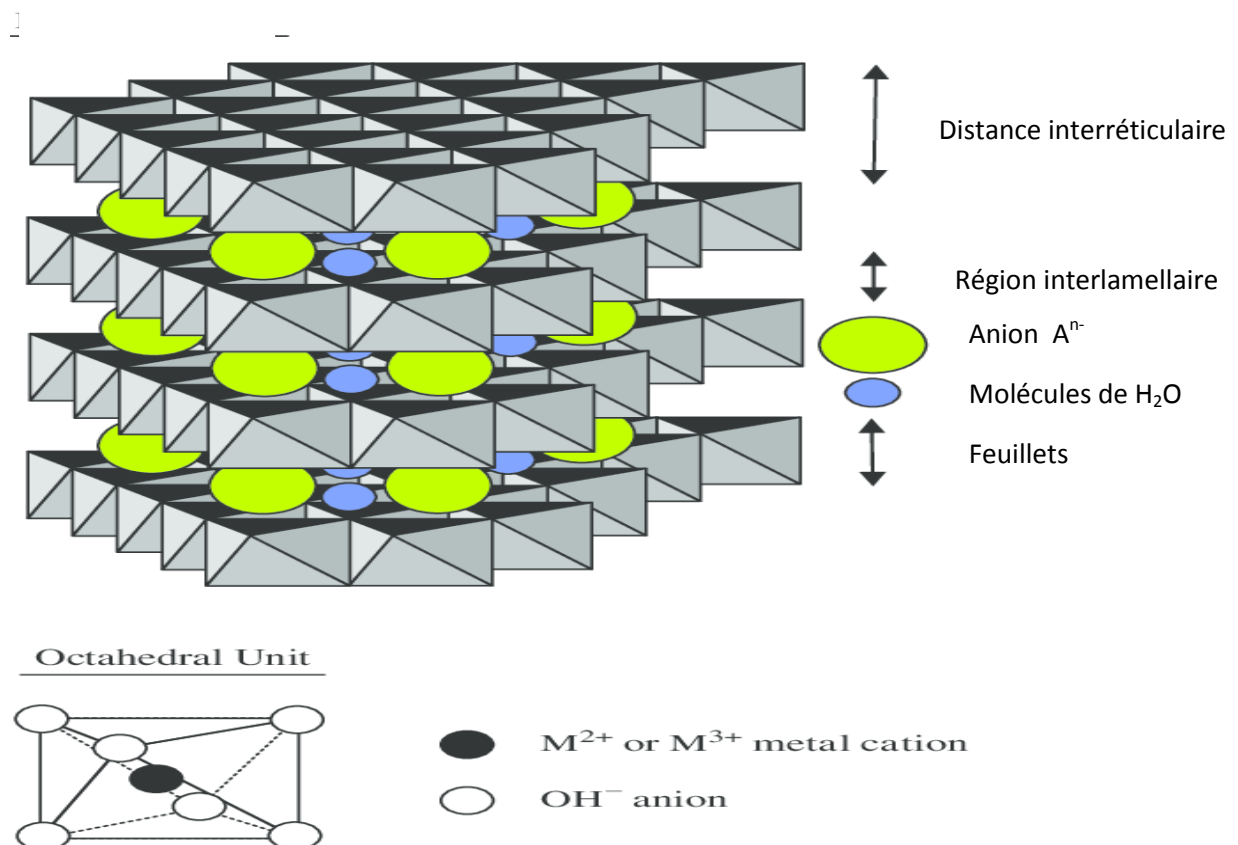


Figure I.1 : La structure des HDL.

Ces unités d'octaèdre contiennent des cations métalliques divalents disposés dans un plan médian et de groupement OH^- disposés de façon coplanaire de part et d'autre. Ces derniers constituent les sommets d'octaèdres dont le centre est occupé par le cation M^{II} . L'assemblage

de ces octaèdres par leurs arêtes conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale. Les feuillets hydroxylés des HDL présentent la même structure que ceux de la brucite mais une partie des cations divalents est remplacé par des cations trivalents, les couches principales sont chargées par conséquent positivement, et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent $y = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$. La structure entière est constituée par l'empilement de telles couches, et la charge est contre balancée par l'intercalation des espèces anioniques et molécules d'eau comme le montre la figure I.1.

I.1.2. Composition chimique des HDL

De nombreux travaux décrivent la formation d'HDL avec diverses combinaisons M^{II}/M^{III} ainsi que l'obtention de phases avec des associations ternaires et quaternaires impliquant plusieurs cations M^{II} et/ou M^{III} .

M^{II} = Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ca, Cd, etc...

M^{III} = Al, Co, Fe, Mn, Cr, Ga, In, etc....

Les phases HDL pures peuvent se former dans la gamme stœchiométrique $0,20 < x < 0,40$, correspondant à un rapport M^{II}/M^{III} compris entre 2 et 4. Pour des valeurs de $x > 0,33$, la présence de liaisons $M^{III}-O-M^{III}$ est inévitable, ce qui est énergétiquement défavorable en raison de la forte répulsion entre les cations trivalents adjacents. Soulignons que pour certaines compositions, seules des phases avec une valeur fixe de $x = 0,33$ existent, indépendamment du rapport M^{II}/M^{III} dans la solution de précurseur

- x est le taux de métal trivalent.

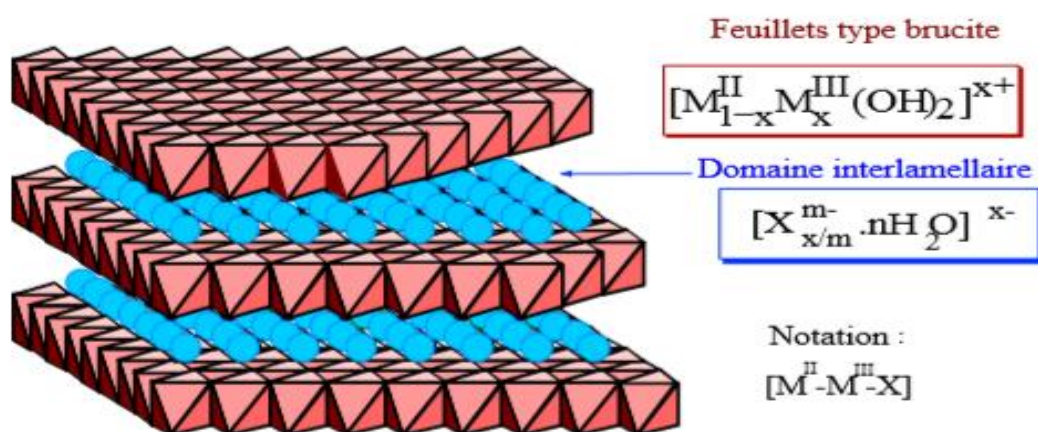


Figure I.2. Représentation schématique des HDL.

Les HDL présentent une densité de charge élevée des couches principales (Figure I.2). Par exemple, $x = 1/3$ correspond à une charge élémentaire pour 25Å^2 dans les domaines

interlamellaires. Une phase HDL est principalement décrite par sa formule chimique, l'espacement des couches et la séquence d'empilement. La formule générale est donnée dans la Figure I.2 est souvent abrégée : $[M^{II}-M^{III}-X]$.

I.1.3. Méthodes de synthèses

À la différence des argiles cationiques, les HDL sont aisément préparés en laboratoire par la chimie douce [5]. Les premières synthèses d'HDL ont commencé dans les années 1930 avec les travaux de Feitknecht [6], qui a précipité une solution aqueuse diluée de sels métalliques avec une base. Gastuche (1967) [7] poursuit en utilisant des solutions plus concentrées et en éliminant les électrolytes résiduels par dialyse.

Puis d'autres chercheurs ont examiné les méthodes de synthèse de ces matériaux. On peut citer par exemple Brindley et coll., Taylor et coll. et en particulier Miyata (1975) qui a amélioré l'homogénéité des produits en effectuant la coprécipitation à pH constant.

Depuis, de nombreux travaux ont porté sur le développement et l'étude de différentes méthodes afin d'élaborer et de modifier des phases HDL. Les principales sont représentées schématiquement sur la figure I.3.

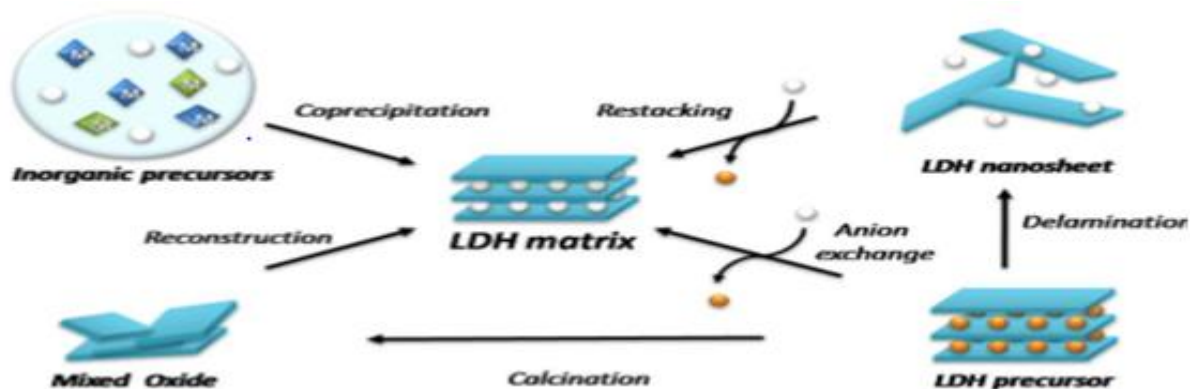


Figure I.3. Représentation schématique des principales méthodes d'élaboration et de modification des phases HDL.

1. Co précipitation

C'est la méthode sans doute la plus usuellement utilisée pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires. Elle s'est répandue après les développements apportés par Gastuche et al (1967) [7] et Miyata (1975). Elle est basée sur l'addition lente d'une solution des sels des métaux divalents et trivalents en proportions adéquates dans un réacteur contenant initialement de l'eau. Une solution alcaline, ajoutée dans le réacteur de façon à

maintenir le pH à une valeur sélectionnée, conduit à la coprécipitation des sels métalliques. Le pH de coprécipitation est optimisé pour chaque système afin d'obtenir une coprécipitation quantitative des cations métalliques et le matériau le mieux cristallisé possible. Une addition lente des réactifs est souvent favorable à l'obtention de phases plus organisées. Le solide formé est maintenu en suspension par agitation mécanique tout au long de la réaction. Afin d'éviter l'intercalation des carbonates, la synthèse est réalisée sous atmosphère exempte de CO₂.

2. Réaction d'échange anionique

Cette méthode utilise des réactions d'échanges d'anions en partant d'un précurseur HDL intercalé par un anion ayant peu d'affinités avec les feuillets (nitrate, chlorure, ...) que l'on met en contact avec une solution contenant l'anion que l'on souhaite intercaler.

I.1.4. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires

Calcination - Reconstruction

En général, après calcination à une température de l'ordre de 450°C et formation d'oxydes mixtes, il a été démontré que les hydroxydes doubles lamellaires ont la propriété de pouvoir se régénérer par une simple remise en solution aqueuse. On parle alors, de " l'effet mémoire" des hydroxydes doubles lamellaires. Pour cela, il faut que l'espèce anionique présentée initialement dans le domaine interlamellaire soit volatile et se décompose totalement sans former de composition stable avec les métaux présents. La phase hydroxyde double lamellaire précurseur le plus adapté est la phase contenant des anions carbonates, mais on peut aussi envisager la reconstruction partant de phases intercalées par des anions nitrates, ou des anions organiques. La reconstruction se fait en présence de l'anion que l'on désire intercaler. Cette reconstruction s'effectue à température ambiante; elle peut également avoir lieu par simple exposition à l'air, ceci par adsorption du CO₂ et de l'humidité ambiante [8].

I.1.5. Domaines d'applications des hydrotalcites

Les composés de type hydrotalcite suscitent un intérêt grandissant aussi bien dans l'industrie que dans le milieu médical et sont l'objet de nombreux brevets.

Les domaines d'application sont extrêmement variés et mettent principalement à profit les propriétés liées à leur structure lamellaire, leur important potentiel d'échange anionique ou bien encore leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique.

a. Environnement

Les propriétés d'échange des HDL permettent en effet de piéger des molécules présentes dans l'environnement comme les pesticides tels que le glyphosate ou d'autres herbicides.

b. Catalyse

L'utilisation de composés HDL a été proposée dans des domaines très divers comme les réactions de chimie organique, la production de biocarburant, la production d'hydrogène ou encore la synthèse de nanotubes de carbone.

c. Médecine

Dans le domaine biomédical, les HDL ont été proposés comme vecteurs de médicaments pour le traitement de maladies cardiovasculaires, des molécules comme le Voltaren® ou enfin des portions de gènes, par exemple.

d. Electrochimie

En modulant leur composition chimique et leur morphologie, il est possible de faire apparaître des propriétés électrochimiques intéressantes laissant envisager leur utilisation en tant que matériau ou précurseur de matériau d'électrode.

Introduction

En 1991, l'agence américaine pour la protection de l'environnement «U.S. Environmental Protection Agency » la première initiative de recherche en chimie verte en proposant la définition suivante : » la chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses ». Cette définition a été développée en douze principes par les chimistes américaines Anastas et Warner en 1998 [9].

I.2. La réaction de Knoevenagel

La condensation de Knoevenagel [10] est l'une des réactions de formation de liaison C = C les plus utiles dans la synthèse organique [11]. Les produits α , β -insaturés obtenus ont été largement utilisés comme intermédiaires dans la synthèse de médicaments thérapeutiques [12], de produits naturels [13], de polymères fonctionnels, de produits chimiques finis, d'herbicides et d'insecticides. Elle est généralement réalisée dans des solvants organiques et catalysé par des bases organiques telles que la pipéridine ou la pyridine [14, 15]. Beaucoup de ces conditions sont associées à des inconvénients tels que les solvants dangereux et cancérigènes et la non récupération des catalyseurs, ce qui limite l'utilisation de ces réactions dans les procédés industriels.

Dans le cadre de ce mémoire, nous rapportons l'évaluation des performances catalytiques des catalyseurs basiques hétérogènes tels que les hydrotalcites Co /M, Zn/M ou M=Al, Fe favorisant la synthèse des dihydropyridines avec la réaction de Knoevenagel à partir de la condensation du benzaldéhyde et l'acétoacétate d'éthyle.

I.2.1. Réactions de Knoevenagel sans solvant

Comme mentionné précédemment, la réduction ou l'élimination des solvants organiques volatils lors des processus de synthèse organique, est l'une des approches essentielles dans le domaine de la chimie verte.

Les réactions organiques sans solvants utilisées dans les synthèses sont plus simples et consomment moins d'énergie, ce qui réduit ou élimine les déchets des solvants, les dangers et la toxicité.

I.2.2. Aspect catalytique de la réaction de Knoevenagel utilisée en biotechnologie

Historiquement, les micro-organismes ont été d'une grande importance sociale et économique. Dans l'industrie pharmaceutique, les entreprises utilisent la biotechnologie pour développer 901 médicaments et vaccins ciblant plus de 100 maladies.

En 2010, 26 nouveaux traitements ont été approuvés et cinq de ces traitements sont basés sur la biotechnologie. Les hydrotalcites solides, pour leur nature basique, ont été utilisés pour la première fois dans la synthèse des dihydropyridines [16]. Ces matériaux se sont ainsi révélés très efficaces dans les réactions de condensation avec un rendement élevé. Il a été ainsi démontré que les hydrotalcites $MgAl_2$ -HT présentaient des performances catalytiques très intéressantes, utilisés avec l'acétate d'ammonium ($NH_4OC_2H_5$) comme source d'ammoniaque dissous dans l'acétonitrile à température ambiante (figure I.4).

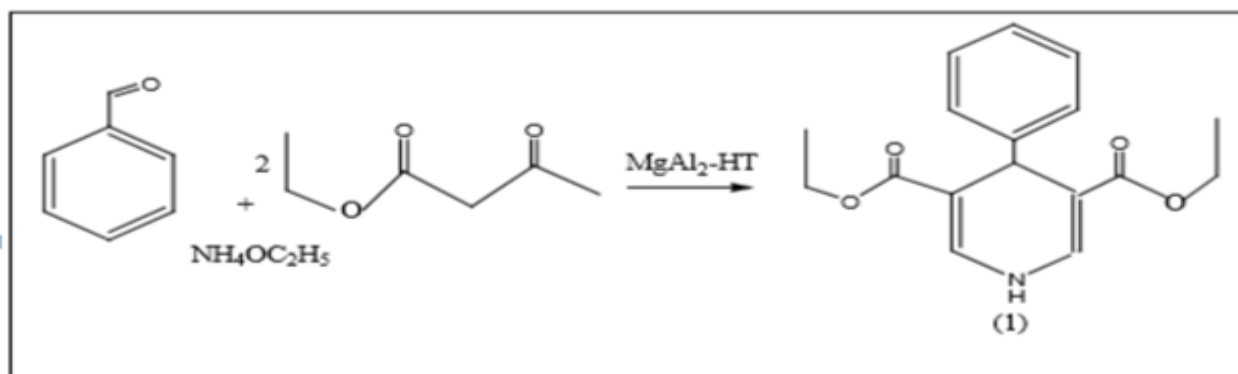


Figure I.4 : Exemple de la réaction de Hantzsch catalysée par Mg-Al-Ht.

I.2.3. Les dérivés dihydropyridines

La dihydropyridine (DHP) est un motif structural appartenant aux hétérocycles à six chaînons dont l'atome d'azote occupe l'un de ses sommets. C'est une substance synthétique qui a trouvé des applications dans divers domaines notamment en biologie et en médecine. Après la synthèse de A. Hantzsch, les études pharmacologiques ont montré que les dihydropyridines et ses dérivés possèdent le pouvoir de contrôler l'influx du calcium au cellules, ce qui a mené à les utiliser dans le traitement de l'hypertension artérielle et les angines de poitrine.

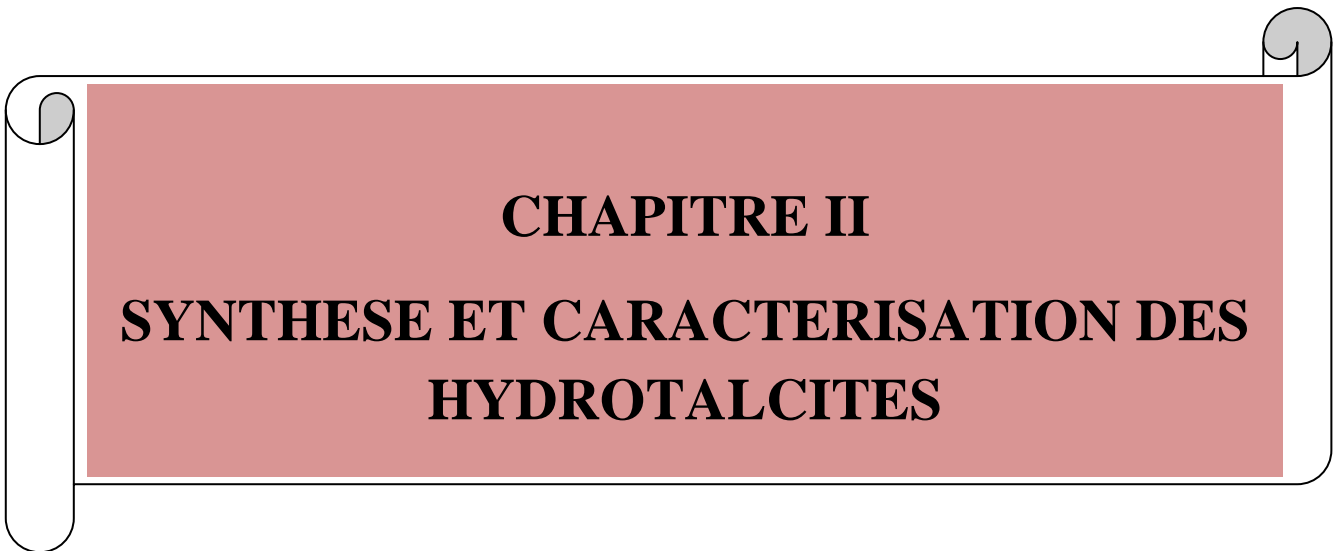
Récemment, d'autres activités pharmacologiques des dihydropyridines (DHP) ont été prouvées, et sont utilisées comme des agent antiamnésiques, anti-convulsants, antidiabétiques, anti-inflammatoires, ..., etc [17]. En plus de leur importance biologique, ils sont considérés comme des partenaires clés en synthèse organique, on les retrouve aussi comme intermédiaires dans plusieurs réactions d'oxydation, de réduction, condensation et d'alkylation.....etc.

I.2.4. Intérêt Biologique des dihydropyridines

Les dérivés du noyau 1,4-dihydropyridine méritent une attention spéciale, non seulement pour leurs propriétés chimiques, mais particulièrement pour leur importance pharmacologique croissante. La Diludine, le Foridone, le Cérébrocrast et la Glutapirone sont des substances représentatives de l'utilisation des dérivés du 1,4-dihydro-2,6diméthylpyridine-3,5-dicarboxylate de diéthyle dans le domaine médical.

Références bibliographiques

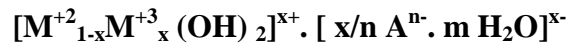
- [1] S. Miyata, T. Kumura, H. Hattori and K. Tanabe, *Nippon Kagaku Zasshi*, 92 (1971) 514.
- [2] F.J. Bröcker and K. Kaempfer, *Chemie Ing. Techn.*, 47 (1975) 513.
- [3] S. Miyata, *Kagaku Gijutsushi Mol.*, 15 (10) (1977) 32 and 15(3) (1977) 31
- [4] YOU.Y.W., Zhao. *Coll.Surf.A21* ,(2002),p:217-226.
- [5] G. R. Williams and D. O'Hare. *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 3065–3074
- [6] W. Feitknecht, G. Fischer, *G. Helv. Helv. Chim. Acta*, 18 (1935) 40.
- [7] G. Brown, M. C Van Oosterwyck-Gastuche. *Clay Minerals*, 7 (1967) 193–201.
- [8] T.Hibino, Y.Yamashita, K. Kosuge, A.Tsunashima, *Clays Clay Miner.* 43(4) (1995).
- [9] P. T Anastas, , J.C Warner. *Green Chem: Theory and Practice*, Oxford University Press., (2000) 19.
- [10] Freeman, F. *Chem. Rev.* 1980, 80, 329-350.
- [11] Réactions de Tietze, L.F. *Chem. Rev.* 1996, 96, 115-136.
- [12] Kraus, G.A.; Krolski, M.E. *J. Org. Chem.* 1986, 51, 3347-3350.
- [13] Tietze, L.F.; Rackelmann, N. *Pure Appl. Chem.* 2004, 76, 1967-1983. 5
- [14] E. Knoevenagel, *27* (1894) 345.
- [15] J. de D. Lopez-Gonzalez, A.J. Lopez Peinado, R.M. Martin-Aranda, M.L. RojasCervantes. *Carbon*, 31 (1993) 1231.
- [16] A. Churchil, S. Antonyraj, Kannan. *App. Catal.*, 338 (2008) 121.
- [17] A. Klegeris, E. Liutkevicius, G. Mikalauskiene, G. Duburs, P. L. Mc.Geer, V. Klusa, *Eur. J. Pharmacol*, 441 (2002) 203.



CHAPITRE II
SYNTHESE ET CARACTERISATION DES
HYDROTALCITES

Introduction

Les hydrotalcites sont des argiles anioniques de formule générale:



Les performances des hydrotalcites sont fortement liées aux conditions opératoires de synthèse, dont la température, la vitesse d'addition des réactifs, la concentration des solutions, la nature des anions intercalés, le pH des solutions et le rapport molaire (M^{2+}/M^{3+}).

Dans ce chapitre nous détaillerons, la mise au point du protocole choisi pour la synthèse de nos séries des phases HDLs.

- La première partie: nous décrirons le protocole de synthèse de nos matériaux catalytiques.
 - 1^{ère} série : CoAl-CO₃ et CoFe-CO₃,
 - 2^{ème} serie : ZnAl-CO₃ et ZnFe-CO₃,
- ✓ Dans la seconde partie, nous exposerons les résultats de caractérisations obtenues par les différentes techniques physico-chimiques d'analyse.

II. Préparation des catalyseurs

II.1. Description de la méthode de synthèse

Dans le présent travail, les systèmes catalytiques ont été préparés par la méthode de coprécipitation. Cette méthode consiste à précipiter simultanément, et à un pH basique, au moins deux éléments au sein d'une solution généralement aqueuse.

Le principe consiste à réaliser un mélange de la solution (A) de sels des cations M(II) et M(III) avec la solution (B) de bicarbonate de sodium. Cette méthode de préparation consiste à additionner lentement la solution A, goutte à goutte, à la solution alcaline B, de façon à maintenir le pH à une valeur basique constante (pH = 11). L'ensemble est maintenu sous une agitation vigoureuse, jusqu'à l'obtention d'un précipité sous forme de gel, ce dernier est maintenu sous reflux pendant 15h à 60°C (Figure II.1).



Figure II. 1: Les différentes étapes de préparation des solides $M^{2+}M^{3+}-CO_3$.

a. Lavage et filtration

Le gel obtenu est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau bi-distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre (pH~7), afin d'éliminer les impuretés notamment les ions nitrates et les ions de sodium.



Figure II.2 : Lavage et filtration.

b. Séchage

Le séchage des différentes préparations se fait pendant une nuit, dans une étuve maintenue à une température de $100^{\circ}C$ (Figure II.3).



Figure II.3 : L'étuve.

c. Broyage



Figure II.4 : Broyage

d. Calcination

Etant donné que les phases hydrotalcites sont des composés isomorphes, pour qu'ils soient actifs et utilisés comme des systèmes catalytiques pour certaines réactions, elles nécessitent un traitement thermique. Chaque échantillon est calciné à 450°C sous air, pendant 6h selon une vitesse de chauffe de 4°C/min (Figure II.5).



Figure II.5 : Four de calcination.

e. Nomenclature

Le tableau II.1 présente la nomenclature retenue pour chaque échantillon. Les cations bi-métallique divalents M(II) (où $M(II) = Co^{2+}$ et Zn^{2+}) et les cations tri-métallique trivalents M(III) (ou $M(III) = Al^{3+}$, Fe^{3+}).

Tableau II.1 : Nomenclature des échantillons

Echantillons	Non-calcinés	Calcinés
CoAl	CoAl-CO ₃ .nc	CoAl-c
CoFe	CoFe-CO ₃ .nc	CoFe-c
ZnAl	ZnAl-CO ₃ .nc	ZnAl-c
ZnFe	ZnFe-CO ₃ .nc	ZnFe-c

II.2 Caractérisation des solides

Nous avons examiné par différentes méthodes physico-chimiques nos échantillons non calcinés et calcinés. Différentes techniques d'analyses ont été utilisées: la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse chimique élémentaire par absorption atomique, la mesure des surfaces spécifiques (BET) la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) et l'analyse thermique (ATG).

1. Analyse chimique

L'analyse chimique des échantillons non calcinés a été réalisée par l'absorption atomique. La mise en solution de ces solides est effectuée grâce à une attaque par l'acide nitrique HNO_3 jusqu'à dissolution totale. Cette méthode d'analyse nous a permis d'avoir la teneur de chaque élément constitutif du solide, d'aboutir à sa formulation chimique. Le tableau II.2 regroupe les résultats de l'analyse chimique.

Tableau II.2 : Analyse chimique et formules chimiques des hydrotalcites.

Echantillons	$x = \frac{nM^{3+}}{n(M^{2+} + M^{3+})}$	Rapport molaire $R = \frac{nM^{2+}}{nM^{3+}}$	Formules chimiques
CoAl- CO_3	0,321	1,97	$\text{Co}_{0,66}\text{Al}_{0,26}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,159}$
CoFe- CO_3	0,323	2,27	$\text{Co}_{0,67}\text{Fe}_{0,27}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,160}$
ZnAl- CO_3	0,301	2,05	$\text{Zn}_{0,64}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,163}$
ZnFe- CO_3	0,302	2,17	$\text{Zn}_{0,64}\text{Fe}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,162}$

Les résultats de l'analyse élémentaire par absorption atomique montrent que les rapports molaires M^{2+} / Al^{3+} des matériaux sont en bon accord avec les valeurs calculées et fixées auparavant, compte tenu des concentrations initiales en sels. Dans le cas du $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, le rapport molaire réel varie entre 2,17 et 2,27 respectivement. Ces valeurs sont attribuées à une incorporation incomplète des cations de Fe à l'intérieur des couches de type brucite. Néanmoins, il convient de noter que cette perte de masse en métal de Fe pendant l'étape de précipitation, n'influe pas sur les couches de la structure d'hydrotalcite. Le choix du rapport x est basé sur plusieurs études [1- 3]. Ils ont indiqué que pour l'obtention d'une bonne cristallinité de la structure et de la phase pure de l'hydrotalcite, le rapport molaire exprimé par $x = n M^{3+}/n (M^{3+} + M^{2+})$ devrait être dans la gamme $0,22 \leq x \leq 0,33$.

De plus, nous constatons que la formule obtenue pour tous nos échantillons est similaire à celle de l'hydrotalcites en général.

2. Analyses thermiques (ATG)

L'ATG est l'analyse thermogravimétrique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette analyse permet aussi de suivre les différentes transformations physiques ou chimiques du précurseur au cours d'un cycle thermique. Dans le cas des nos échantillons, elle nous permettra aussi de déterminer la

température de décomposition des hydrotalcites ainsi les oxydes issus des phases hydrotalcites mise en évidence par les autres analyses (DRX et FTIR).

D'une manière générale, l'évolution thermique des phases de type hydrotalcite met en jeu trois événements principaux [4, 5]:

- Déshydratation (départ de l'eau physisorbée et l'eau en inter-feuillet en interaction avec les anions).
- Déshydroxylation des feuillets.
- Départ de l'anion inter-lamellaire.

La figure II.6 présente les pertes de masse des échantillons en fonction de la température.

Les données de TG enregistrées dans l'intervalle de température 25°C-1000°C, avec une vitesse de 10°C/min, permettent de suivre l'évolution de la structure en fonction de la température et de déterminer la quantité d'eau structurale de chaque catalyseur de type hydrotalcite. D'après les courbes TG, trois pics sont observés. Chaque pic correspond à une perte de masse.

- La première perte de masse correspond au départ de molécule l'eau physisorbée (l'eau d'humidité) sur la surface externe des cristallites et à la perte d'eau inter-lamellaire sans perte de la structure [6, 7].

-Une seconde perte de masse entre 145-250°C est due à la déshydroxylation et à l'élimination des nitrates[7].

- La dernière perte de masse est caractéristique du départ des carbonates sous forme CO₂.

Le plateau bien défini au-dessus de 590°C pour CoFe-CO₃ et 680°C pour CoAl-CO₃.

Les valeurs TG des deux échantillons analysés sont présentées dans le tableau II.3.

Tableau II.3: Résultats de l'analyse thermiques (TG) des deux solides.

Echantillons	Première perte de masse (%)	Température (°C)	Deuxième perte de masse (%)	Température (°C)	Troisième perte de masse (%)	Température (°C)
CoAl-CO ₃	7	>145	9	145-250	24	250-590
CoFe-CO ₃	6	>145	17	145-240	59	240-590

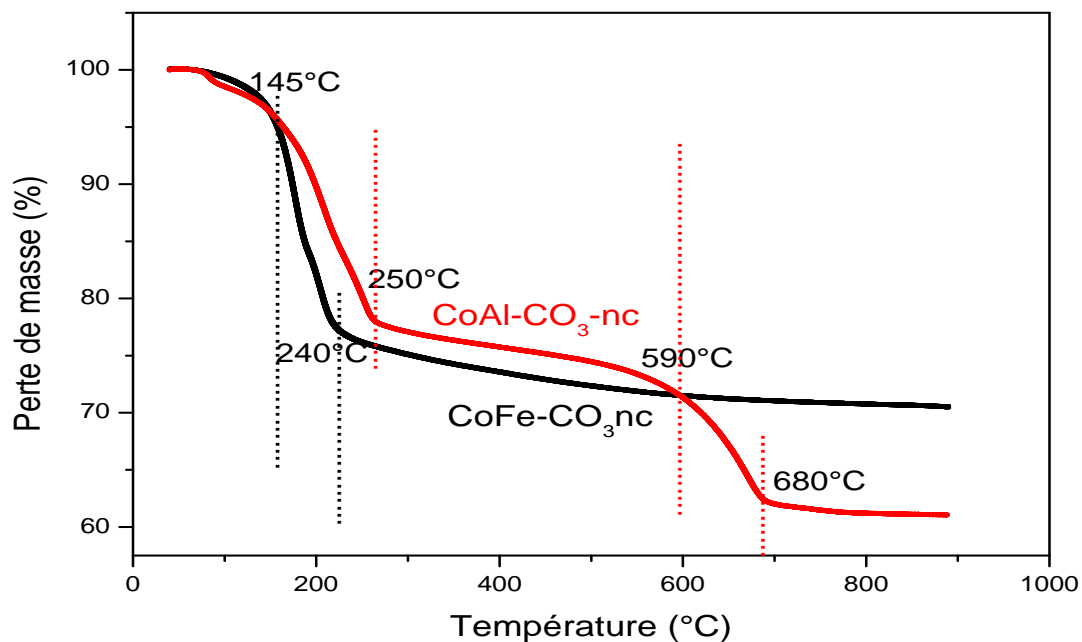


Figure II.6 : Courbes de l'analyse thermique (TG) des solides $\text{CoAl-CO}_3\text{-nc}$ et $\text{CoFe-CO}_3\text{-nc}$.

3. Etude texturale de la surface spécifique

Les surfaces spécifiques des solides étudiés ont été obtenues par la méthode dite B.E.T dont l'application est recommandée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [8, 9].

Le tableau II.4 regroupe les valeurs des surfaces spécifiques des échantillons non calcinés et calcinés, les volumes et diamètres des pores de ces derniers.

Tableau II.4 : Caractéristiques texturales des échantillons calcinés et non calcinés.

Echantillons	Avant calcination		Après calcination		
	S_{BET} (m^2/g)	Volume Poreux (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)	Volume Poreux (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
CoAl-CO_3	72,11	0,34	97,45	0,35	10-12
CoFe-CO_3	39,60	0,17	68,84	0,19	5-7
ZnAl-CO_3	23,82	0,21	59,20	0,16	5-7
ZnFe-CO_3	42,55	0,10	38,72	0,11	4-6

Les résultats regroupés dans le tableau II.4 montrent que les surfaces spécifiques de tous les solides à base de fer ($M^{2+}Fe-CO_3$) sont plus faibles que celles à base d'Aluminium ($M^{2+}Al-CO_3$). Suite à la substitution total de Al^{3+} par Fe^{3+} dans la structure cristalline des solides non calcinés, la surface spécifique diminue, de sorte qu'elle passe de (72,11 à 23,82 m^2/g) et de (42,55 à 38,72 m^2/g) dans le cas des solides ($CoAl-CO_3$, $CoFe-CO_3$), ($ZnAl-CO_3$ et $ZnFe-CO_3$) respectivement.

Le traitement thermique a provoqué une augmentation globale de la surface spécifique dans l'ensemble des cas. Les échantillons calcinés à 450°C pendant 6h, présentent des surfaces spécifiques qui varient entre 38,72 et 97,45 m^2/g . Les matériaux type hydrotalcites voient leur aire spécifique augmenter après le traitement thermique, ce résultat peut être expliqué par le fait que durant l'étape de la calcination, les solides subissent des phénomènes de dégazage des molécules de H_2O et de CO_3^{2-} (sous forme CO_2) qui se trouvent dans les pores à la surface des matériaux. Ce phénomène conduit à la diminution de la taille des pores et à l'augmentation de la surface spécifique.

4. Diffraction de Rayons X

Cette technique a été effectuée dans le but de mettre en évidence les différentes phases susceptibles des solides non calcinés et calcinés.

a/ Echantillons non calcinés

Les diffractogrammes de Rayon X des échantillons non calcinés sont représentés sur la figure II.7. Les spectres obtenus ont montré la présence de la structure hydroxydes doubles lamellaires et sa bonne cristallinité sans l'apparition d'autres phases.

Deux principaux types de pics permettent l'identification de la structure double lamellaire de l'hydrotalcite [10].

-Des pics intenses, aigus et symétriques : (003), (006), (110) et (113).

-Des pics larges asymétriques : (012), (015) et (018).

➤ Le premier pic situé à $2\theta \approx 11,5^\circ$ a été indexé comme étant le plan (003).

➤ Le deuxième pic obtenu à environ $2\theta \approx 60,3^\circ$ a été indexée comme étant le plan (110).

Les paramètres cristallographiques (a et c) de l'échantillon non calciné sont calculés selon la loi de Bragg.

$$d = \lambda / 2 \cdot \sin \theta$$

Sachant que $\lambda = 0,154051$ nm (raie $K\alpha$ de cuivre).

$$a = 2 d_{110} \quad \text{et} \quad c = 3d_{003}.$$

-« a » correspond à la distance qui relie deux cations métalliques voisins. La valeur de ce paramètre dépend de la nature de l'anion, de sa taille et de sa teneur.

-« c » correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés. La valeur de ce dernier paramètre dépend par contre de la nature du cation M^{2+} et aussi du taux de substitution du métal divalent par le métal trivalent [11, 12].

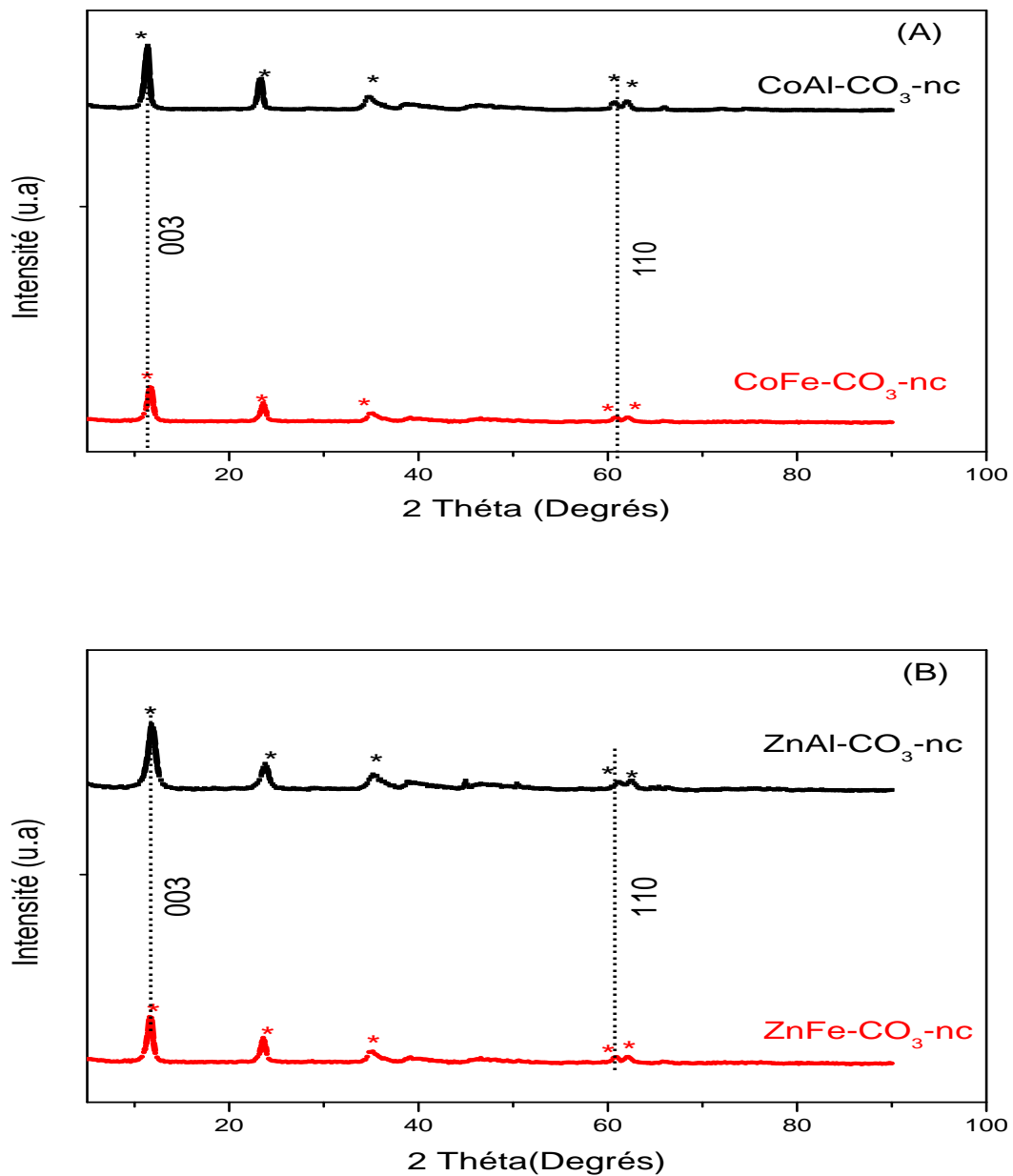


Figure II.7: Diffractogrammes de RX des solides non calcinés; A: CoAl-CO₃, CoFe-CO₃, B: ZnAl-CO₃ et ZnFe-CO₃, * phase hydrotalcite.

En effet, la distance interréticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet. Les valeurs de d_{110} , d_{003} et les paramètres de maille (a et c) calculés sont rapportés dans le tableau II.5.

Les valeurs du paramètre « c » obtenue dans le cas des phases contenant Fe^{3+} et Al^{3+} témoignent de la formation des HDLs intercalés par les anions carbonate.

Tableau II.5 : Paramètres de maille « a » et « c » des solides synthétisés

Echantillons	Paramètre de maille			
	d_{110} (nm)	a (nm)	d_{003} (nm)	c (nm)
CoAl-CO ₃	0,153	0,306	0,769	2,307
CoFe-CO ₃	0,153	0,306	0,769	2,307
ZnAl-CO ₃	0,155	0,310	0,771	2,313
ZnFe-CO ₃	0,155	0,310	0,771	2,313

Suite à cette étude, la structure de l'hydrotalcite est obtenue dans l'ensemble des échantillons.

b/ Echantillons calcinés

Les spectres de diffraction de rayons-X des composés calcinés sont présentés sur la Figure II.8. La calcination de l'hydrotalcite conduit à une déshydratation puis à une déshydroxylation suivie d'une décarboxylation. Cette dernière opération s'accompagne de l'effondrement de la structure lamellaire suivie de la diminution de la distance interlamellaire. Les composés CoAl et CoFe calcinés semblent mieux cristallisés que ZnAl et ZnFe.

La calcination de l'hydrotalcite conduit donc à l'effondrement de la structure lamellaire et à son remplacement, selon le solide, par différentes phases oxydes (Figure II.8).

Les phases CoO et ZnO détectées constituent un mélange mixte qui peut être attribué à la solution solide [13].

Dans l'ensemble des solides calcinés, l'absence remarquable des phases Al_2O_3 et FeO, ce t est due à la ségrégation des cations Al^{3+} et Fe^{3+} ce qui conduit à la formation des phases Al_2O_3 FeO amorphe qui ne sont pas détectables par DRX [14].

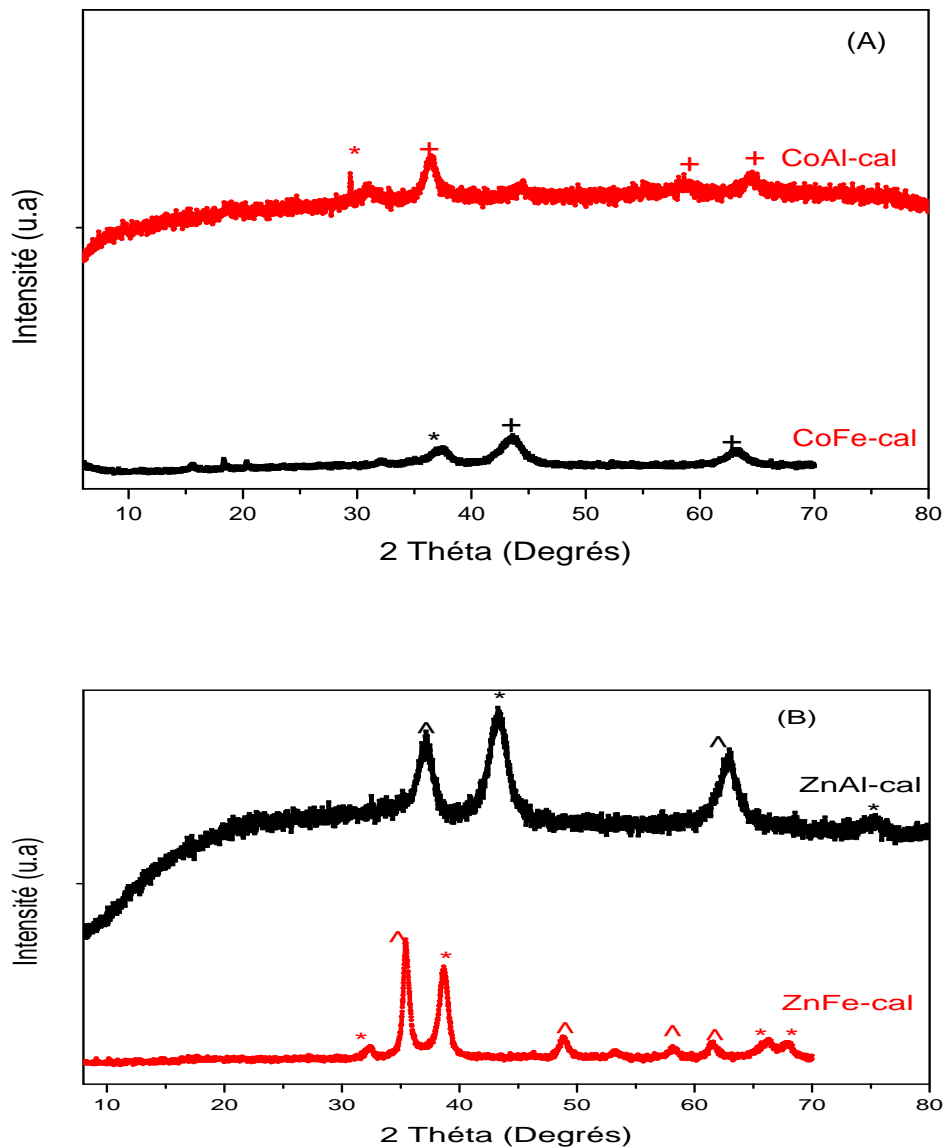


Figure II.8: Diffractogrammes de RX des solides calcinés;
 A: CoAl, CoFe; B: ZnAl et ZnFe, * phase hydrotalcite, + CoO et ^ ZnO.

5. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infra-rouge est une technique complémentaire de la diffraction des rayons X dans le cas des composés de type hydrotalcite. Les échantillons sont examinés dans un domaine de vibration allant de 4000 à 400 cm^{-1} . Les spectres infra-rouges des échantillons non calcinés et calcinés sont représentés sur les figures II.9 et II.10 respectivement.

a/ Echantillons non calcinés

Les spectres infrarouges des échantillons non calcinés sont donnés sur la figure II.9 et le tableau II.5 présente un récapitulatif des différentes bandes d'adsorptions observées.

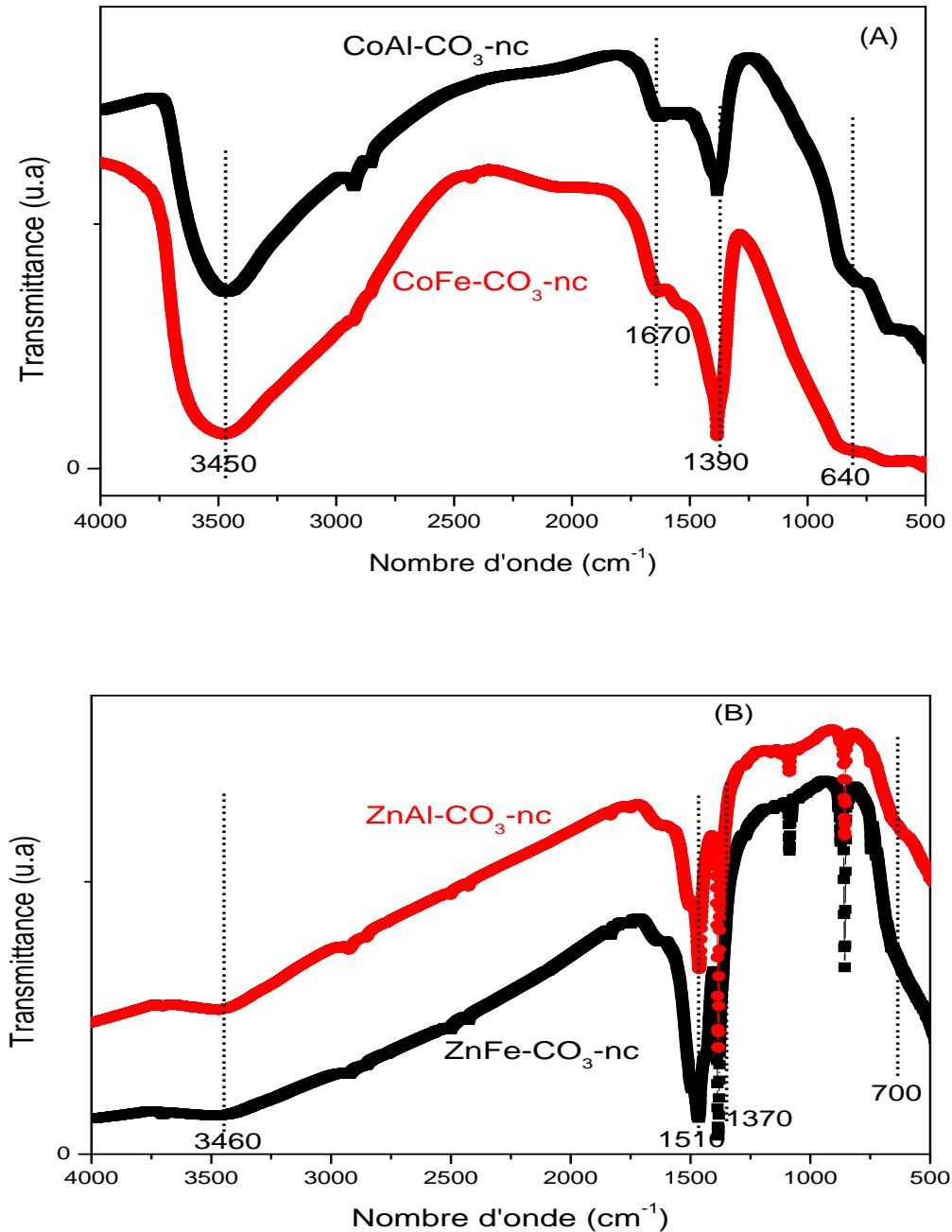


Figure II.9: Spectres Infra-rouge des échantillons non calcinés;
(A): la série CoAl, CoFe et (B): la série Zn Al, ZnFe.

Il a été constaté que les spectres révèlent le même type de bandes de vibration sur l'ensemble des échantillons examinés (Figure II.9), à savoir, une large bande de vibration au

voisinage de 3450-3500 cm^{-1} qui peut être attribuée aux groupements hydroxydes (OH) de la charpente hydrotalcite et aux molécules d'eau intercalées et/ou physisorbées.

La bande de vibration observée au voisinage de 1510-1670 cm^{-1} pourrait caractériser la présence de groupements hydroxyles des molécules d'eau intercalées. Par ailleurs, la bande de vibration observée vers 1370-1390 cm^{-1} , serait associée aux carbonates CO_3^{2-} comme l'a rapporté la littérature [15]. Par ailleurs, les bandes de vibrations observées aux basses valeurs (1000 cm^{-1}) sont caractéristiques au mode de vibration M-O [16] (Tableau II.6).

b/ Echantillons calcinés

Après calcination à 450°C (Figure II.10), les spectres montrent essentiellement une diminution de l'intensité des bandes observées précédemment au voisinage de 3500 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} , ainsi que la disparition des pics aux environs de 1600 cm^{-1} liée probablement à la déshydratation puisqu'une très grande partie de l'eau et des hydroxyles est éliminée par calcination. L'ensemble de ces résultats rejoint ceux de la littérature [17]. Le traitement thermique de nos matériaux a conduit à la modification partielle de la structure de l'hydrotalcite comme l'a montré l'analyse DRX des échantillons calcinés.

Tableau II.6: Tableau récapitulatif des bandes caractéristiques des matériaux type hydrotalcite avant et après leur calcination.

Bandes de vibration (cm^{-1})	Groupe correspondant <i>Avant calcination</i>	Bandes de vibration (cm^{-1})	Groupe correspondant <i>Après calcination (450°C)</i>
3450-3460	H-O-H intercalées ou adsorbées	3450-3500	H-O-H, $\text{H}_2\text{O}-\text{OH}_2$ $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_3^{2-}$
1670-1510	H-O-H inter-lamellaire	-	-
1370-1390	CO_3^{2-}	1340-1400	CO_3^{2-} Carbonates résiduelles
>100	M-O, M(II) ou M(III)	>100	M-O, M(II) ou M(III)

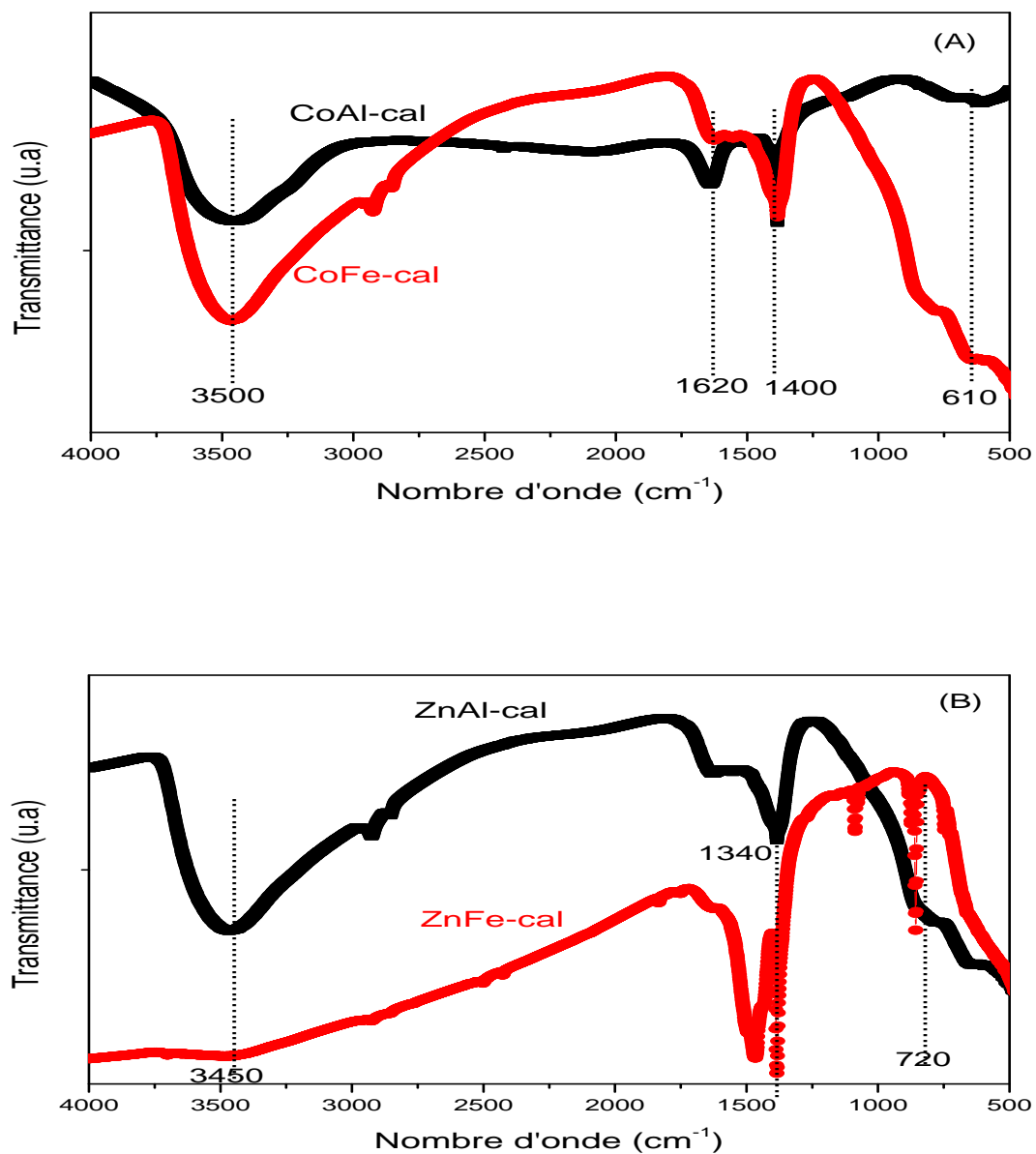


Figure II.10: Spectres Infra-rouge des échantillons calcinés; (A): la série Co Al, CoFe et (B): la série ZnAl, ZnFe.

Références bibliographiques

- [1] M.R. Othman, Z. Helwani, Martunus, W.J.N Fernando, *Applied Organometallic Chemistry*, 23 (2009) 335.
- [2] S. Casenave, H. Martinez, C. Guimon, A. Auroux, V. Hulea, A. Cordoneanu, E. Dumtriu, *Ther. Act* 397 (2001) 85.
- [3] D. Tichit, B. Coq, *feature*, 7 (2003) 206.
- [4] S. Kühn, A. Tarasov, S. Zander, I. Kasatkin, M. Behrens, *A European Journal*, 20 (2014) 3782-3792.
- [5] P.S. Braterman, Z.P. Xu, F. Yarberry), *Handbook of layered materials*, (2004) 373-474.
- [6] L.S. S.S, R. Mehedi, M. Malmivirta, P. Paturi, M. Lastusaari, M.M. Dîrtu, Y. Garcia, P. Fardim, *Applied Clay Science*, 132–133 (2016) 641-649.
- [7] C. Qi, J.C. Amphlett, B.A. Catalysis *Surveys from Asia*, 13 (2009) 16-21
- [8] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller. *J. Am. Soc.*, 60 (1938), 309.
- [9] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P.P. Halenda. *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373.
- [10] R. L. Frost, H. J. Spratt, S. J. Palmer. *Spectrochimica Acta Part A: Mol. And Biomol.*
- [11] R. Debek, K. Zubek, M. Motak, M. E. Galvez, P. Da Costa, T. Grzybek, *Compte Rendus Chimie* 10 (2015) 6.
- [12] M.R Othman, N.M Rasid, W.J.N Fernando *Chem Eng Sci* 61 (2006) 555.
- [13] L. Chmierlarz, P. Kuštrowski, A. Rafalska, R. Dziembaj, *Thermochimica Acta* (2003) 225.
- [14] B. Djebbari, V.M Gonzalez-Delacruz, D. Halliche, K. Bachari, A. Saadi, A. Caballero, J.P Holgado, O. Cherifi *Reac Kinet MechCat* 111 (2014) 259.
- [15] P. Bera, M. Rajamathi, M.S Hegde, P.V Kamath, *Bull. Mater. Sci* 23 (2000) 141.
- [16] J.A. Rivera, G. Fetter, Y.Jiménez, M.M.Xochipa, P. Bosch, *Appl Catal A: Gen* 316 (2007) 207.
- [17] J.P. Ramirez, S. Abelló, N. M. Van, *J. Phys. Chem* 111 (2007) 3642.



CHAPITRE III
REACTIVITE CATALYTIQUE

Introduction

Aujourd'hui, la pression sociale et environnementale est croissante sur l'industrie pour remplacer les réactions traditionnelles de catalyseurs homogènes par des technologies respectueuses de l'environnement. Pour atteindre ces objectifs, les matériaux solides comme les hydrotalcites ont été synthétisés puis associés à différentes matrices écocompatibles dans le respect des principaux critères de la chimie verte.

La condensation de Knoevenagel a été largement étudiée et utilisée pour mesurer la force des sites basiques [1]. Cette réaction suscite de nombreux travaux de recherche de nouveaux solides dans la synthèse de produits intermédiaires ou finaux de parfumeries, pharmaceutiques, les antagonistes du calcium et les polymères [2].

Dans ce travail, nous avons préparé deux séries de catalyseurs Co/M et Zn/M où M= Al et Fe calciné à 450°C. Ce choix a été dicté par leur grande stabilité dans un milieu basique, actif dans la réaction de condensation de Knoevenagel [3].

III.1. Application catalytique à la réaction de Knoevenagel

Les catalyseurs préparés selon le protocole décrit dans le chapitre II ont été testés dans la réaction de Knoevenagel en phase liquide. Il s'agit de la condensation du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle ($pK_a = 10,7$).

Nous avons réalisé cette réaction en l'absence de solvant, ce qui permet de développer une technologie propre, efficace et économique. La sécurité est améliorée, les traitements simplifiés, les coûts réduits, un des réactifs peut être liquide et servir en fait de solvant aux autres réactifs. C'est l'un des principes de la chimie verte.

Dans ce travail, nous avons utilisé la condensation de Knoevenagel catalysée par des solides à base de Co et Zn pour préparer des intermédiaires des dihydropyridines (schéma 1), en étudiant les paramètres suivants:

- Influence du temps sur la condensation du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle dans la série 1 et la série 2.
- Identification des structures des intermédiaires des dihydropyridines par la Spectroscopie infrarouge.

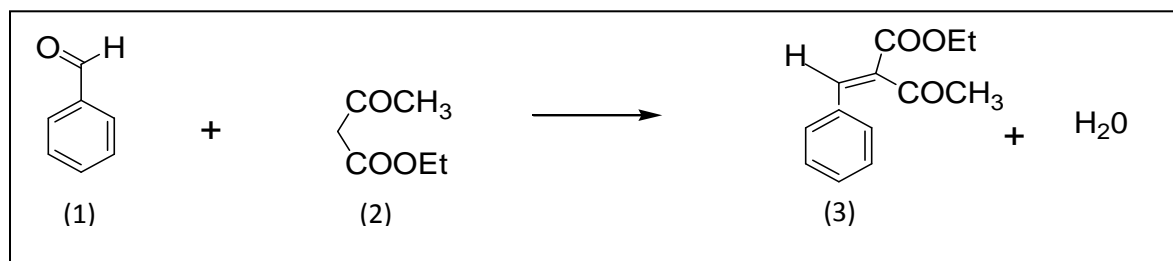


Schéma 1 : Condensation du benzaldéhyde (1) avec l'acétoacétate d'éthyle (2) dans la réaction de Knoevenagel.

La chimie des dihydropyridines présente un intérêt non seulement dans la recherche fondamentale sur les composés hétérocycliques, mais surtout dans le développement des applications pratiques de dérivés 1,4-dihydropyridine (nifendipine, nitrendipine et nicardipine) [4, 5]. Ce sont des médicaments utilisés dans la ligne des canaux calciques bloquants [6].

III.2. Protocole expérimental

Dans un ballon de 250 ml, on introduit un mélange équimoléculaire de benzaldéhyde et l'acétoacétate d'éthyle, en absence de solvant. Le mélange est maintenu dans un bain de silicone thermostaté sous agitation magnétique à une température de 60°C. Le choix de cette température résulte de plusieurs tests catalytiques visant à augmenter le rendement de la réaction. Après 5 minutes de réaction, une masse de 25 mg de catalyseur a été ajouté au mélange: c'est le début de la réaction.



Figure III.1: Dispositif expérimental utilisé pour réaliser la réaction de Knoevenagel

III. 3. Résultats et discussion

Les intermédiaires des dérivés dihydropyridine ont été synthétisés à partir de la condensation du benzaldéhyde (1) avec l'acétoacétate d'éthyle (2) sans solvant.

Cette étude a été réalisée en présence de catalyseurs des deux séries Co-M(III) et , Zn-M(III). Ces solides sont connus pour leur forte basicité et favorisent de ce fait la réaction de Knoevenagel [7- 9].

Il est par ailleurs très important de connaître le caractère acido-basique des solides afin de les utiliser dans les réactions appropriées. L'étude de N. Aider [10] a confirmé que la présence des métaux de transitions dans la structure mésoporeuse augmente non seulement la stabilité du solide dans le milieu basique mais influe également sur le rendement catalytique lors de la réaction de Knoevenagel.

1. Etude de la réaction en présence des solides de la série 1

Nous avons suivi l'évolution de la réaction de condensation du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle en fonction du temps avec Co/M et Zn/M ou M=Al et Fe. La température de la réaction est maintenue constante tout au long de la manipulation pendant 5 heures.

La figure III.2 montre les résultats de la conversion du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle en fonction du temps de réaction.

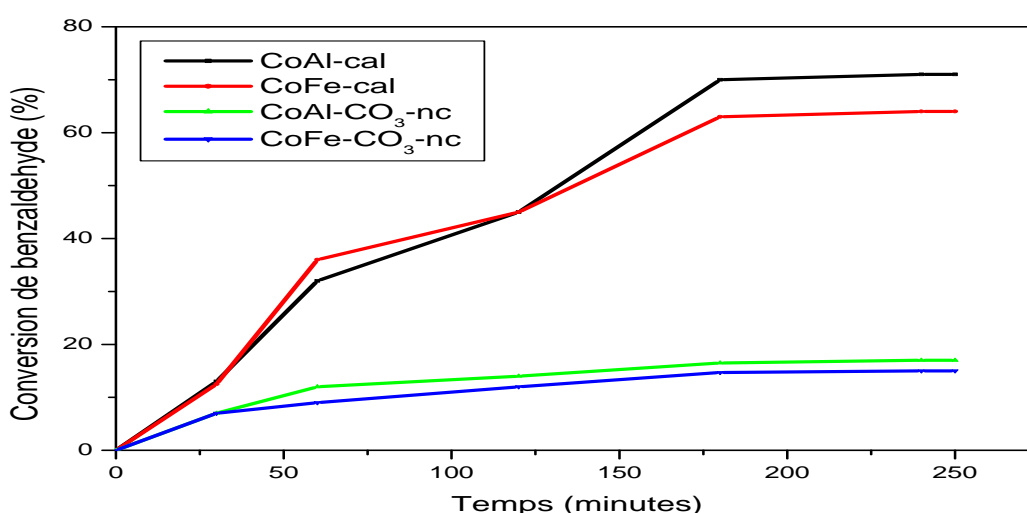


Figure III. 2: Conversion du benzaldéhyde dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 1.

Il ressort de nos résultats que l'activité catalytique augmente au cours du temps pour atteindre un palier représentant le régime stationnaire et la stabilité catalytique. Les taux de conversion varient de 64 à 71 % pour CoAl et CoFe calcinés et pour les composés de références CoAl et CoFe non calcinés, le taux de conversion est de 15% à 17% respectivement. La substitution total de Al par le Fe entraîne une diminution de l'activité catalytique liée à la diminution de sa surface spécifique.

2. Etude de la réaction en présence des solides de la série 2

La même étude que précédemment a été effectuée sur les catalyseurs de la série 2 contenant des solides Zn/Al et Zn/Fe en présence de l'acétoacétate d'éthyle (pKa = 10,7) suivant les mêmes conditions expérimentales.

Les conversions enregistrées lors de cette étude sont illustrées sur la figure III.3.

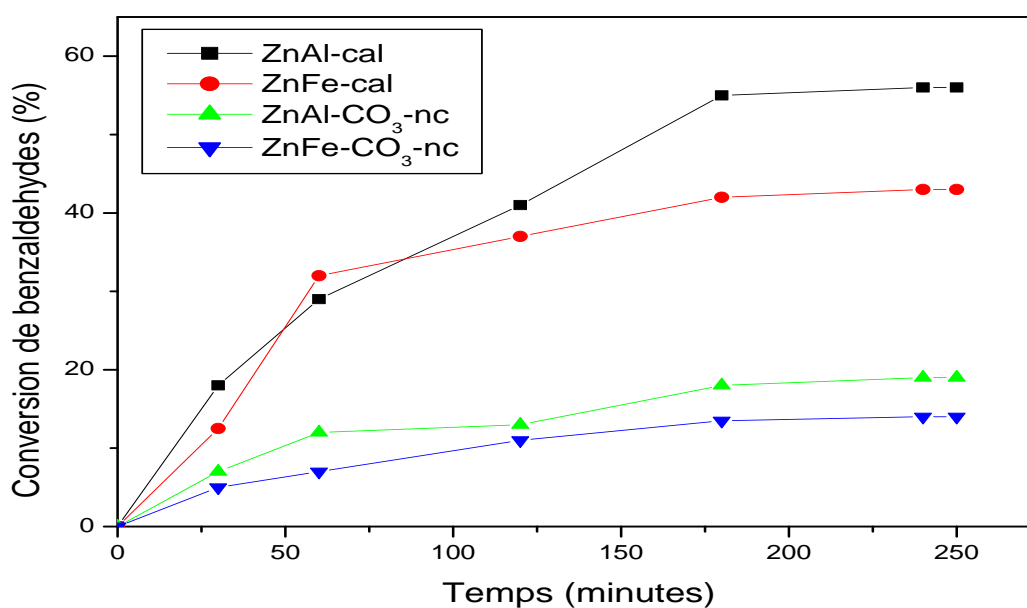


Figure III. 3: Conversion du benzaldéhyde dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 2.

Les résultats catalytiques montrent que, dans le cas de la série 2, le taux de conversion du catalyseur ZnAl est supérieur à celui du ZnFe.

Les taux de conversion obtenus pour les solides de cette série varient entre 43% et 56% pour les échantillons calcinés.

Ces résultats mettent en évidence une meilleure activité catalytique pour le catalyseur à base de cobalt. Ces résultats vont dans le sens de l'étude de Perez-Ramirez, qui met en évidence l'influence du cobalt sur la dissociation rapide de la liaison d'hydrogène pendant la réaction de condensation [11]. Ils ont rapporté que le catalyseur à base de cobalt est plus actif que celui à base de zinc. Pour bien expliquer le comportement des catalyseurs au cours de la réaction, Nous regroupons dans le tableau III. 3 l'évolution des conversions de benzaldehyde en fonction des surfaces spécifiques et la dispersion des particules de cobalt et zinc.

Tableau III. 1: Conversions de benzaldehyde, la surface spécifique des catalyseurs et la taille des particules de Co^0 et Zn^0 des catalyseurs.

Catalyseurs	Conversion de benzaldehyde (%)	S _{BET} (m^2/g) des catalyseurs	Taille de particule * Co^0 (nm)	Taille de particule * Zn^0 (nm)
CoAl-c	71	97,45	17,8	-
CoFe-c	64	68,84	18.5	-
ZnAl-c	56	42,55	-	20.3
ZnFe-c	43	38,72	-	21.1

* La taille de particule est calculée à partir de XRD

Les différentes conversions de benzaldehyde ont conduit au classement suivant: $\text{CoAl-c} > \text{CoFe-c} > \text{ZnAl-c} > \text{ZnFe-c}$. Nous constatons que l'activité catalytique croit avec l'augmentation de la surface spécifique (tableau I-3).

A. Saadi et T. Tittabut [12, 13] ont montré que la taille des particules joue un rôle très important dans la réactivité catalytique en réaction de condensation de benzaldehyde, ils ont mentionné dans leurs travaux que la plupart des sites basiques sont disponibles et efficaces pour la formation des intermédiaires des dihydropyridines (Figure III.4).

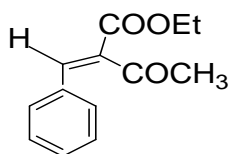


Figure III.4: Des intermédiaires des dihydropyridines (Benzylinden-acétoacétate d'alkyle (3)).

La plupart des réactions effectuées par différents catalyseurs ont donné des intermédiaires des dihydropyridines (Figure III.4) avec des rendements satisfaisants variant entre 32% et 84% sans avoir besoin d'aucune purification et les temps de réaction ont varié entre 4h et 5h. On a procédé à l'identification des structures des intermédiaires des dihydropyridines par la Spectroscopie infrarouge (IRTF) (Figure III.5).

Des intermédiaires des dihydropyridines sont en général caractérisés par la présence des fonctions ester $-COOR$ et cétone $-COR$, dans notre cas les résultats obtenus en spectroscopie Infrarouge (IR) montrent la présence de la bande ($\nu_{C=O}$) 1700cm^{-1} caractéristique de la fonction carbonyle des cétones et des esters, et la présence de deux bandes, la première caractéristique de la fonction C-C aromatique (ν_{C-C}), entre $1200-1450\text{cm}^{-1}$, la deuxième caractéristique de la liaison C-H (ν_{C-H}), résonne dans l'intervalle $3000-3100\text{cm}^{-1}$.

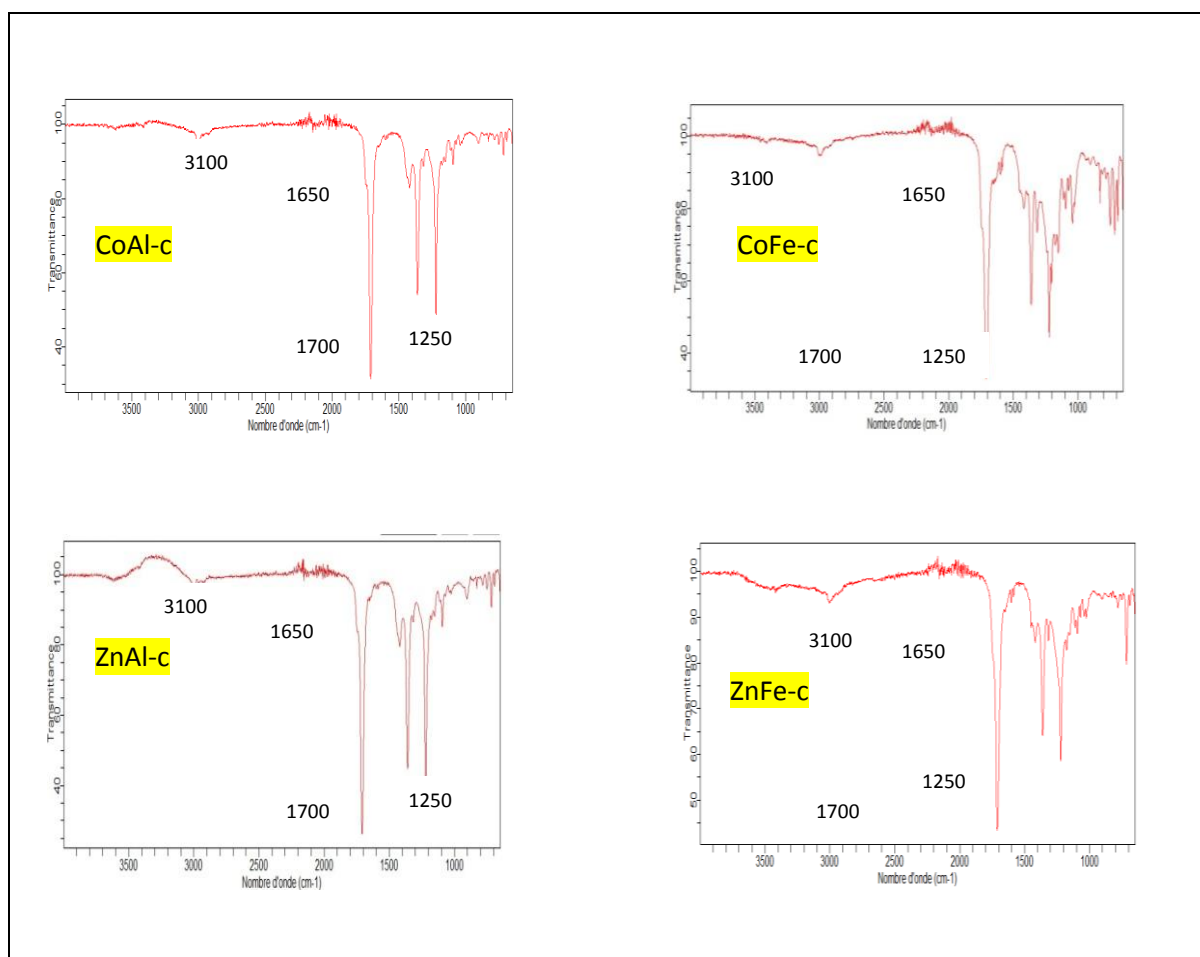


Figure III. 5: Spectres Infra-rouge des intermédiaires des dihydropyridines.

Références bibliographiques

- [1] J.-J. Xia, K.-H. Zhang, *Molecules*, (2012), 17, 5339.
- [2] E. Perozo-Rondon, V. Calvino-Casilda, R.M. Martin-Aranda, B. Casal-Piga, C.J. Duran-Valle, M.L. Rojas-Cervantes. *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 6080.
- [3] F. Tomaddon, Z. Razmi, A.A. Jafari, *Tetrahedron Lett.* (2010), 51, 1187.
- [4] R. Gomez-Pliego, R. Osnaya, I. Zamora, B. Velasco-Bejarano, G. Arroyo, E. R.-S. Juan, J. Trujillo, F. Delgado, R. Miranda, *J. Mex. Chem. Soc.* (2007), 51(4), 181.
- [5] D.J. Trigg. *Cell Mol. Neurobiol.*, 23 (2003) 293.
- [6] S. Mahmoud, A. Ali, E. Hosny, F. Hassan, *Bioorg. Med. Chem.*, 11 (2003) 1865.
- [7] V. Calvino-Casilda, R.M. Martin-Aranda, A.J. Lopez-Peinado, I. Sobczakb, M. Ziolk. *Catal. Today*, 142 (2009) 278.
- [8] S. Casenave, H. Martinez, C. Guimon, A. Auroux, V. Hulea, A. Cordoneanu, E. Dumitriu. *Thermochimic*, 379 (2001) 85.
- [9] P. Kustrowski, L. Chmielarz, E. Bozek, M. Sawalha, F. Roessner. *Mater. Res. Bulletin*, 39 (2004)263.
- [10] Nadia Aider, Agata Smuszkiewicz, Elena Pérez-Mayoral, Elena Soriano, Rosa M. Martín-Aranda, Djamila Halliche, Saliha Menad. *Catalysis today* 227 (2014) 215–222.
- [11] J. Perez-ramirez, J. Overeijnder, F. Kapteijn, J. Mouling. *Applied Catal B: Environmental*, 23 (1999) 59.
- [12] A. Saadi, Z. Rassoul, M.M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A Chem.*, . 258 (2006) 56.
- [13] T. Tittabut et W. Trakarnpruk, *Am. Chem. Soc.* 7 (2008) 2176.



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'étude présentée dans ce manuscrit repose sur la synthèse et la caractérisation par différentes techniques d'analyses des hydrotalcites appliqués dans la réaction de Knoevenagel pour l'obtention des intermédiaires des dihydropyridines.

Les solides Co/Al, Co/Fe, Zn/Al et Zn/Fe sont préparés par la méthode de coprécipitation à pH=10 et un rapport molaire $M^{2+} / M^{3+} = 2$, puis calcinés à 450°C.

- ❖ L'analyse chimique par absorption atomique a permis de vérifier que les rapports molaires M^{2+} / M^{3+} des échantillons sont en bon accord avec ceux calculés, compte tenu des concentrations initiales en sels (rapport théorique $M^{2+} / M^{3+} = 2$) et confirment que les valeurs x obtenues sont relativement proches des valeurs optimales qui permettent une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite.
- ❖ L'analyse thermogravimétrique ATG montre des pics à baisse température (100 °C) la perte des molécules d'eau physisorbées sur la surface externe des cristallites par le phénomène de déshydratation. Au-delà de 140°C, les pics observés correspondent à la perte des nitrates par déshydroxylation. Cependant, à plus haute température (~ 500 °C), c'est le départ des carbonates sous forme CO₂.
- ❖ L'analyse structurale par diffraction des rayons X des échantillons non calcinés, confirme l'obtention de la structure hydrotalcite par la présence de pics caractéristiques avec notamment, la raie (003) qui correspond à l'espace interfeuille et la raie (110) qui représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet. Après calcination à 450°C, nous remarquons la disparition des différents pics caractéristiques de la structure hydrotalcite ce qui révèle l'effondrement de la structure et la formation des oxydes métalliques (CoO et ZnO).
- ❖ La spectroscopie infrarouge a confirmé l'obtention de la structure hydrotalcite contenant des anions carbonates intercalés, la bande de vibration caractéristique (CO₃²⁻) aux alentours de 1370-1390 cm⁻¹. une large bande de vibration au voisinage de 3450-3500 cm⁻¹ qui est attribuée aux groupements hydroxydes (OH) de la charpente hydrotalcite et aux molécules d'eau intercalées et/ou physisorbées. La calcination de nos matériaux a révélé une diminution sensible de l'intensité des bandes caractéristiques, ce qui correspond à la formation des oxydes métalliques.

- ❖ La détermination des aires spécifiques par la méthode BET a montré que les matériaux calcinés possèdent des surfaces spécifiques plus importantes comparés aux hydrotalcites non calcinés, le traitement thermique favorise donc l'augmentation des aires spécifiques.

L'ensemble des échantillons a été testé en réaction de condensation du benzaldéhyde. Pour cela, nous avons cerné les conditions réactionnelles et l'influence de quelques paramètres. La transformation du benzaldéhyde sur les hydrotalcites conduit à la formation des intermédiaires de dérivés dihydropyridines. Les résultats obtenus ont montré que :

- ❖ Les catalyseurs à base de cobalt (CoAl-CO_3 ; CoFe-CO_3) ont montré des performances catalytiques importantes par rapport aux catalyseurs à base de (ZnAl-CO_3 ; ZnFe-CO_3). De sorte ils sont actifs dès qu'ils sont en contact avec le mélange réactionnel benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle.
- ❖ Le catalyseur CoAl-CO_3 présente de meilleures performances catalytiques ainsi qu'une bonne stabilité comparé à son homologue CoFe-CO_3 . La substitution totale de Al par le Fe entraîne une diminution de l'activité catalytiques qui est liée à la diminution de sa surface spécifique.
- ❖ L'analyse par (IRTF) après réaction pour différents catalyseurs a mis en évidence l'identification des structures des intermédiaires des dihydropyridines.

Résumé

Les hydrotalcites sont de nouveaux matériaux mésoporeux basiques de structures HDL que nous avons synthétisé par la méthode de coprécipitation afin de les appliquer dans les réactions de la chimie fine. Les systèmes obtenus ont été caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques. Nous avons également suivi l'étude de la réaction de Knoevenagel correspondant à la condensation des benzaldéhydes avec l'acétoacétate d'éthyle sans solvant, qui permet d'obtenir des composés organiques tels que les intermédiaires des dérivés des dihydropyridines.

***Mots clés:** Hydrotalcites ,Coprécipitation, Condensation de Knoevenagel, et Dihydropyridines.*

Abstract

The hydrotalcites are new basic mesoporous materials of HDL structures which we have synthesized by the coprecipitation method in order to apply them in the reactions of fine chemistry. The systems obtained have been characterized by several physicochemical methods. We have also followed the study of the reaction of Knoevenagel corresponding to the condensation of benzaldehydes with ethyl acetoacetate without solvent, which makes it possible to obtain organic compounds such as intermediates of derivatives of dihydropyridines.

***Keywords:** Hydrotalcites, Co-précipitation, Knoevenagel Condensation and Dihydropyridines.*