

N° d'ordre : .....

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIÈRE  
FILIÈRE : CHIMIE

## MÉMOIRE DE MASTER

SPÉCIALITÉ : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

### THÈME

**Élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux hybrides  
POM-Polymères. Application dans la synthèse propre des DHPMs**

*Réalisé par :*

**Célia ASMA** et **Chahinez HALLALEL**

*Évalué, le 13/10/2021 par le Jury composé de :*

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>Mme Malika MAKHLOUFI</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>Mme Chahinaz KHIAR</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mme Tassadit MAZARI</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Promotrice</i>
<i>Mme Yasmina IDRISOU</i>	<i>MCB</i>	<i>ENS</i>	<i>Co-promotrice</i>

## ***Remerciements***

En premier lieu, nous tenons à remercier le professeur Adel Saadi directeur du laboratoire du gaz naturel de l'Université des Sciences Techniques de Houari Boumédiène d'Alger (USTHB) où la première partie de ces travaux a été réalisée. La deuxième partie a été effectuée au sein du laboratoire de chimie minérale de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO). Travailler dans ce laboratoire a été un réel plaisir et une expérience formidable notamment grâce à sa responsable Mme Bouabdellah, ce travail est un peu le sien.

Nos remerciements les plus chaleureux vont à notre promotrice Mme Mazari Tassadit professeur à l'UMMTO pour son encadrement, mais aussi ses encouragements et sa disponibilité sans limites tout au long de ce projet de fin d'études et plus particulièrement ses qualités humaines innombrables. Nous ne vous remercierons jamais assez pour vos précieux conseils et tout le savoir que vous nous avez transmis.

Notre profonde gratitude s'adresse à notre co-promotrice Mme Idrissou Yasmina maître de conférences B à l'ENS, travailler à vos côtés a été une chance incroyable. Nous avons énormément appris avec vous, autant sur la paillasse que durant nos nombreuses discussions. Un grand merci.

Nous tenons à adresser nos remerciements à Mme Rabia Chérifa professeur à l'USTHB pour ses précieux conseils, ses encouragements et son soutien sans faille. Nous avons pour elle une grande admiration et un profond respect. Nos remerciements vont également à Mme Khiar Chahinaz maître de conférences B à l'UMMTO pour nous avoir initié à la réaction de Biginelli, mais aussi pour sa disponibilité et son enthousiasme à partager son savoir. Merci pour toutes les passionnantes conversations.

Pour finir un grand merci à deux grands amis Moh et Dyhia, on ne vous remerciera jamais assez, merci pour les sorties et tous les bons moments passés ensemble. À Yanis qui nous a sauvé la mise avec ses bouteilles de glace. En dernier, à Anis sans qui ce travail n'aurait pas été le même.

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : Repères bibliographiques</b>	
<b>A. GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES</b>	
I. HISTORIQUE.....	3
II. DÉFINITION.....	3
III. CLASSIFICATION DES POLYMÈRES .....	4
<b>B. LES HYDROGELS</b>	
I. HISTORIQUE.....	5
II. DÉFINITION.....	5
III. CLASSIFICATION DES HYDROGELS .....	6
IV. PROPRIÉTÉS DES HYDROGELS .....	6
IV.1 Gonflement des hydrogels.....	6
IV.2 Porosité.....	8
IV.3 Biodégradabilité .....	8
IV.4 Biocompatibilité .....	8
IV.5 Auto-régénération.....	9
V. APPLICATIONS DES HYDROGELS .....	9
V.1 Applications biomédicales.....	9
V.2 Applications pharmaceutiques.....	9
V.3 Applications environnementales.....	9
V.4 Applications agricoles .....	10
<b>C. LE POLYACRYLAMIDE</b>	
I. DÉFINITION .....	10
II. SYNTHÈSE DU POLYACRYLAMIDE .....	11
III. APPLICATIONS DU POLYACRYLAMIDE.....	12
<b>D. LES POLYOXOMÉTALLATES</b>	
I. HISTORIQUE.....	12
II. DÉFINITION.....	13
III. DIVERSITÉ STRUCTURALE DES POMs.....	13
III.1 Isopolyanions (IPAs) .....	14
III.2 Hétéropolyanions (HPAs) .....	14
III.2.1 Structure d'Anderson.....	15
III.2.2 Structure de Wells-Dawson .....	15
III.2.3 Structure de Keggin .....	16
III.2.4 POMs géants .....	18

IV. PROPRIÉTÉS DES POMs .....	19
IV.1 Propriétés acides.....	19
IV.2 Propriétés oxydo-réductrices .....	20
V. APPLICATIONS DES POMs.....	20
VI. ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES POMs .....	21
VI.1 Catalyse homogène.....	21
VI.2 Catalyse hétérogène.....	22

#### E. RÉACTION DE BIGINELLI

I. RÉACTIONS MULTICOMPOSANTS.....	23
II. RÉACTION DE BIGINELLI .....	24
III. APPLICATIONS DES DHPMs.....	24
IV. DÉVELOPPEMENTS DE LA RÉACTION DE BIGINELLI .....	24
IV.1. Variation catalytique de la synthèse de Biginelli .....	25
IV.1.1. Acides de Brønsted .....	25
IV.1.2. Acides de Lewis.....	25
IV.1.3. Liquides ioniques.....	26
IV.I.4. Biocatalyseurs .....	26
IV.I.5. Organocatalyseurs .....	26
IV.1.6. Hétéropolyacides de Keggin.....	26
IV.I.7. Catalyseurs supportés .....	26

#### RÉFÉRENCES

### CHAPITRE II : Développement de systèmes hybrides HPA/PAAm

#### A. PRÉPARATION DES MATÉRIAUX HYBRIDES HÉTÉROPOLYACIDES/POLYMÈRES

I. SYNTHÈSE DU POLYACRYLAMIDE (PAAm) .....	27
II. SYNTHÈSE DES HÉTÉROPOLYACIDES (HPAs) .....	28
III. SYNTHÈSE DES MATRICES HPA/PAAm .....	28
III.1 Insertion par diffusion (Méthode 1) .....	28
III.2 Insertion goutte à goutte (Méthode 2) .....	29
III.3 Insertion par incorporation (Méthode 3) .....	29

#### B. CARACTÉRISATIONS

I. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR) .....	30
I.1 Spectres IR des hétéropolyacides .....	30
I.2 Spectres IR des systèmes hybrides HPA/PAAm.....	32
I.2.1 Spectres IR des systèmes PAAm et M1-PMo12/PAAm 20%.....	32
I.2.2 Spectres IR des systèmes PAAm et M2-PMo12/PAAm 20%.....	33

II. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB).....	33
II.1 Clichés MEB des hétéropolyacides purs.....	34
II.2 Clichés MEB des systèmes hybrides .....	34
II.2.1 Systèmes M1-PMo12/PAAm Y %.....	34
II.2.2 Systèmes M2-PMo12/PAAm Y %.....	35
III. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE ASSOCIÉE À LA MICROANALYSE PAR ÉNERGIE DISPERSIVE DE RAYONS X (MEB/EDX).....	35
RÉFÉRENCES	

### CHAPITRE III : Application catalytique

I. ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES MATÉRIAUX PRÉPARÉS DANS LA RÉACTION DE BIGINELLI.....	38
I.1 Mode opératoire .....	38
I.2 Activité catalytique des hétéropolyacides (HPAs) dans la synthèse de la DHPM.....	39
I.3 Activité catalytique des systèmes hybrides HPA/PAAm dans la synthèse de la DHPM .....	41
I.3.1 Systèmes M1-HPA/PAAm Y % .....	41
I.3.2 Systèmes M2-HPA/PAAm Y %.....	42
II. OPTIMISATION DES PARAMÈTRES RÉACTIONNELS.....	43
II.1 Variation de la température.....	43
II.2 Variation du temps .....	44
II.3 Variation de la teneur du catalyseur.....	45
III. SYNTHÈSE DE NOUVELLES DHPMs PAR VARIATION DES RÉACTIFS .....	46
IV. EFFET DE L'AJOUT DE SOLVANT .....	47
V. CYCLES DE RÉUTILISATION .....	48
V.1 Durée de vie catalytique du polyacrylamide (PAAm) .....	48
V.2 Durée de vie catalytique du M1-PMo12/PAAm 20 % .....	49
VI. CAPACITÉ DE GONFLEMENT .....	50
VI.1. Mode opératoire .....	50
VI.2. Résultats et discussion.....	50
VII. CARACTÉRISATIONS DES DHPMs .....	51
VII.1 Caractérisation par UV-Visible.....	52
VII.2 Caractérisation par Infra-Rouge.....	52
RÉFÉRENCES	
CONCLUSION GÉNÉRALE .....	56

<b>Abréviation</b>	<b>Nom</b>
<b>AAE</b>	Acétoacétate d'éthyle
<b>AAM</b>	Acétoacétate de méthyle
<b>AAm</b>	Acrylamide
<b>ATR</b>	Réflectance totale atténuée
<b>BZ</b>	Benzaldéhyde
<b>CFC</b>	Cubique à face centrée
<b>DP</b>	Degré de polymérisation
<b>DHPM</b>	3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one
<b>EDX</b>	Énergie dispersive de rayons X
<b>FTIR</b>	Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier
<b>HPA</b>	Hétéropolyanion
<b>IPA</b>	Isopolyanion
<b>IR</b>	Spectroscopie infrarouge
<b>KPS</b>	Persulfate de potassium
<b>MBAA</b>	Méthylènebisacrylamide
<b>MCR</b>	Réaction multicomposants
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>PAAm</b>	Polyacrylamide
<b>POM</b>	Polyoxométallate
<b>PSA</b>	Persulfate d'ammonium
<b>UV</b>	Ultraviolet

**Chapitre I**

<b>Schéma I.1</b> : Polymérisation du monomère styrène.....	4
<b>Schéma I.2</b> : Classification des polymères.....	4
<b>Schéma I.3</b> : Chronologie de la recherche sur les hydrogels .....	5
<b>Schéma I.4</b> : Représentation du réseau hydrogel .....	5
<b>Schéma I.5</b> : Classification des hydrogels.....	6
<b>Schéma I.6</b> : Schéma représentatif du gonflement du réseau d'hydrogel .....	7
<b>Schéma I.7</b> : Stimuli responsables de la variation du gonflement .....	7
<b>Schéma I.8</b> : Différents types de pores : (1) pores de transport, (2) pores fermés, (3) pores ouverts.....	8
<b>Schéma I.9</b> : Structures chimiques de l'acrylamide (A) et du polyacrylamide (B) .....	10
<b>Schéma I.10</b> : Processus de polymérisation du polyacrylamide .....	11
<b>Schéma I.11</b> : Structure des polyoxométallates .....	13
<b>Schéma I.12</b> : Représentation des trois unions possibles entre deux octaèdres $\{MO_6\}$ : (a) partage de sommets, (b) partage d'arêtes et (c) partage de faces .....	13
<b>Schéma I.13</b> : Représentations polyédriques des isopolyoxométallates : (A) Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$ , (B) le décavanadate $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ , (C) le décatungstate $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ et (D) le paratungstate $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ .....	14
<b>Schéma I.14</b> : Structure d'Anderson .....	15
<b>Schéma I.15</b> : Représentation structurale de Wells-Dawson .....	15
<b>Schéma I.16</b> : Représentation des éléments de la structure de Keggin .....	16
<b>Schéma I.17</b> : Structure de Keggin .....	16
<b>Schéma I.18</b> : (a) Structure primaire, (b) structure secondaire, (c) structure tertiaire .....	17
<b>Schéma I.19</b> : Représentation des isomères de Keggin.....	18
<b>Schéma I.20</b> : Structures lacunaires de Keggin : a) monovacante $\{XM_{11}\}$ , b) divacante $\{XM_{10}\}$ et c) trivacante $\{XM_9\}$ .....	18
<b>Schéma I.21</b> : Représentation des POMs « géants ».....	19
<b>Schéma I.22</b> : Domaines d'application des POMs.....	21
<b>Schéma I.23</b> : Représentation schématique des différents types de réactions catalytiques hétérogènes sur hétéropolycomposés .....	22
<b>Schéma I.24</b> : Représentation d'une synthèse linéaire par étapes comparée à une réaction multicomposants (MCR) .....	23
<b>Schéma I.25</b> : Avantages des réactions multicomposants.....	25
<b>Schéma I.26</b> : Réaction de Biginelli.....	24

**Schéma I.27** : Propriétés pharmacologiques de la 3, 4-dihydropyrimidin-2(1H)-one .....24

## Chapitre II

**Schéma II.1** : Dispositif de la synthèse du PAAm .....27

**Schéma II.2** : Synthèse des systèmes hybrides HPA/PAAm par simple diffusion (M1) .....28

**Schéma II.3** : Spectres IR des HPAs (PMO<sub>12</sub>, PMO<sub>11</sub>V, PMO<sub>10</sub>V<sub>2</sub> et PMO<sub>9</sub>V<sub>3</sub>) .....31

**Schéma II.4** : Spectres IR du PAAm (A) [7] et du M1- PMO<sub>12</sub>/PAAm 20% (B) .....32

**Schéma II.5** : Spectres IR du PAAm (A) [7] et du M2-PMO<sub>12</sub>/PAAm 20 % (B) .....33

**Schéma II.6** : Clichés MEB des HPA .....34

**Schéma II.7** : Clichés MEB des systèmes M1-PMO<sub>12</sub>/PAAm Y % .....34

**Schéma II.8** : Clichés MEB des systèmes M2-PMO<sub>12</sub>/PAAm Y % .....35

**Schéma II.9** : Clichés MEB/EDX des hétéropolyacides .....37

## Chapitre III

**Schéma III.1** : Synthèse de la DHPM via le processus de Biginelli .....38

**Schéma III.2** : Organigramme des étapes de la synthèse de Biginelli .....39

**Schéma III.3** : Évolution du rendement de la DHPM en fonction de la température .....44

**Schéma III.4** : Évolution du rendement de la DHPM en fonction du temps .....45

**Schéma III.5** : Évolution du rendement de la DHPM en fonction de la quantité de catalyseur .....46

**Schéma III.6** : Rendement en DHPM pour les différents cycles de réutilisation du PAAm ..48

**Schéma III.7** : Rendement en DHPM pour les différents cycles de réutilisation du M1- PMO<sub>12</sub>/PAAm 20 % .....49

**Schéma III.8** : Capacité de gonflement Q(g/g) de PAAm et de M1-PMO<sub>12</sub>/PAAm 20% .....51

**Schéma III.9** : Spectres IR des produits de Biginelli .....53

**Schéma III.10** : Structures possibles pour les composés issus de la variation des réactifs .....54

**Schéma III.11** : Spectres IR des composés relatifs à la variation des réactifs .....54

## Chapitre I

<b>Tableau I.1</b> : Applications du PAAm dans divers domaines .....	12
<b>Tableau I.2</b> : Formules des structures classiques des HPAs .....	14
<b>Tableau I.3</b> : Différents atomes d'oxygène de la structure de Keggin .....	17

## Chapitre II

<b>Tableau II.1</b> : Masses des HPA et du PAAm utilisés dans la méthode 1 (M1).....	29
<b>Tableau II.2</b> : Optimisation des quantités des réactifs utilisés dans la méthode 2 (M2) .....	29
<b>Tableau II.3</b> : Fréquences des bandes de vibrations IR caractéristiques d'un HPA possédant la structure de Keggin .....	30
<b>Tableau II.4</b> : Fréquences des bandes de vibrations des HPAs étudiés .....	31
<b>Tableau II.5</b> : Fréquences des bandes de vibrations du polyacrylamide .....	33
<b>Tableau II.6</b> : Rapports atomiques des hétéropolyacides étudiés .....	36

## Chapitre III

<b>Tableau III.1</b> : Rendement de DHPM en l'absence de catalyseur .....	39
<b>Tableau III.2</b> : Rendements en DHPM en fonction de la composition de l'HPA .....	40
<b>Tableau III.3</b> : Rendements en DHPM en présence des HPA/PAAm issus de la méthode 1	41
<b>Tableau III.4</b> : Rendements en DHPM en présence des HPA/PAAm issus de la méthode 2	42
<b>Tableau III.5</b> : Rendements en DHPM en fonction de la variation de la température de réaction .....	43
<b>Tableau III.6</b> : Rendements de la DHPM en fonction de la variation du temps de réaction..	44
<b>Tableau III.7</b> : Rendements en DHPM issus de la variation de la quantité de catalyseur.....	45
<b>Tableau III.8</b> : Rendements en produits de Biginelli obtenus suite à une variation de réactifs .....	47
<b>Tableau III.9</b> : Rendements de la DHPM en présence de solvant.....	47
<b>Tableau III.10</b> : Résultats des analyses UV-Visible de quelques composés formés.....	52
<b>Tableau III.11</b> : Fréquences des bandes de vibrations IR caractéristiques de la DHPM .....	52
<b>Tableau III.12</b> : Composition des produits issus de la variation des réactifs .....	53

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

Les efforts visant à résoudre les problèmes environnementaux sont devenus plus évidents au cours des dernières décennies. Dans ce contexte, la chimie verte, centrée sur ses douze principes, est essentielle pour la planification et l'exécution de méthodes plus respectueuses de l'environnement. Les facteurs importants associés au développement de processus plus écologiques sont l'économie d'atomes, l'efficacité, l'élimination des intermédiaires/produits toxiques et la génération d'un minimum de déchets.

D'une part, la catalyse domaine inhérent de la chimie, revêt une importance exponentielle pour promouvoir des protocoles plus écologiques. En effet, les applications hétérogènes de la catalyse permettent des processus plus efficaces, plus rapides, plus sûrs, plus propres et beaucoup moins chers que les protocoles classiques impliquant des catalyseurs homogènes dangereux pour l'environnement, corrosifs et difficiles à séparer et à éliminer.

D'autre part, les réactions multicomposants (RMC) dites en un seul pot sont simples, propres et sélectives jouissant d'une diversité et d'une complexité moléculaire sans pareil, elles sont l'aboutissement de la chimie moderne. Parmi ces réactions, celle de Biginelli est sans nul doute la plus populaire. Néanmoins importante car elle donne accès aux 3,4-dihydropyrimidin-2(1*H*)-ones (DHPMs) composés aux diverses propriétés biologiques, cette réaction a longtemps souffert de son protocole traditionnel (toxicité des acides, températures élevées, grandes quantités de catalyseur et temps de réaction longs). Depuis sa découverte, un certain nombre de systèmes catalytiques ont été employés, cependant la préoccupation croissante pour l'environnement et le besoin de « réactifs verts » a mis en avant la nécessité de développer un catalyseur écologique et recyclable.

Dans le cadre de la chimie verte, un intérêt particulier est donné à la mise au point de nouveaux matériaux pouvant être utilisés comme catalyseurs hétérogènes dans les processus chimiques, en remplacement de produits chimiques efficaces mais dangereux. C'est dans cette perspective que se construit ce mémoire de fin d'études. Il consiste en la recherche et le développement de nouvelles matrices catalytiques alliant pour la première fois des hétéropolycomposés (HPAs) de structure Keggin, matériaux aux fonctions catalytiques remarquables à l'hydrogel de polyacrylamide dont l'attractivité réside dans ses qualités pratiques exceptionnelles comme sa facilité de synthèse ou encore son accessibilité. Ces matériaux innovateurs auront pour but des synthèses plus respectueuses de l'environnement dans le cadre d'une RMC de nature acide à savoir celle de Biginelli. Ainsi, des systèmes hybrides HPAs-Polymères ont été préparés par trois méthodes de synthèse différentes, caractérisés par diverses techniques d'analyses physico-chimiques, puis testés dans la synthèse

propre de la DHPM via le protocole de Biginelli. Plusieurs paramètres ont été évalués, entre autre la recyclabilité ou la réutilisation des systèmes catalytiques.

Ce manuscrit se présente en trois chapitres distincts :

- Le premier fait office de synthèse bibliographique traitant de manière concise les principaux points de cette étude à savoir : le polyacrylamide (PAAm), les composés polyoxométalliques (POMs) sans oublier la réaction multicomposants de Biginelli. Les polymères et les hydrogels y sont également abordés.
- Le second chapitre quant à lui est réservé à l'élaboration des matériaux catalytiques hybrides appelés PAAm-HPA. Divisé en deux parties, la synthèse des matériaux primaires (le polyacrylamide et les hétéropolyacides) ainsi que les conditions opératoires relatives à la préparation de ces catalyseurs via trois méthodes différentes constituent la première partie de ce chapitre. La deuxième quant à elle, est consacrée aux caractérisations de ces matrices catalytiques par diverses techniques analytiques (IR, MEB, MEB/EDX).
- Le troisième et dernier chapitre est une mise au point de l'activité catalytique des matériaux hybrides dans la synthèse de la 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-one (DHPM) via la réaction de Biginelli. Une variation des réactifs et des conditions réactionnelles est aussi exposée. Les diverses DHPMs obtenues ont été caractérisées par plusieurs voies spectroscopiques (IR et UV-Visible).

Le manuscrit est clôturé par une conclusion générale.

## **CHAPITRE I**

### **Repères bibliographiques**

## A. GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES

I. HISTORIQUE.....	3
II. DÉFINITION.....	3
III. CLASSIFICATION DES POLYMÈRES .....	4

## B. LES HYDROGELS

I. HISTORIQUE.....	5
II. DÉFINITION.....	5
III. CLASSIFICATION DES HYDROGELS.....	6
IV. PROPRIÉTÉS DES HYDROGELS .....	6
IV.1 Gonflement des hydrogels.....	6
IV.2 Porosité.....	8
IV.3 Biodégradabilité .....	8
IV.4 Biocompatibilité.....	8
IV.5 Auto-régénération.....	9
V. APPLICATIONS DES HYDROGELS.....	9
V.1 Applications biomédicales.....	9
V.2 Applications pharmaceutiques.....	9
V.3 Applications environnementales.....	9
V.4 Applications agricoles .....	10

## C. LE POLYACRYLAMIDE

I. DÉFINITION.....	10
II. SYNTHÈSE DU POLYACRYLAMIDE.....	11
III. APPLICATIONS DU POLYACRYLAMIDE.....	12

## D. LES POLYOXOMÉTALLATES

I. HISTORIQUE.....	12
II. DÉFINITION.....	13
III. DIVERSITÉ STRUCTURALE DES POMs.....	13
III.1 Isopolyanions (IPAs) .....	14
III.2 Hétéropolyanions (HPAs) .....	14
III.2.1 Structure d'Anderson.....	15
III.2.2 Structure de Wells-Dawson .....	15
III.2.3 Structure de Keggin .....	16
III.2.4 POMs géants .....	18
IV. PROPRIÉTÉS DES POMs .....	19

---

IV.1 Propriétés acides.....	19
IV.2 Propriétés oxydo-réductrices.....	20
V. APPLICATIONS DES POMs.....	20
VI. ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES POMs.....	21
VI.1 Catalyse homogène.....	21
VI.2 Catalyse hétérogène.....	22
<b>E.RÉACTION DE BIGINELLI</b>	
I. RÉACTIONS MULTICOMPOSANTS.....	23
II. RÉACTION DE BIGINELLI.....	24
III. APPLICATIONS DES DHPMs.....	24
IV. DÉVELOPPEMENTS DE LA RÉACTION DE BIGINELLI.....	24
IV.1. Variation catalytique de la synthèse de Biginelli.....	25
IV.1.1. Acides de Brønsted.....	25
IV.1.2. Acides de Lewis.....	25
IV.1.3. Liquides ioniques.....	26
IV.1.4. Biocatalyseurs.....	26
IV.1.5. Organocatalyseurs.....	26
IV.1.6. Hétéropolyacides de Keggin.....	26
IV.1.7. Catalyseurs supportés.....	26
RÉFÉRENCES	

## A. GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES

*Cette première partie consiste en un recueil bibliographique traitant des aspects liés aux polymères.*

### I. HISTORIQUE

Le terme « polymère » a été introduit pour la première fois en 1832 par J.J. Berzelius, il sera par la suite mentionné par Berthelot en 1866 comme « *le styrolène (aujourd'hui appelé styrène), chauffé à 200°C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux* » [1,2].

- En 1844, Charles Goodyear découvrit le procédé de vulcanisation du caoutchouc naturel,
- En 1910, le Bakélite premier polymère synthétique a vu le jour.

La science des polymères jusque-là intuitive et empirique a dû attendre Hermann Staudinger qui en 1919 a introduit la notion de macromolécule et réalisé la synthèse de nombreux polymères. Considéré comme le père de la science macromoléculaire il vit ses travaux récompensés d'un prix Nobel en 1953 [1,3].

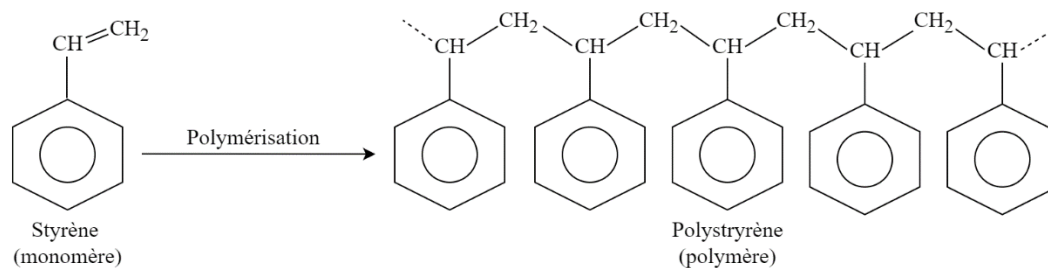
Avec la seconde guerre mondiale, les polymères ont connu un grand développement, ce qui a abouti à des améliorations surprenantes de nombreuses propriétés et la création de nouveaux matériaux qui surpassaient même ceux qui étaient disponibles [3].

Les polymères par leur diversité trouvent un large champ d'applications allant du simple adhésif aux dispositifs biomédicaux et électroniques de haute technologie [4].

### II. DÉFINITION

Le mot polymère tient son origine du grec « *poly* » et « *mer* » qui signifient respectivement « plusieurs » et « partie », les polymères sont des composés chimiques issus de la répétition d'unités générées par la liaison de larges molécules, ces unités sont les monomères [2,4].

La conversion des monomères en polymères est appelée polymérisation (schéma I.1), cette dernière est divisée en deux groupes principaux : les polycondensations et les polymérisations en chaîne [5]. Le degré de polymérisation (DP) est le nombre de monomères constitutifs d'un polymère, si ce nombre est relativement petit (varie entre 2 et quelques dizaines) ce sont des oligomères [1].

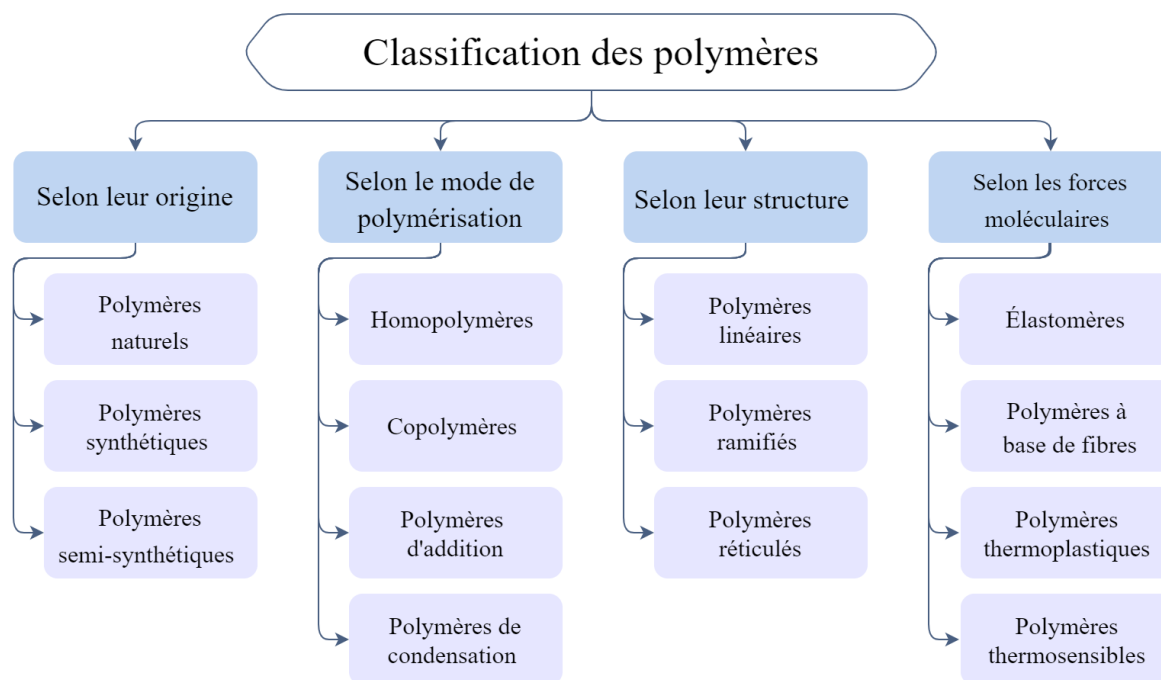


**Schéma I.1 :** Polymérisation du monomère styrène

Il est à noter qu'il y a souvent méprise entre les termes polymère et macromolécule, le second est généralement réservé aux composés d'origine biologique plus complexes dans leur structure moléculaire que les polymères synthétiques [1].

### III. CLASSIFICATION DES POLYMÈRES

Les polymères sont répertoriés en quatre groupes majeurs, cette classification se fait selon leur origine, le mode de polymérisation, leur structure et les forces moléculaires. Leur répartition est illustrée dans le schéma I.2 [6].



**Schéma I.2 :** Classification des polymères

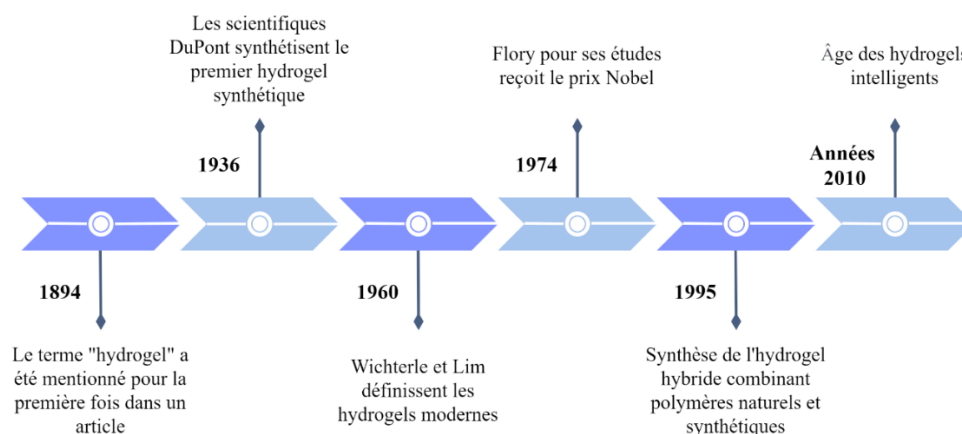
De nombreux nouveaux polymères sont synthétisés et seront développés dans le futur, les classer est donc utile pour faciliter la caractérisation de leurs propriétés [4,6].

## B. LES HYDROGELS

Après avoir présenté les polymères de manière brève et générale, la partie suivante abordera les hydrogels, leur histoire, leurs propriétés ainsi que leurs applications diverses.

### I. HISTORIQUE

En allant de leur découverte en 1960 à leur définition actuelle, les hydrogels ont une histoire riche, un bref aperçu historique de ce domaine est illustré dans le schéma I.3 [7,8].

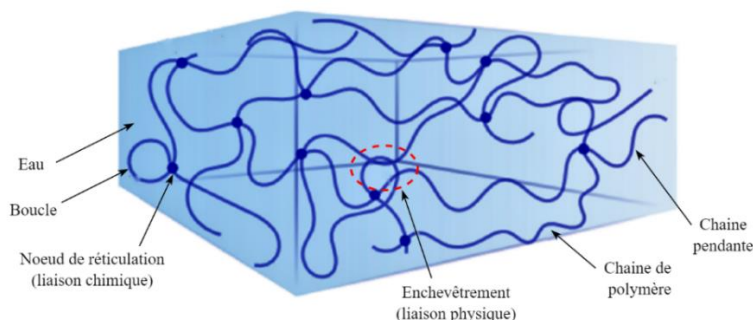


**Schéma I.3** : Chronologie de la recherche sur les hydrogels

### II. DÉFINITION

Un hydrogel est un réseau macromoléculaire tridimensionnel composé de chaînes de polymères hydrophiles, il se distingue par sa capacité réservoir qui lui confère le pouvoir d'absorber de l'eau de 10 à plus de 1000 fois sa masse sèche sans se dissoudre et tout en conservant sa forme [9,10].

Sa structure est caractérisée par des nœuds de réticulation formés à partir de liaisons chimiques fortes ou d'enchevêtrements physiques (permanents ou temporaires). La taille de la maille du réseau est la distance linéaire entre deux chaînes enchevêtrées voisines dans le réseau d'hydrogel [11,12].



**Schéma I.4** : Représentation du réseau hydrogel [9]

### III. CLASSIFICATION DES HYDROGELS

De par leur diversité les hydrogels ont fait l'objet d'une classification selon plusieurs critères, leur répartition est illustrée dans le schéma I.5 [13].

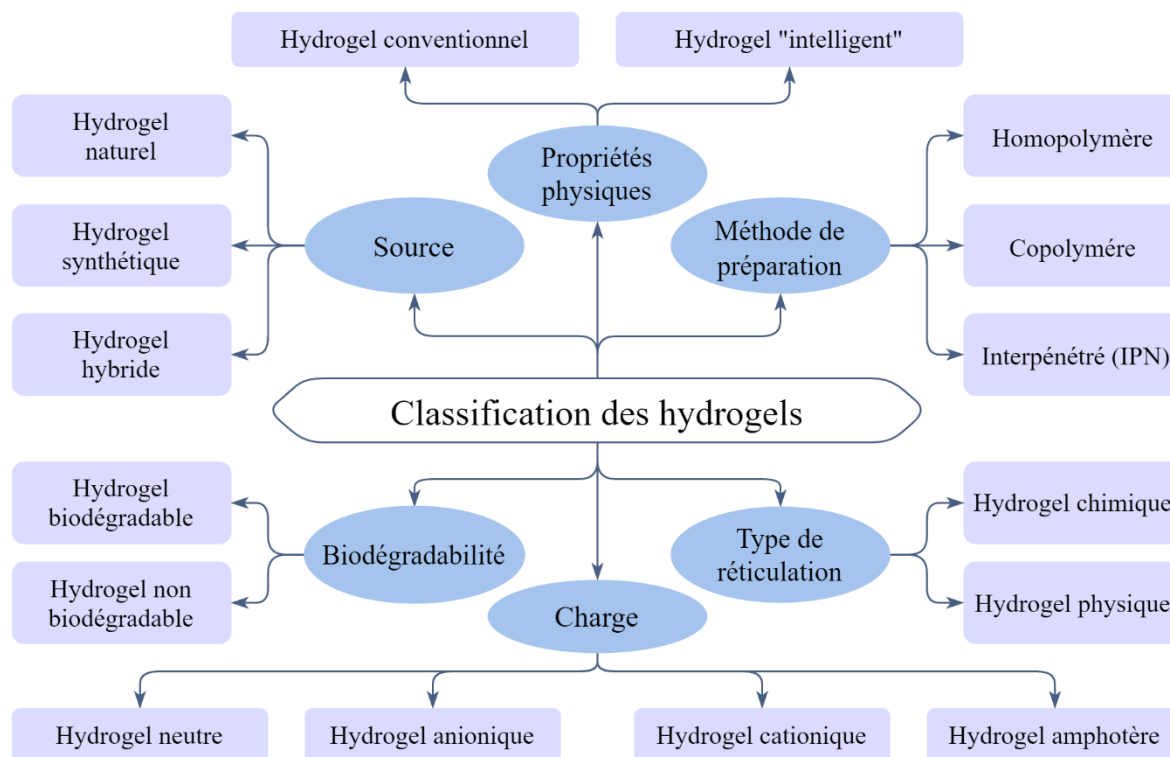


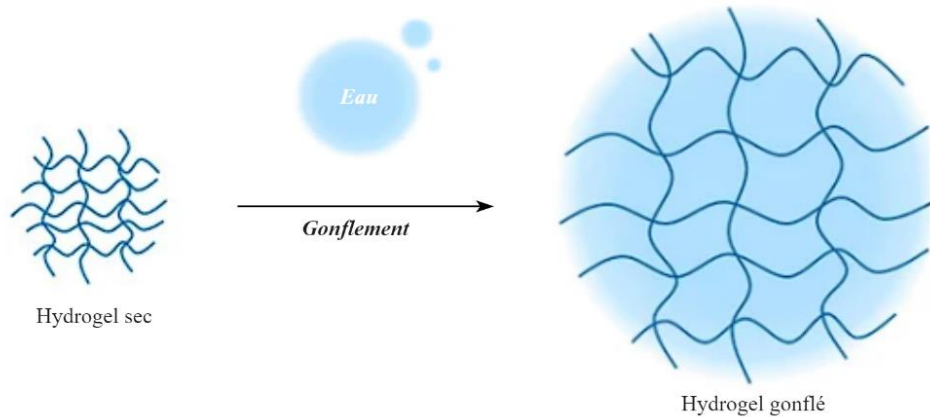
Schéma I.5 : Classification des hydrogels

### IV. PROPRIÉTÉS DES HYDROGELS

Les hydrogels possèdent une multitude de propriétés qu'il est nécessaire de répertorier afin de faciliter leur exploitation dans divers applications.

#### IV.1 Gonflement des hydrogels

Les hydrogels peuvent gonfler dans les milieux aqueux jusqu'à des milliers de fois leur poids sec. Cette propriété caractéristique est due notamment à la présence de groupements hydrophiles (principalement hydroxyle et carboxylique) des chaînes macromoléculaires qui interagissent avec les molécules d'eau. Une fois immergé, l'hydrogel gonfle en absorbant l'eau et retient cette dernière dans ses mailles jusqu'à atteindre un état d'équilibre (schéma I.6) [14].



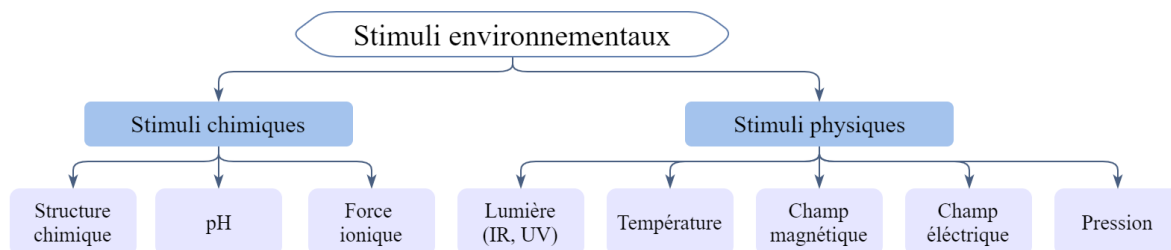
**Schéma I.6 :** Schéma représentatif du gonflement du réseau d'hydrogel [15]

Le taux de gonflement est un paramètre important dans les hydrogels, il peut être déterminé par l'équation suivante :

$$Q_{H_2O} = \frac{m_g - m_s}{m_s}$$

$Q_{H_2O}$  : Taux de gonflement exprimé en gramme de milieu par gramme d'échantillon sec ;  
 $m_s$  et  $m_g$  : Masse d'échantillon sec et gonflé respectivement [16].

Le gonflement est susceptible aux changements environnementaux de l'hydrogel d'où sa qualification de matériau « stimuable » ou « intelligent ». De nombreux stimuli affectent cette propriété ainsi les stimuli chimiques comprennent le pH, la force ionique et la structure chimique, tandis que les stimuli physiques comprennent les champs électrique et magnétique, la température, la lumière et la pression (schéma I.7) [8,14].



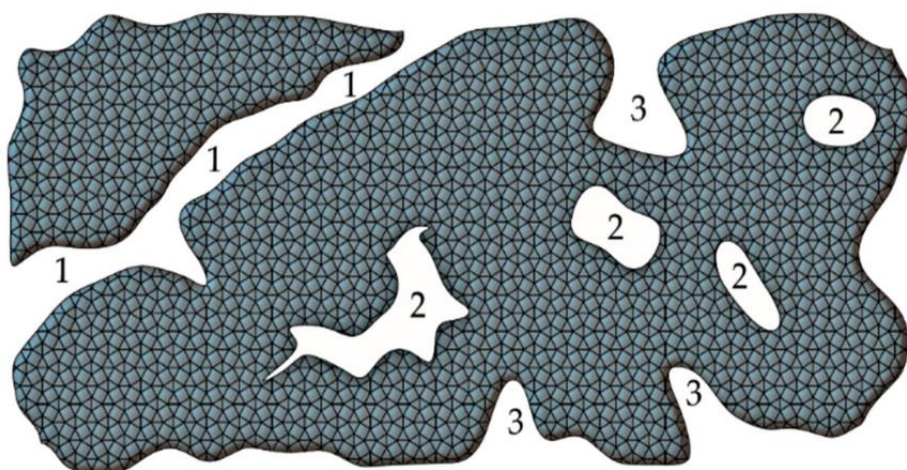
**Schéma I.7 :** Stimuli responsables de la variation du gonflement

Une fois le déclencheur environnemental disparu, les hydrogels retrouvent leur volume et leur forme d'origine. Ce changement en réponse à des stimuli externes spécifiques en fait des matériaux prometteurs pour diverses applications [14].

## IV.2 Porosité

Une autre caractéristique remarquable des hydrogels est leur structure hautement poreuse. La taille, la distribution ainsi que la forme des pores et leur interconnexion influent directement sur leur domaine d'utilisation. Cette propriété peut être influencée par la structure chimique du polymère, le pH, la température ainsi que la force ionique [8,11].

Les pores peuvent être divisés en pores ouverts et fermés (schéma I.8). Les premiers ayant un lien avec l'espace extérieur quant aux seconds ils n'en ont pas [17].



**Schéma I.8 :** Différents types de pores : (1) pores de transport, (2) pores fermés, (3) pores ouverts [17]

## IV.3 Biodégradabilité

La biodégradabilité des hydrogels est un processus durant lequel leurs liaisons (chimiques ou physiques) sont rompues soit biologiquement soit chimiquement. Cette propriété est affectée par des paramètres environnementaux locaux tels que la température et le pH qui peuvent accélérer/décélérer la dégradation de l'hydrogel par désenchevêtrement des chaînes, ou bien par hydrolyse [8,18].

Il est à noter que la porosité et la structure de l'hydrogel influent également sur le processus de dégradation, ainsi une porosité élevée et une réticulation importante donnent des temps de dégradation plus longs [8].

## IV.4 Biocompatibilité

Autre propriété des hydrogels leur biocompatibilité avec les tissus vivants, cela implique leur compatibilité avec l'organisme et la non toxicité de leurs produits de dégradation. Cette propriété est due essentiellement à leur forte teneur en eau, leur surface hydrophile présente une faible énergie libre interfaciale lorsqu'elle est en contact avec les

fluides corporels, de plus leur nature souple et caoutchouteuse minimise l'irritation des tissus environnants [17,18].

#### **IV.5 Auto-régénération**

La capacité d'auto-régénération des hydrogels est un phénomène intéressant. Cette propriété est définie comme la réponse suite à un facteur nuisible, l'hydrogel possède la capacité de reconstruire sa structure et de retrouver son état d'origine sans l'intervention de facteurs externes. Ce processus semble être extrêmement bénéfique et utile en termes d'utilisation en médecine régénérative et d'ingénierie tissulaire [17].

### **V. APPLICATIONS DES HYDROGELS**

Les hydrogels au vu de leurs nombreuses propriétés laissent entrevoir de multiples applications dans divers secteurs en raison de leur faible coût, de leur caractère non toxique et de leur respect de l'environnement.

#### **V.1 Applications biomédicales**

Les hydrogels sont idéaux dans les applications biomédicales car ils peuvent imiter les propriétés biologiques, chimiques et physiques des organes et des tissus biologiques en réponse aux changements des conditions environnementales. Ils trouvent des applications dans les implants médicaux, les muscles ou organes prothétiques, les biocapteurs, la cicatrisation, les bio adhésifs, ainsi que les matériaux de reconstruction des organes et de la peau artificielle [8,19].

#### **V.2 Applications pharmaceutiques**

L'administration contrôlée de médicaments est un facteur important dans l'industrie pharmaceutique, les effets secondaires indésirables sont réduits et la guérison est facilitée. Plusieurs mécanismes décrivent la libération de médicaments à partir d'un hydrogel : diffusion, contrôle chimique, gonflement et libération sensible à l'environnement. Ils sont utilisés dans l'administration d'anticancéreux et d'antibiotiques notamment l'insuline [8].

#### **V.3 Applications environnementales**

Les eaux usées des industries textiles et de papeterie contiennent des colorants en grandes quantités. Lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement ils sont non biodégradables, toxiques et cancérigènes. Les hydrogels sont étudiés dans la technologie de séparation comme adsorbant où des membranes sont préparées avec des taux d'adsorption/désorption rapides pour extraire les contaminants hydrosolubles [8,19].

Pour tenter d'atténuer l'excès de production d'eau et donc d'augmenter la production d'hydrocarbures, des hydrogels sont souvent injectés près des puits de forage, ainsi l'hydrogel opère comme agent de fermeture de l'eau pendant les opérations de récupération assistée du pétrole [19].

#### V.4 Applications agricoles

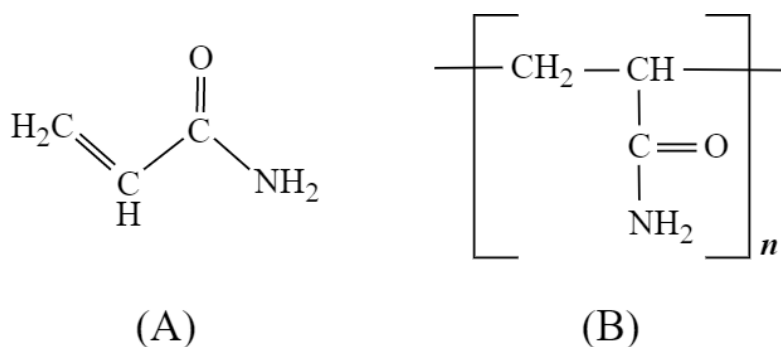
Une approche attrayante récemment étudiée concerne la libération contrôlée de nutriments dans les cultures à partir d'hydrogels chargés d'engrais afin d'éviter les pertes dues à la lixiviation. Les hydrogels sont des candidats potentiels pour combattre le changement climatique global comme support pour une libération soutenue et contrôlée de l'eau dans les zones arides et désertiques. Ils ont également prouvé leur efficacité contre l'érosion des sols [19].

### C. LE POLYACRYLAMIDE

*Après avoir défini les polymères puis les hydrogels nous mettrons l'accent sur le polyacrylamide, omniprésent dans la vie de tous les jours grâce à sa polymérisation relativement simple et économique, cette partie lui est dédiée.*

#### I. DÉFINITION

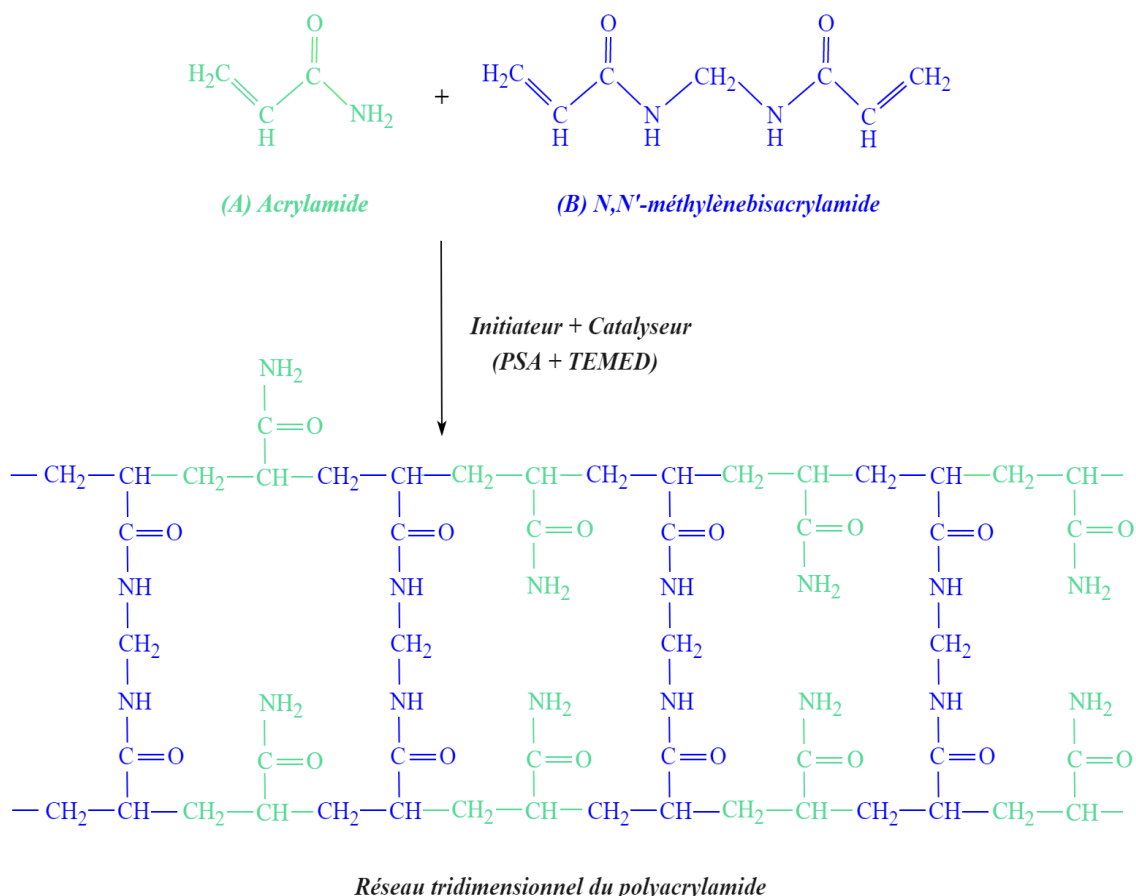
L'hydrogel de polyacrylamide (PAAm) (B-schéma I.9) est un gel aqueux stérile, atoxique, stable et non résorbable, il est obtenu par polymérisation du monomère acrylamide (AAm) (A-schéma I.9) en présence d'un agent de réticulation et d'un initiateur. L'acrylamide ( $C_3H_5NO$ ) est un solide cristallin, blanc, soluble dans l'eau, avec une bonne stabilité thermique. Il est extrêmement toxique sous sa forme non polymérisée mais bénin une fois polymérisé [20,21].



**Schéma I.9 :** Structures chimiques de l'acrylamide (A) et du polyacrylamide (B)

## II. SYNTHÈSE DU POLYACRYLAMIDE

La synthèse de l'hydrogel de polyacrylamide est réalisée par polymérisation radicalaire libre. Cette réaction se fait en solution aqueuse à partir du monomère acrylamide (AAM) et d'un agent de réticulation, le N,N'-méthylènebisacrylamide (bisAAM ou MBAA). Ce dernier est constitué de deux monomères d'acrylamide liés par un groupement méthylène (B-schéma I.10) [22].



**Schéma I.10** : Processus de polymérisation du polyacrylamide

La réaction de formation du gel est une polymérisation par addition vinylique, elle est couramment initiée et catalysée par le persulfate d'ammonium (PSA,  $N_2H_8S_2O_8$ ) et le N,N,N',N'-Tétraméthyléthylènediamine (TEMED) respectivement. La polymérisation est amorcée par la décomposition radicalaire du persulfate en présence du TEMED, puis les monomères d'acrylamide sont convertis en radicaux libres qui réagissent avec les monomères non activés pour commencer la réaction en chaîne de polymérisation. Par la suite le MBAA va lier ces chaînes de polyacrylamide par des liaisons covalentes créant ainsi un réseau tridimensionnel avec des espaces interstitiels (schéma I.10) [22,23].

### III. APPLICATIONS DU POLYACRYLAMIDE

Les hydrogels à base de polyacrylamide sont des matériaux polyvalents trouvant diverses applications dans plusieurs domaines : traitement des eaux usées, récupération du pétrole, dispositifs d'administration de médicaments. Ils jouent également un rôle clé dans la gestion de l'environnement. Le PAAm est aussi omniprésent dans le secteur agricole notamment dans la lutte contre l'érosion du sol [24,25].

**Tableau I.1** : Applications du PAAm dans divers domaines [25,26]

Domaine	Applications
Traitement des eaux	Clarification de l'eau potable, des effluents industriels, des eaux usées municipales ; filtration des boues primaires.
Industrie pétrolière	Récupération et flottation du pétrole, épaissement de l'eau.
Agriculture	Stabilisation des sols ; microencapsulation d'engrais, de fongicides et d'herbicides.
Médecine	Dispositifs d'administration de médicaments, muscles artificiels, lentilles de contact, chirurgie plastique et biomatériaux.

### D. LES POLYOXOMÉTALLATES

*La partie suivante consistera en une description des polyoxométallates (POMs), leur histoire, leurs structures et propriétés générales ainsi que leurs domaines d'application notamment celui de la catalyse.*

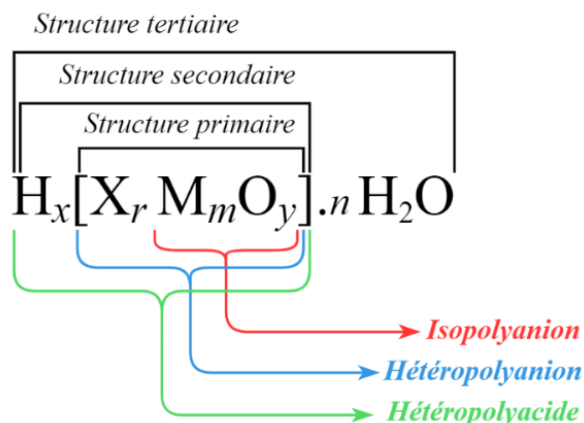
#### I. HISTORIQUE

C'est en 1826 que J.J. Berzelius réussit à isoler un précipité solide jaune obtenu lorsque du molybdate d'ammonium est ajouté en excès à de l'acide phosphorique et qui est maintenant connu sous le nom de  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  [26], cette date marque la naissance du premier POM. Plusieurs générations de chimistes se sont succédées pour percer le mystère de sa structure exacte sans succès, il a fallu attendre J.F. Keggin qui en 1933 grâce à la diffraction rayons X réussit à déterminer la structure cristallographique de cette molécule [27].

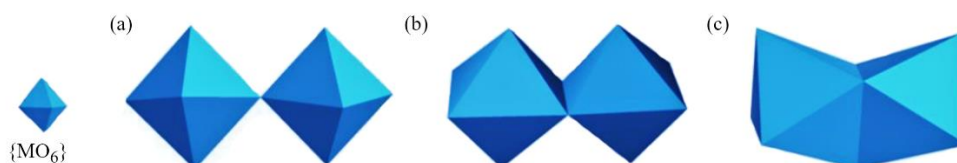
Les POMs sont longtemps restés des curiosités de laboratoire, ce n'est qu'à la fin des années 80 que des études approfondies menées par de nombreux chercheurs les ont mis en lumière et depuis des progrès considérables ont été réalisés tant dans la compréhension des méthodes de synthèse que dans l'exploitation des propriétés singulières des POMs [28].

## II. DÉFINITION

Les POMs sont en général constitués d'unités appelés polyèdres  $\{MO_n\}$  où  $n$  indique le nombre de coordination ( $n = 4-7$ ) et  $M$  le centre métallique constitué de métaux de transition de valence élevée ( $M = W^{VI}, V^V, Mo^{VI}, Nb^V, Ta^V$ ) (ce sont les « addenda ») liés entre eux par des oxo-ligands (O). Outre  $M$  et O, d'autres éléments généralement désignés par  $X$ , peuvent faire partie de la structure du POM, les éléments  $X$  ( $X = As, Si, P...$ ) sont les éléments dits centraux ou hétéroatomes (schéma I.11) [29,30].



Les polyèdres généralement de formule  $\{MO_6\}$  suivent un processus unique d'auto-assemblage, ils se lient en partageant des sommets, des arêtes et plus rarement des faces (schéma I.12) afin de donner naissance à divers structures des polyoxométallates. Cette diversité structurale confère aux POMs des propriétés riches et inédites [29].



**Schéma I.12** : Représentation des trois unions possibles entre deux octaèdres  $\{MO_6\}$

(a) partage de sommets, (b) partage d'arêtes et (c) partage de faces [31]

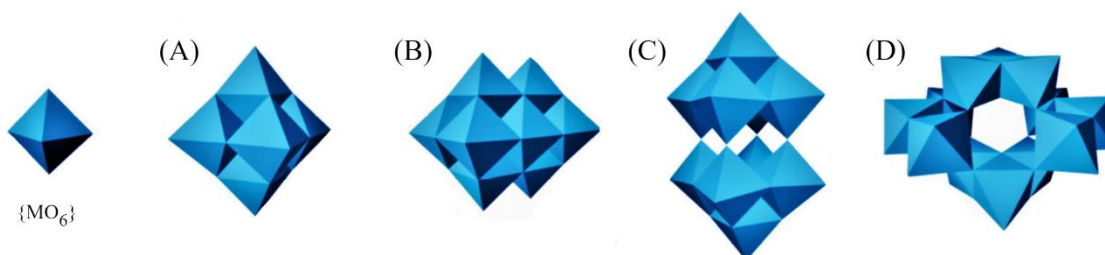
## III. DIVERSITÉ STRUCTURALE DES POMs

D'un point de vue structurel, les polyoxométallates sont un assemblage de polyèdres  $\{MO_x\}$ , l'atome métallique (M) occupe le centre du polyèdre, les atomes d'oxygène occupant les sommets. Leur assemblage entraîne l'existence d'un très grand nombre d'espèces

différentes, ainsi les POMs se subdivisent en deux sous-familles en fonction de l'absence ou de la présence de l'hétéroatome (X) [30].

### III.1 Isopolyanions (IPAs)

Les isopolyanions de formule  $[M_xO_y]^{n-}$  sont constitués d'octaèdres  $\{MO_6\}$ . Ils possèdent entre six et douze centres métalliques. Parmi les IPAs, La structure la plus représentative est celle de « Lindqvist » de formule générale  $[M_6O_{19}]^{n-}$ , il y a également le décavanadate  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ , le décatungstate  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$  ou encore le paratungstate  $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$  (schéma I.13) [32].



**Schéma I.13** : Représentations polyédriques des isopolyoxométallates :

(A) Lindqvist  $[M_6O_{19}]^{n-}$ , (B) le décavanadate  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ , (C) le décatungstate  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$  et (D) le paratungstate  $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$  [32]

### III.2 Hétéropolyanions (HPAs)

Les HPAs sont formés par la connexion de groupements  $\{MO_6\}$  autour d'un hétéroélément qui se trouve en environnement octaédrique  $\{XO_6\}$  ou tétraédrique soit  $\{XO_4\}$  soit  $\{XO_3\}$  [33]. Les HPAs sont caractérisés par le rapport M/X, où l'addenda M présente une forte proportion atomique comparée à celle de l'hétéroatome X. Les HPAs sont classés en structures types souvent associées au nom du chercheur à l'origine de leurs découvertes [33,34].

**Tableau I.2** : Formules des structures classiques des HPAs

Structure	Formule	Rapport M/X
Anderson	$[XM_6O_{24}]^{n-}$	6/1
Keggin	$[XM_{12}O_{40}]^{n-}$	12/1
Wells-Dawson	$[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$	18/2

### III.2.1 Structure d'Anderson

Cette structure a été prédite par Anderson en 1937 [35] et résolue plus tard par Evans en 1948 [36]. Aussi appelée structure d'Anderson-Evans, c'est la plus petite des structures communes. De formule de type  $[XM_6O_{24}]^{n-}$  pour un rapport de 6/1, elle est constituée de 6 octaèdres  $\{MO_6\}$  arrangés dans un même plan autour d'un seul hétéroatome X [37,38].

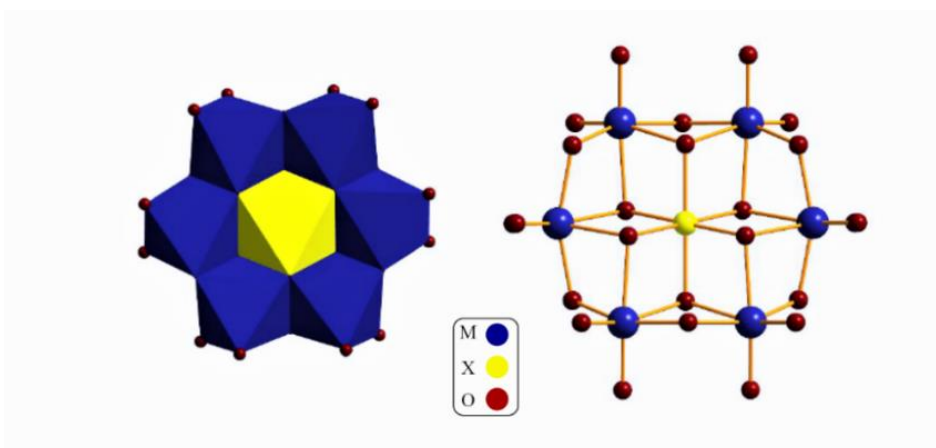


Schéma I.14 : Structure d'Anderson [38]

### III.2.2 Structure de Wells-Dawson

La structure de Wells-Dawson a été suggérée par Wells en 1945 [39]. Elle a été confirmée par Dawson en 1953 via la diffraction rayons X [40]. Cette structure de formule  $[X_2M_{18}O_{62}]^{6-}$  pour un rapport M/X de 18/2, est composée de deux entités monomériques  $[XM_9O_{34}]^{n-}$  dérivant de la structure de Keggin [41].

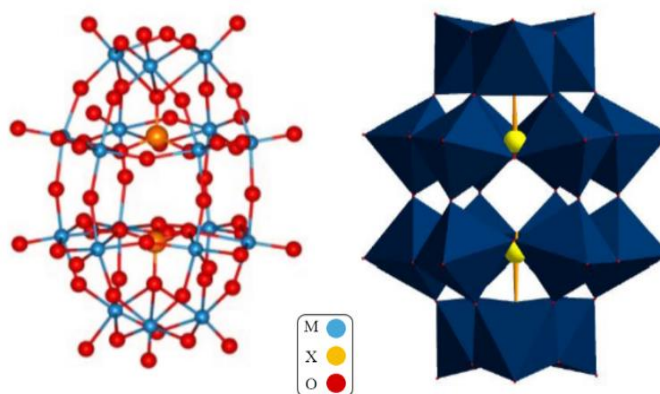


Schéma I.15 : Représentation structurale de Wells-Dawson

*Dans la suite de ce travail et en particulier de cette étude bibliographique, nous nous focaliserons sur les hétéropolyanions de type Keggin.*

### III.2.3 Structure de Keggin

C'est la toute première structure des polyoxométallates à être découverte en 1933 par J.F. Keggin dont elle porte le nom [27]. Elle se caractérise des autres structures par sa formule générale  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  et son rapport M/X de 12/1.

#### a. Structure primaire

C'est la structure de formule générale  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , elle résulte de l'assemblage d'octaèdres  $\{MO_6\}$  autour d'un tétraèdre  $\{XO_4\}$ . Trois octaèdres  $\{MO_6\}$  se lient par leurs arêtes pour former des unités  $\{M_3O_{13}\}$  appelées « triades » (schéma I.16). Ces triades au nombre de quatre liées par leur sommets s'assemblent autour du tétraèdre  $\{XO_4\}$  pour former l'hétéropolyanion de Keggin (schéma I.17) [33,37].

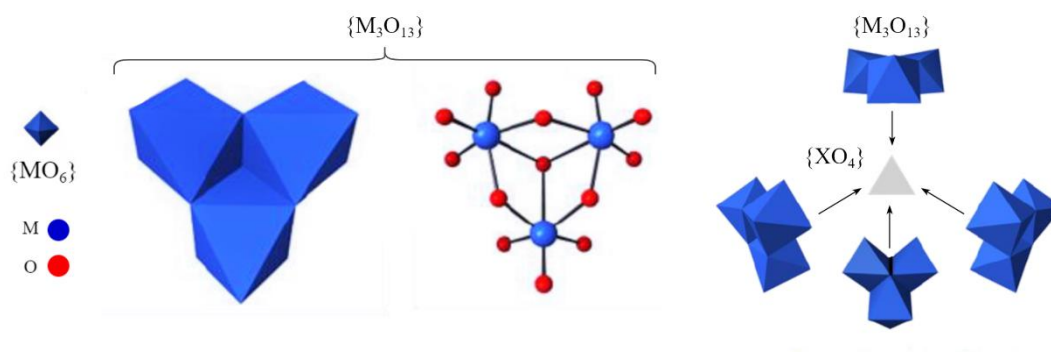


Schéma I.16 : Représentation des éléments de la structure de Keggin

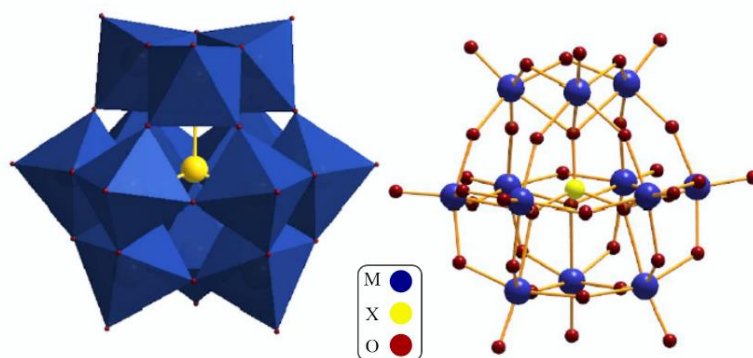


Schéma I.17 : Structure de Keggin

Bien qu'étant tous des atomes d'oxygène, les 40 atomes constituant la structure de Keggin ne sont pas identiques, ils sont répartis en quatre groupes selon leur emplacement au sein de la structure [37] comme décrit dans le tableau I.3.

**Tableau I.3 :** Différents atomes d'oxygène de la structure de Keggin

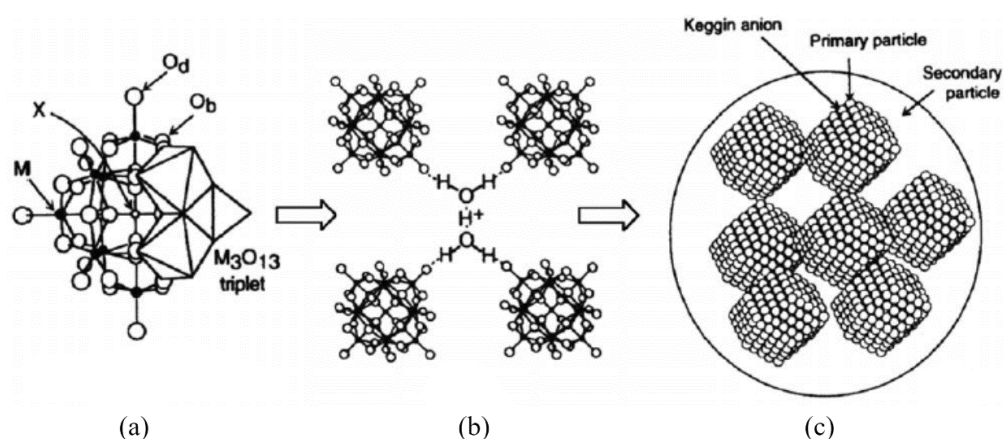
Type d'atome	Emplacement et liaison
4 O <sub>a</sub>	Entre l'hétéroatome (X) et les 4 triades {M <sub>3</sub> O <sub>13</sub> }
12 O <sub>b</sub>	Entre les 4 triades {M <sub>3</sub> O <sub>13</sub> } (aux sommets)
12 O <sub>c</sub>	Entre les octaèdres {MO <sub>6</sub> } d'une même triade {M <sub>3</sub> O <sub>13</sub> } (par les arêtes)
12 O <sub>d</sub>	Appartiennent à un seul octaèdre {MO <sub>6</sub> } (atomes terminaux)

### b. Structure secondaire et tertiaire

L'anion de Keggin est la structure primaire, qui lié à d'autres anions donnent des structures secondaires. Cette structure est un arrangement d'hétéropolyacides en une structure CFC (Cubique à Face Centrée) en présence de molécules d'eau et de contre-cations de dihydronium (H<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>+</sup>) qui sont connectés aux atomes d'oxygène terminaux de quatre anions [42] (schéma I.18). Les HPAs peuvent contenir jusqu'à 30 molécules d'eau par anion, quantité qui diminue progressivement en augmentant la température [43].

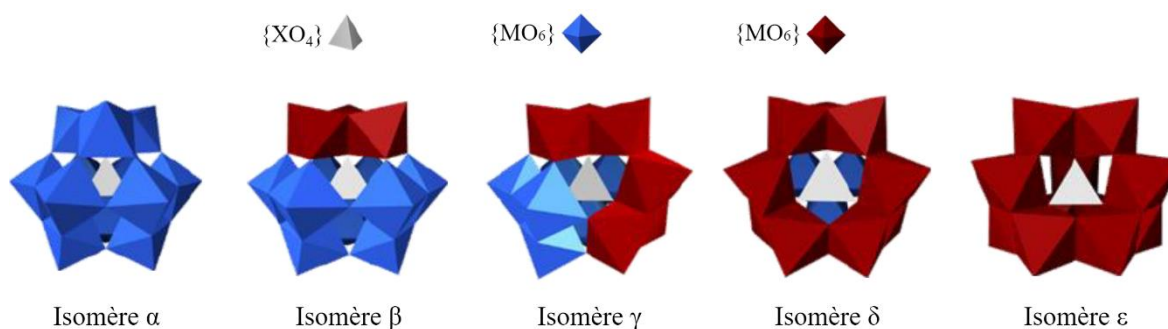
La structure tertiaire quant à elle, est définie par la taille et la disposition des particules, la taille et la structure des pores et la distribution des protons à l'intérieur des particules [44]. Ces paramètres sont responsables de la surface des HPAs et de l'accessibilité des substrats aux sites acides des HPAs [45].

Les modifications structurelles ainsi que l'état d'hydratation affectent l'acidité et les propriétés d'adsorption des HPAs impactant les propriétés catalytiques de ces matériaux [43,45].

**Schéma I.18 :** (a) Structure primaire, (b) structure secondaire, (c) structure tertiaire [46]

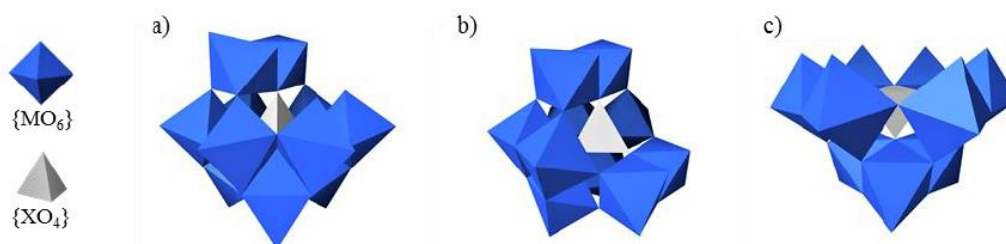
### c. Dérivés de la structure de Keggin

La structure de Keggin possède cinq types d'isomères correspondants chacun à la rotation de  $60^\circ$  d'une des triades  $\{M_3O_{13}\}$ . L'isomère  $\alpha$  est le plus stable [37]. Les isomères  $\beta$  [47],  $\gamma$  [48],  $\delta$ , et  $\varepsilon$  [49] sont respectivement obtenus par rotation de  $\pi/3$  d'un, deux, trois ou quatre triades de l'isomère  $\alpha$  [37]. L'isomère  $\varepsilon$  issu de la rotation de toutes les triades  $\{M_3O_{13}\}$  est parfois appelé anti-Keggin [41].



**Schéma I.19** : Représentation des isomères de Keggin

L'hydrolyse sélective de POMs de type Keggin  $\{XM_{12}\}$  avec une solution basique conduit à la perte d'un, deux ou trois atomes métalliques d'une même triade ou de triades  $\{M_3O_{13}\}$  différentes pour des rapports M/X respectifs de 11, 10 ou 9. Les structures obtenues sont dites « lacunaires » ou « vacantes ». Des dérivés peuvent ainsi être formés : monovacants  $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$   $\{XM_{11}\}$ , divacants  $[XM_{10}O_{36}]^{n-}$   $\{XM_{10}\}$  ou trivacants  $[XM_9O_{34}]^{n-}$   $\{XM_9\}$  [50] (schéma I.20).

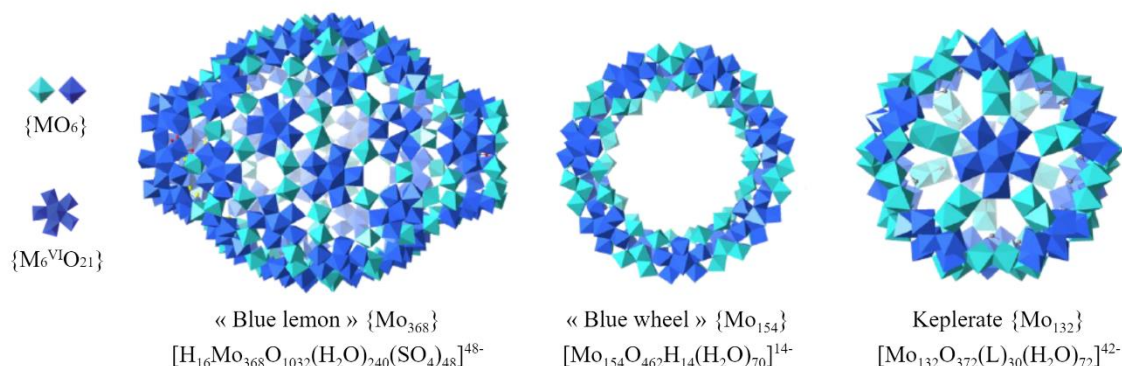


**Schéma I.20** : Structures lacunaires de Keggin : a) monovacante  $\{XM_{11}\}$ , b) divacante  $\{XM_{10}\}$  et c) trivacante  $\{XM_9\}$

#### III.2.4 POMs géants

En plus des petites structures « communes », les POMs peuvent aussi former des structures complexes dites « géantes » possédant jusqu'à plusieurs centaines de centres métalliques. Parmi les structures les plus iconiques, les plus connues sont sans doute les POMs de type Keplérate  $\{Mo_{132}\}$  (schéma I.21). Un autre exemple bien connu est le *blue*

*wheel* (roue bleue)  $\{\text{Mo}_{154}\}$  une roue géante possédant une cavité centrale. Le plus gros POM à avoir été synthétisé à ce jour est le  $\{\text{Mo}_{368}\}$  surnommé *blue lemon* (citron bleu) ou *Hedgehog* (hérisson) [33].



**Schéma I.21** : Représentation des POMs « géants »

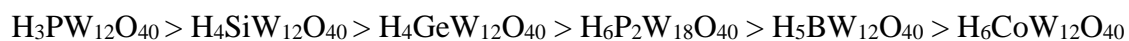
#### IV. PROPRIÉTÉS DES POMs

La complexité et la diversité structurale des polyoxométallates leur confèrent une multitude de propriétés attrayantes qui seront répertoriées dans cette partie.

##### IV.1 Propriétés acides

En milieu aqueux, la plupart des POMs sont solubles et sont des acides forts, d'où la dénomination habituelle d'isopolyacides ou d'hétéropolyacides et cela malgré leurs charges négatives élevées, ceci est lié à leur faible densité de charge de surface [51]. Dans de nombreux cas, leur pKa est proche de 1, parfois même inférieur à 0, ce qui implique que tous leurs protons peuvent être libérés dans l'eau [52]. Les hétéropolyanions sont des acides de Brønsted considérablement plus forts que les acides minéraux communs HX (X : Cl, Br, I) et les oxacides ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) [53].

De nombreuses méthodes ont été employées pour déterminer l'acidité des POMs tant sur le plan qualitatif que quantitatif. Une approche utilisant le titrage en présence d'indicateurs de Hammett, a permis de classer les POMs en fonction de leur acidité décroissante dans l'acétonitrile [54] :



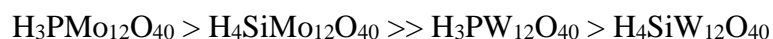
Ainsi l'acidité diminue lorsque le nombre de protons augmente. Cependant, il est difficile de prédire les acidités relatives de composés ayant des structures différentes. D'un point de vue

général, le degré d'hydratation des POMs a été démontré comme un facteur principal influençant le nombre et la force de leurs sites acides [55].

#### IV.2 Propriétés oxydo-réductrices

Une autre propriété des POMs est qu'ils sont de puissants agents oxydants. Grâce à leur composition : des atomes de métal dans un état d'oxydation élevé (V ou VI), possédant une configuration électronique  $d^0$  ou  $d^1$ , liés à des atomes de  $O^{2-}$ . La couche de valence des métaux vide, ils sont capables d'accepter des électrons sans modification géométrique notable. Un changement de couleur est induit en raison de l'intensité des transitions électroniques (d-d) et de transfert de charge [52].

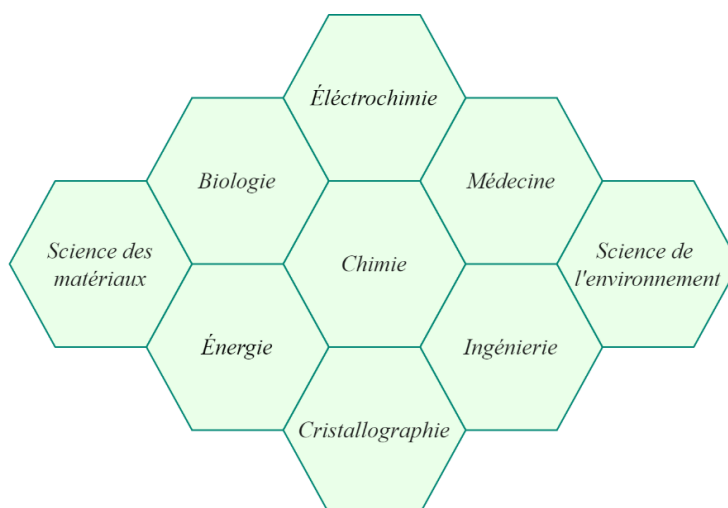
Un classement de polyoxométallates a été proposé en fonction de leur capacité décroissante de réduction, basée sur les valeurs de leur potentiel d'oxydation [56] :



Les potentiels redox des polyoxoanions dépendent de la structure et de la charge moléculaire, ainsi que de la nature des atomes métalliques. De plus, les propriétés redox d'un même POM peuvent être ajustées et choisies à volonté en agissant sur certains paramètres, notamment la composition du POM et celle du milieu [52].

#### V. APPLICATIONS DES POMs

Au cours des dernières décennies les POMs ont suscité un intérêt grandissant. Ces matériaux polyvalents aux propriétés spectaculaires couplées à leur grande variété structurale en fait de très bons candidats pour des applications diverses [51] (schéma I.22) dont les plus récentes concerne la médecine dans le développement d'anti cancéreux [57], de traitement contre le diabète [58] en passant par la développement d'imagerie [59] et de médicaments contre l'Alzheimer [60], l'énergie pour son stockage et sa conversion [61,62] et la capture de  $CO_2$  [63] pour ne citer que celles-là.



**Schéma I.22 :** Domaines d'application des POMs

*Au regard de notre travail un intérêt particulier sera accordé aux applications catalytiques des polyoxométallates.*

## VI. ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES POMs

Du fait de leur versatilité (stabilité thermique, facilité de synthèse et de modification et faible impact sur l'environnement), les POMs sont sans conteste d'excellents candidats pour la catalyse. Ce sont des catalyseurs très efficaces pour les deux types de la catalyse acide et redox. Ils peuvent aussi être utilisés en phase homogène et en phase hétérogène [53,55].

*Le nombre de processus catalytiques incluant des POMs étant trop important, il n'est pas possible de tous les développer dans ce mémoire. Dans le cadre de ce travail, seules les réactions catalytiques acides seront mises en avant.*

### VI.1 Catalyse homogène

Les polyoxométallates présentent une forte acidité de Brønsted pouvant être mise à profit dans des processus de catalyse acide. Malgré leur importante variété, les hétéropolytungstates ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) sont les plus utilisés grâce à leur forte acidité, leur stabilité thermique et leur faible potentiel d'oxydation. D'autres structures, telles que celle de Dawson et les lacunaires dérivant des anions de Keggin, peuvent également être utilisées comme catalyseurs. Le problème majeur de ces composés lorsqu'ils sont utilisés en catalyse homogène reste le recyclage. Leur prix étant plus élevé que les acides minéraux classiques, il est essentiel de pouvoir les recycler afin de les réutiliser. Cependant, leur récupération est difficile, et ce n'est que pour quelques réactions en catalyse homogène que ces composés sont recyclés [64].

## VI.2 Catalyse hétérogène

Les POMs interviennent également en catalyse hétérogène, son attrait repose sur la possibilité d'isolement et de séparation du catalyseur du milieu réactionnel [65]. La surface spécifique des POMs non supportés est généralement faible, de l'ordre de  $1-10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , pour contourner cet obstacle une fixation sur un support solide (de surface spécifique élevée) s'impose [66].

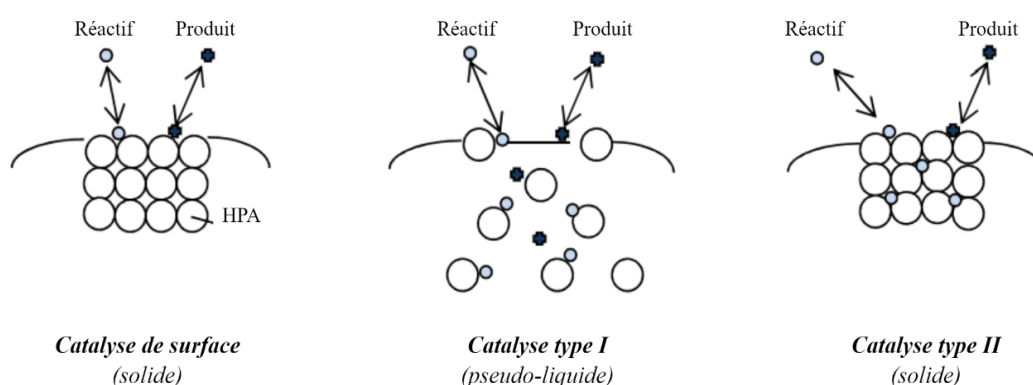
Différents supports ont été utilisés pour la préparation de matériaux hybrides à base de POMs. Les supports adéquats sont acides ou neutres comme la silice ( $\text{SiO}_2$ ), le charbon actif et les résines acides échangeuses d'ion [64].

### - Modes d'action des POMs en catalyse hétérogène

Il existe trois modes de catalyse bien différents pour les HPA's solides :

- La catalyse de surface où seules les couches externes du solide sont impliquées (les pores sont inclus)
- La catalyse de type I (pseudo-liquide), où l'HPA solide adopte un comportement liquide. Les molécules réactives pénètrent entre les hétéropolyanions et réagissent à l'intérieur de la masse solide, puis libèrent les produits à l'extérieur de la masse solide.
- La catalyse de type II peut être observée il s'agit d'une oxydation à haute température. Les porteurs redox (protons et électrons) se diffusent dans la masse solide, l'ensemble du catalyseur participe au cycle redox.

La polarité et la taille des réactifs ainsi que les conditions de réaction déterminent le type de catalyse dominant [67].



**Schéma I.23 :** Représentation schématique des différents types de réactions catalytiques hétérogènes sur hétéropolycomposés [37]

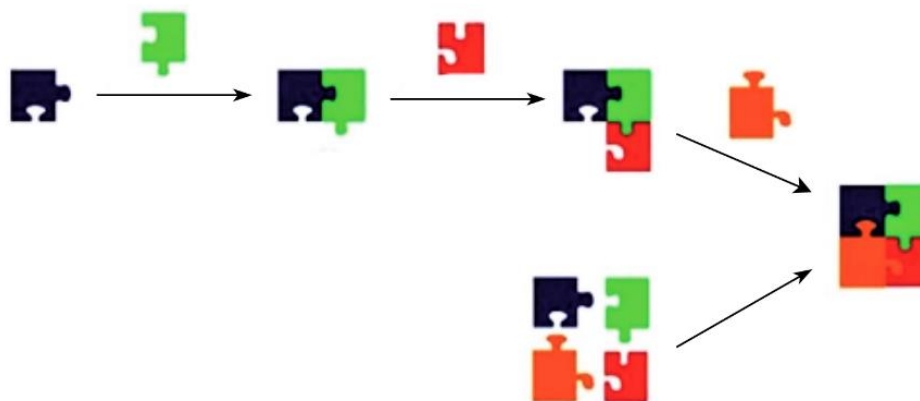
## E.RÉACTION DE BIGINELLI

*Pour clore cette partie bibliographique nous aborderons une réaction multicomposants phare, celle de Biginelli*

### I. RÉACTIONS MULTICOMPOSANTS

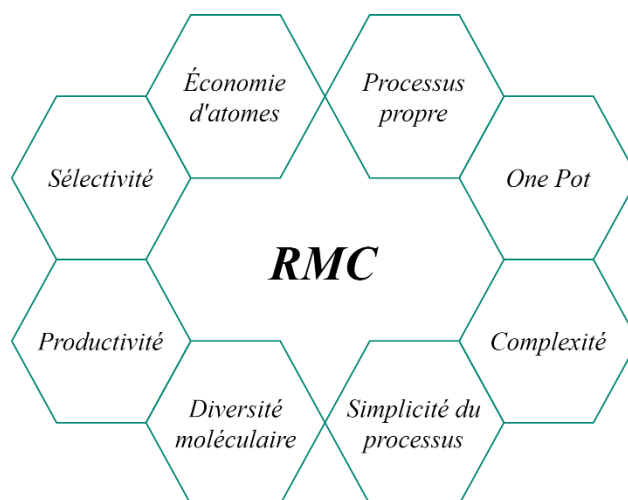
Les réactions multicomposants (RMC) impliquent la combinaison de trois réactifs ou plus dans un seul récipient afin de produire un produit final présentant les caractéristiques de tous les réactifs [68]. La première contribution au développement de la chimie multicomposante a été apportée par Strecker en 1850 [69]. Depuis une variété de RMC a été rapportée, dont la réaction de Hantzsch, de Passerini, et d'Ugi. Les RMC sont également appelées processus en « cascade », « domino » et « un seul pot » [68].

Les réactions multicomposants (RMC) sont des outils d'une importance primordiale en tant que stratégie centrale pour atteindre des transformations écologiques et durables dans la chimie moderne par rapport à la synthèse linéaire par étapes [70] (schéma I.24).



**Schéma I.24 :** Représentation d'une synthèse linéaire par étapes comparée à une réaction multicomposants (RMC)

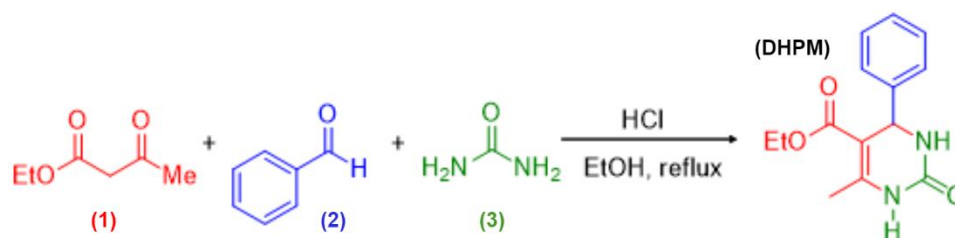
Les RMC sont ainsi qualifiées comme principales porte-drapeaux de la chimie moderne dite « verte ». Dotées de plusieurs avantages ceux-ci sont illustrés dans le schéma I.25 [71].



**Schéma I.25 :** Avantages des réactions multicomposants

## II. RÉACTION DE BIGINELLI

En 1891, le chimiste italien Pietro Biginelli a réalisé une réaction de condensation employant du benzaldéhyde (2), de l'acétoacétate d'éthyle (1) et de l'urée (3) dans de l'éthanol à reflux (schéma I.26). Après refroidissement du mélange réactionnel, le précipité obtenu a été filtré et recristallisé pour fournir un composé pur. L'analyse de ce composé a mis en évidence la formule  $C_{14}H_{16}N_2O_3$ , indiquant l'incorporation de tous les atomes des trois réactifs [72]. Cette date marque la naissance de la *5-ethoxycarbonyl-4-phenyl-6-methyl-3,4-dihydropyridin-2(1H)-one* connue sous l'acronyme de DHPM [71].



**Schéma I.26 :** Réaction de Biginelli

## III. APPLICATIONS DES DHPMs

Les *3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones* (DHPMs) issues de la polycondensation de Biginelli sont des composés hétérocycliques. Au cours des dernières décennies, ces composés ont suscité un intérêt en chimie médicinale en raison de leur activité biologique polyvalente [74]. La variété des aspects pharmacologiques associés aux DHPMs mais également à leurs dérivés comprend d'innombrables applications (schéma I.27).

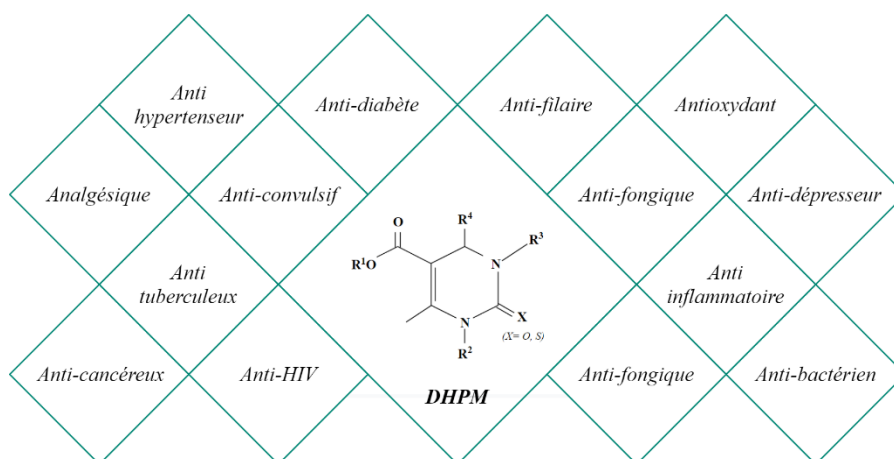


Schéma I.27 : Propriétés pharmacologiques de la 3, 4-dihydropyrimidin-2(1H)-one

#### IV. DÉVELOPPEMENTS DE LA RÉACTION DE BIGINELLI

La réaction de Biginelli basée sur la condensation de trois composants, à savoir aldéhyde/acétoacétate d'éthyle/urée dans des conditions fortement acides est une réaction relativement simple. Cependant, le protocole traditionnel de Biginelli souffre souvent de faibles rendements, de toxicité des acides minéraux utilisés et nécessite des temps de réaction relativement longs (15-20 h) [75].

L'intérêt croissant pour les DHPM a induit un nombre important de travaux consacrés au développement de nouveaux catalyseurs et de nouvelles procédures de synthèse qui sont plus douces, à haut rendement et plus efficaces [68].

*Ci-dessous seront répertoriés les différents catalyseurs intervenant lors de la synthèse de Biginelli. Toutefois devant la richesse des travaux et des recherches effectuées au fil des années, nous nous contenterons de dresser un compte-rendu non exhaustif.*

##### IV.1. Variation catalytique de la synthèse de Biginelli

###### IV.1.1. Acides de Brønsted

En dehors du HCl, de nombreux acides ont été exploités à des fins catalytiques comme l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH), l'acide formique (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), l'acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), et l'acide trifluoroacétique (TFA, C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) [76,77].

###### IV.1.2. Acides de Lewis

Nombre d'acides de Lewis ont été utilisés dans la synthèse de Biginelli. Parmi eux, les halogénures d'acides notamment les chlorures, d'autres acides à base de métaux de transition comme les nitrates, les triflates et d'autres sels ont donné d'excellents rendements et réduit considérablement le temps de réaction [78].

### ***IV.1.3. Liquides ioniques***

L'utilisation des liquides ioniques comme catalyseurs en synthèse organique a attiré beaucoup d'attention. Ils sont aussi considérés comme les solvants verts du siècle dernier. Parmi ceux testés dans la réaction de Biginelli il y a le [Bmim][FeCl<sub>4</sub>], le [Hmim]HSO<sub>4</sub>, le [C<sub>4</sub>mim][HSO<sub>4</sub>], le [Bmim]BF<sub>4</sub> et le [Bmim]PF<sub>6</sub> pour ne citer que ceux-là [76,78].

### ***IV.1.4. Biocatalyseurs***

Des travaux ont rapporté une utilisation de biocatalyseurs dans cette réaction notamment de la levure de fermentation et de différents enzymes [78].

### ***IV.1.5. Organocatalyseurs***

Divers organocatalyseurs tels que l'acide tartrique, l'acide oxalique, l'acide citrique, l'acide lactique ont été cités dans plusieurs travaux. Dans ce sens, du jus d'ananas a également été employé [77,78].

### ***IV.1.6. Hétéropolyacides de Keggin***

Grâce à leur fort caractère acide, les hétéropolyacides de Keggin sont des matériaux très intéressants pour la synthèse de DHPMs tels que H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>5</sub>PW<sub>10</sub>V<sub>2</sub>O<sub>40</sub> et H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [76,77].

### ***IV.1.7. Catalyseurs supportés***

Les catalyseurs supportés assurent la réutilisation du système catalytique. Le gel de silicium, l'argile, le graphite, les polymères mais également les cristaux tels que la zéolithe figurent parmi les supports utilisés [76,77].

En plus de la variation des réactifs et de la présence de catalyseurs, l'utilisation d'ultrasons et le recours aux irradiations par micro-ondes s'avère bénéfique pour l'amélioration des conditions et du rendement de la réaction de Biginelli [78].

- [1] M. Fontanille, Y. Gnanou, « Chimie et physico-chimie des polymères », 3ème édition, Dunod, 2014.
- [2] U.W. Gedde, M.S. Hedenqvist, « Fundamental Polymer Science », 2ème édition, Cham : Springer, 2019.
- [3] C.E. Carraher Jr., « Seymour/Carraher's Polymer Chemistry », 7ème édition, Boca Raton : CRC Press, 2007.
- [4] S.A. Vendan, M. Natesh, A. Garg, L. Gao, « Confluence of Multidisciplinary Sciences for Polymer Joining », Springer Singapore, 2019.
- [5] F.W. Harris, « Introduction to Polymer Chemistry », Journal of Chemical Education, Volume 58, n° 11, p. 837, 1981.
- [6] S.Y. Lin, « An Overview of Advanced Hyphenated Techniques for Simultaneous Analysis and Characterization of Polymeric Materials », Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Volume 41, n° 06, p. 482-530, 2016.
- [7] S.J. Buwalda, K.W. Boere, P.J. Dijkstra, J. Feijen, T. Vermonden, W.E. Hennink, « Hydrogels in a historical perspective: From simple networks to smart materials », Journal of controlled release, Volume 190, p. 254-273, 2014.
- [8] V.K. Thakur, M.K. Thakur, « Hydrogels: Recent Advances », Springer, 2018.
- [9] J. Macron, « Hydrogels en milieux immergés: de l'adhésion macroscopique aux mécanismes moléculaires », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, France, 2014.
- [10] H. Boumalha, « Élaboration de matériaux composites polymères superabsorbants / additifs et étude leurs performances, pour une application dans les produits d'hygiène », Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène, Algérie, 2014.
- [11] S. Mhiri, « Élaboration et caractérisation d'hydrogels à base de monomères biosourcés par la réaction de Diels-Alder », Thèse de doctorat, Université de Lyon, France, Université de Sfax, Maroc, 2018.
- [12] V.S. Raghuwanshi, G. Garnier, « Characterisation of hydrogels: Linking the nano to the microscale », Advances in colloid and interface science, Volume 274, p. 102044, 2019.
- [13] S. Anil Kumar, K. Ashiwini, S. Mantry, « An Overview : Hydrogel », International Journal of Innovative Pharmaceutical Sciences and Research, Volume 02, n° 10, p. 2533-2562, 2014.

- [14] M. Bradai, « Synthèse et Etude Physico-chimique de Nouveaux polyélectrolytes à base d'hydrogels de poly(Styrène sulfonate de sodium-réticulé-Tetraéthylène glycol diméthacrylate) », Thèse de doctorat, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, Algérie, 2018.
- [15] L. Van Gheluwe, I. Hourpa, C. Gaigne, E. Munnier, « Polymer-Based Smart Drug Delivery Systems for Skin Application and Demonstration of Stimuli-Responsiveness », *Polymers*, Volume 13, n° 08, p. 1285, 2021.
- [16] P.P. Pande, « Polymer hydrogels and their applications », *International Journal of Materials Science*, Volume 12, n° 01, p. 11-14, 2017.
- [17] A. Chyzy, M.E. Plonska-Brzezinska, « Hydrogel Properties and Their Impact on Regenerative Medicine and Tissue Engineering », *Molecules*, Volume 25, n° 24, p. 5795, 2020.
- [18] S.K. Gulrez, S. Al-Assaf, G.O. Phillips, « Hydrogels: methods of preparation, characterisation and applications », *Progress in molecular and environmental bioengineering-from analysis and modeling to technology applications*, p. 117-150, 2011.
- [19] F. Ullah, M.B.H. Othman, F. Javed, Z. Ahmad, H.M. Akil, « Classification, processing and application of hydrogels: A review », *Materials Science and Engineering: C*, Volume 57, p. 414-433, 2015.
- [20] M. L. Oyen, « Mechanical characterisation of hydrogel materials », *International Materials Reviews*, Volume 59, n° 01, p. 44-59, 2014.
- [21] P.J.D.A. Sobral, « Diffusivité de l'eau dans le gel polyacrylamide-eau autour de la transition vitreuse », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 1992.
- [22] M. Bassil, « Muscles artificiels à base d'hydrogel électroactif », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, France, 2009.
- [23] F. Sabbagh, I.I. Muhamad, « Acrylamide-based hydrogel drug delivery systems: release of acyclovir from MgO nanocomposite hydrogel », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 72, p. 182-193, 2017.
- [24] S.J. Joshi, R.M. Abed, « Biodegradation of polyacrylamide and its derivatives », *Environmental Processes*, Volume 04, n° 02, p. 463-47, 2017.

- [25] A. Tangri, « Polyacrylamide based hydrogels : synthesis, characterization and applications », *International Journal of Pharmaceutical, Chemical & Biological Sciences*, Volume 04, n° 04, 2014.
- [26] J.J. Berzelius, « Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdäns », *Annalen der Physik*, Volume 82, n° 04, p. 369-392, 1826.
- [27] J.F. Keggin, « The structure and formula of 12-phosphotungstic acid », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, Volume 144, n° 851, p. 75-100, 1934.
- [28] X. López, J.J. Carbó, C. Bo, J.M. Poblet, « Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective », *Chemical Society Reviews*, Volume 41, n° 22, p. 7537-7571, 2012.
- [29] S. Herrmann, « New synthetic routes to polyoxometalate containing ionic liquids: an investigation of their properties », Springer, 2015.
- [30] X.L. Fernández, « Theoretical study of the basicity and the redox properties of heteropolyanions », Thèse de doctorat, Université Rovira i Virgili, Espagne, 2004.
- [31] A. Boulmier, « Synthèse de polyoxométallates hybrides et étude de leurs propriétés en biologie et en optique », Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, France, 2018.
- [32] Y. Martinetto, « Développement de nouveaux Liquides Ioniques à base de Polyoxométallates comme catalyseurs d'oxydation appliqués à la valorisation de la biomasse », Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, France, 2020.
- [33] W. Salomon, « Incorporation de polyoxométallates dans des matériaux hybrides de type MOFs pour des applications en magnétisme et en électrocatalyse », Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, France, 2016.
- [34] M. Attoui, « Nanocatalyseurs hélicoïdaux chiraux à base de polyoxométallates pour les réactions d'oxydation énantiosélectives », Université de Bordeaux, France, 2018.
- [35] J.S. Anderson, « Constitution of the poly-acids », *Nature*, Volume 140, n° 3550, p. 850-850, 1937.
- [36] H.T. Evans Jr., « The crystal structures of ammonium and potassium molybdotellurates », *Journal of the American Chemical Society*, Volume 70, n° 03, p. 1291-1292, 1948.

- [37] M. Greber, « Synthèse de précurseurs hétéropolyanioniques réduits pour la catalyse », Thèse de doctorat, Université de Lille 1, France, 2013.
- [38] C. Sartzi, « Exploring redox-driven self-assembly of mixed metal polyoxometalates », Thèse de doctorat, Université de Glasgow, Écosse, 2016.
- [39] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 1ère édition, Oxford University Press, Oxford, 1945.
- [40] B. Dawson, « The structure of the 9 (18)-heteropoly anion in potassium 9 (18)-tungstophosphate,  $K_6(P_2W_{18}O_{62}) \cdot 14H_2O$  », *Acta Crystallographica*, Volume 06, n° 02, p. 113-126, 1953.
- [41] M. Dufaye, « Synthèses, caractérisations et cristallographie de polyoxométallates incorporant des actinides et des lanthanides comme simulants d'actinides », Thèse de doctorat, Université de Lille 1, France, 2019.
- [42] N.C. Coronel, M.J. Da Silva, « Lacunar keggins heteropolyacid salts: soluble, solid and solid-supported catalysts », *Journal of Cluster Science*, Volume 29, n° 02, p. 195-205, 2018.
- [43] G. Marcì, E.I. García-López, L. Palmisano, « Heteropolyacid-based materials as heterogeneous photocatalysts », *European Journal of Inorganic Chemistry*, Volume 2014, n° 01, p. 21-35, 2014.
- [44] G. Mestl, T. Ilkenhans, D. Spielbauer, M. Dieterle, O. Timpe, J. Kröhnert, F. Jentoft, H. Knözinger, R. Schlögl, « Thermally and chemically induced structural transformations of Keggin-type heteropoly acid catalysts », *Applied Catalysis A: General*, Volume 210, n° 01-02, p. 13-34, 2001.
- [45] E.I. García-López, G. Marcì, I. Krivtsov, J. Casado Espina, L.F. Liotta, A. Serrano, « Local structure of supported keggins and wells-dawson heteropolyacids and its influence on the catalytic activity », *The Journal of Physical Chemistry C*, Volume 123, n° 32, p. 19513-19527, 2019.
- [46] M. Misono, « Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state », *Chemical communications*, n° 13, p. 1141-1152, 2001.
- [47] K.Y. Matsumoto, A. Kobayashi, Y. Sasaki, « The crystal structure of  $\beta$ - $K_4SiW_{12}O_{40} \cdot 9H_2O$ , containing an isomer of the Keggin ion », *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Volume 48, p. 3146-3151, 1975.

- [48] A. Tézé, E. Cadot, V. Bereau, G. Herve, « About the Keggin Isomers: Crystal Structure of  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_4\text{-}\gamma\text{-}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ , the  $\gamma$ -Isomer of the Keggin Ion. Synthesis and  $^{183}\text{W}$  NMR Characterization of the Mixed  $\gamma\text{-}[\text{SiMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{n-}$  ( $n= 4$  or  $6$ ) », *Inorganic chemistry*, Volume 40, n° 09, p. 2000-2004, 2001.
- [49] P. Mialane, A. Dolbecq, L. Lisnard, A. Mallard, J. Marrot, F. Secheresse, «  $[\varepsilon\text{-PMo}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_4\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4\}_4]^{5+}$  The First  $\varepsilon\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}$  Keggin Ion and Its Association with the Two- Electron- Reduced  $\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}$  Isomer », *Angewandte Chemie International Edition*, Volume 41, n° 13, p. 2398-240., 2002.
- [50] L.C.W. Baker, V.S. Baker, K. Eriks, M.T. Pope, M. Shibata, O.R. Rollins, J.H. Fang, L.L. Kok, « A new general structural category of heteropolyelectrolytes. Unusual magnetic and thermal contraction phenomena », *Journal of the American Chemical Society*, Volume 88, n° 10, p 2329-2331, 1966.
- [51] F. Doungmene, « Molécules et matériaux à base de polyoxométallates pour l'énergie et l'environnement », Thèse de doctorat. Université Paris Sud-Paris XI, France, 2014.
- [52] P.A. Aparicio Sánchez, « Electronic Effects Governing the Redox Properties of Polyoxometalates », Thèse de doctorat. Université Rovira i Virgili, Espagne, 2014.
- [53] D. Amitouche, « Etude des propriétés catalytiques des phosphomolybdates substitués de structure kegginn en réaction d'oxydation en phase homogène. Application en synthèse de l'acide adipique », Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie, 2019.
- [54] R.S. Drago, J.A. Dias, T.O. Maier, « An acidity scale for Brønsted acids including  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  », *Journal of the American Chemical Society*, Volume 119, n° 33, p. 7702-7710, 1997.
- [55] P. Putaj, « Applications of polyoxometalates in heterogenous catalysis », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, France, 2012.
- [56] P. Souchay, « Polyanions et polycations », Gauthier-Villars, 1963.
- [57] G. Guedes, S. Wang, H.A. Santos, F.L. Sousa, « Polyoxometalate Composites in Cancer Therapy and Diagnostics », *European Journal of Inorganic Chemistry*, Volume 2020, n° 22, p. 2121-2132, 2020.

- [58] G. Chi, L. Wang, B. Chen, J. Li, J. Hu, S. Liu, M. Zhao, X. Ding, Y. Li, « Polyoxometalates: Study of inhibitory kinetics and mechanism against  $\alpha$ -glucosidase », *Journal of inorganic biochemistry*, Volume 199, p. 110784, 2019.
- [59] X. Kong, G. Wan, B. Li, L. Wu, « Recent advances of polyoxometalates in multi-functional imaging and photothermal therapy », *Journal of Materials Chemistry B*, Volume 08, n° 36, p. 8189-8206, 2020.
- [60] M. Ma, N. Gao, Y. Sun, X. Du, J. Ren, X. Qu, « Redox- Activated Near- Infrared- Responsive Polyoxometalates Used for Photothermal Treatment of Alzheimer's Disease », *Advanced healthcare materials*, Volume 7, n° 20, p. 1800320, 2018.
- [61] Y. Zhang, J. Liu, S.L. Li, Z.M. Su, Y.Q. Lan, « Polyoxometalate-based materials for sustainable and clean energy conversion and storage », *EnergyChem*, Volume 01, n° 03, p. 100021, 2019.
- [62] M.A. Khan, Z. Shakoor, T. Akhtar, M. Sajid, H.M. Asif, « Exploration on  $\chi$ -Anderson type Polyoxometalates based hybrids towards photovoltaic response in solar cell », *Inorganic Chemistry Communications*, Volume 133, p. 108875, 2021.
- [63] B. Yu, B. Zou, C.W. Hu, « Recent applications of polyoxometalates in CO<sub>2</sub> capture and transformation », *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, Volume 26, p. 314-322, 2018.
- [64] M. Attoui, « Nanocatalyseurs hélicoïdaux chiraux à base de polyoxométallates pour les réactions d'oxydation énantiosélectives », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, 2018.
- [65] H. Firouzabadi, A.A. Jafari, « Heteropoly acids, their salts and polyoxometalates as heterogenous, efficient and eco-friendly catalysts in organic reactions: Some recent advances », *Journal of the Iranian Chemical Society*, Volume 02, n°02, p. 85-114, 2005.
- [66] N. Mizuno, M. Misono, « Heterogeneous catalysis », *Chemical review*, Volume 98, n° 01, p. 199-218, 1998.
- [67] Y. Kamiya, T. Okuhara, M. Misono, A. Miyaji, K. Tsuji, T. Nakajo, « Catalytic chemistry of supported heteropolyacids and their applications as solid acids to industrial processes », *Catalysis Surveys from Asia*, Volume 12, n° 02, p. 101-113, 2008.
- [68] H. Nagarajaiah, A. Mukhopadhyay, J.N. Moorthy, « Biginelli reaction: an overview », *Tetrahedron Letters*, Volume 57, n° 47, p. 5135-5149, 2016.

- [69] A. Strecker, « Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper », Justus Liebigs Annalen der Chemie, Volume 75, n° 01, p. 27-45, 1850.
- [70] H.G. Alvim, E.N. da Silva Junior, B.A. Neto, « What do we know about multicomponent reactions? Mechanisms and trends for the Biginelli, Hantzsch, Mannich, Passerini and Ugi MCRs », Rsc Advances, Volume 04, n°97, p. 54282-54299, 2014.
- [71] C. Khier, « Étude de réactions multicomposants sur de nouveaux catalyseurs via la réaction biginelli et par voie radicalaire », Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie, 2018.
- [72] W. Fan, « HMF in multicomponent reactions: Efficient routes towards novel fine chemicals », Thèse de doctorat, Université de Lyon, France, 2019.
- [73] R. Fu, Y. Yang, X. Ma, Y. Sun, J. Li, H. Gao, H. Hu, X. Zeng, J. Yi, « An Efficient, Eco-friendly and Sustainable One-Pot Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones Directly from Alcohols Catalyzed by Heteropolyanion-Based Ionic Liquids », Molecules, Volume 22, n° 09, p. 1531, 2017.
- [74] G. Bosica, F. Cachia, R. De Nittis, N. Mariotti, « Efficient One-Pot Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones via a Three-Component Biginelli Reaction », Molecules, Volume 26, n° 12, p. 3753, 2021.
- [75] N. Simurova, O. Maiboroda, « Biginelli reaction—an effective method for the synthesis of dihydropyrimidine derivatives (microreview) », Chemistry of Heterocyclic Compounds, Volume 53, n° 04, p. 413-415, 2017.
- [76] B. Mohammadi, F.K. Behbahani, « Recent developments in the synthesis and applications of dihydropyrimidin-2(1H)-ones and thiones », Molecular Diversity, Volume 22, n° 02, p. 405-446, 2018.
- [77] S. Khasimbi, F. Ali, K. Manda, A. Sharma, G. Chauhan, S. Wakode, « Dihydropyrimidinones scaffold as a promising nucleus for synthetic profile and various therapeutic targets: A Review », Current Organic Synthesis, Volume 18, n° 03, p. 270-293, 2021.
- [78] S. Suresh, J.S. Sandhu, « Past, Present, and Future of the Biginelli Reaction-A Critical Perspective », ChemInform, Volume 43, n° 15, 2012.

## **CHAPITRE II**

### **Développement de systèmes hybrides HPA/PAAm (Hétéropolyacides/Polyacrylamide)**

---

<b>A. PRÉPARATION DES MATÉRIAUX HYBRIDES HÉTÉROPOLYACIDES/POLYMÈRES</b>	
I. SYNTHÈSE DU POLYACRYLAMIDE (PAAm) .....	27
II. SYNTHÈSE DES HÉTÉROPOLYACIDES (HPAs) .....	28
III. SYNTHÈSE DES MATRICES HPA/PAAm .....	28
III.1 Insertion par diffusion (Méthode 1) .....	28
III.2 Insertion goutte à goutte (Méthode 2) .....	29
III.3 Insertion par incorporation (Méthode 3) .....	29
<b>B. CARACTÉRISATIONS</b>	
I. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR) .....	30
I.1 Spectres IR des hétéropolyacides .....	30
I.2 Spectres IR des systèmes hybrides HPA/PAAm.....	32
I.2.1 Spectres IR des systèmes PAAm et M1-PMo12/PAAm 20% .....	32
I.2.2 Spectres IR des systèmes PAAm et M2-PMo12/PAAm 20% .....	33
II. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB).....	33
II.1 Clichés MEB des hétéropolyacides purs.....	34
II.2 Clichés MEB des systèmes hybrides .....	34
II.2.1 Systèmes M1-PMo12/PAAm Y %.....	34
II.2.2 Systèmes M2-PMo12/PAAm Y %.....	35
III. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE ASSOCIÉE À LA MICROANALYSE PAR ÉNERGIE DISPERSIVE DE RAYONS X (MEB/EDX).....	35
RÉFÉRENCES	

Ce chapitre abordera le développement de nouveaux matériaux hybrides de nature hétéropolyacides (HPA) incorporés dans des hydrogels : Synthèse et Caractérisations.

## A. PRÉPARATION DES MATÉRIAUX HYBRIDES HÉTÉROPOLYACIDES/POLYMÈRES

La synthèse de ces matériaux passe par deux étapes clés à savoir la synthèse du polymère, le polyacrylamide (PAAm), suivie de l'incorporation de l'hétéropolyacide (HPA), préalablement préparé, dans ce dernier.

### I. SYNTHÈSE DU POLYACRYLAMIDE (PAAm)

Dans un ballon tri-col relié à un réfrigérant sont introduits comme monomère 1 g d'acrylamide  $C_3H_5NO$ , 0,1 % (0,001 g) de persulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  (KPS) en guise d'initiateur et pour finir 0,5 % (0,005 g) de N,N'-méthylènebisacrylamide  $C_7H_{10}N_2O_2$  (MBAA) en tant que réticulant. Ces réactifs sont dilués dans un minimum d'eau (3 mL), le tout est mis sous agitation (300 tr/min) (schéma II.1). En parallèle un barbotage à l'azote ( $N_2$ ) est effectué pendant 20 minutes afin d'éliminer l'oxygène.

Ensuite le mélange réactionnel est chauffé à 60 °C au bain-marie. Au bout de 15 minutes de réaction l'hydrogel polyacrylamide (PAAm) d'aspect transparent se forme au fond du ballon. Ce dernier est découpé en petits morceaux, lavé deux à trois fois avec de l'eau distillée pour enlever tout résidu de réactifs et enfin séché à l'air libre.



Schéma II.1 : Dispositif de la synthèse du PAAm

## II. SYNTHÈSE DES HÉTÉROPOLYACIDES (HPAs)

Les hétéropolyacides utilisés dans le cadre de ce travail ont été préparés selon la méthode de l'extraction à l'éther décrite dans la littérature [1] par l'équipe du Pr. Mazari.

Les matériaux en question sont :

- $H_3PMO_{12}O_{40}$  ( $PMO_{12}$ ) ;
- $H_4PMO_{11}VO_{40}$  ( $PMO_{11}V$ ) ;
- $H_5PMO_{10}V_2O_{40}$  ( $PMO_{10}V_2$ ) ;
- $H_6PMO_9V_3O_{40}$  ( $PMO_9V_3$ ).

## III. SYNTHÈSE DES MATRICES HPA/PAAm

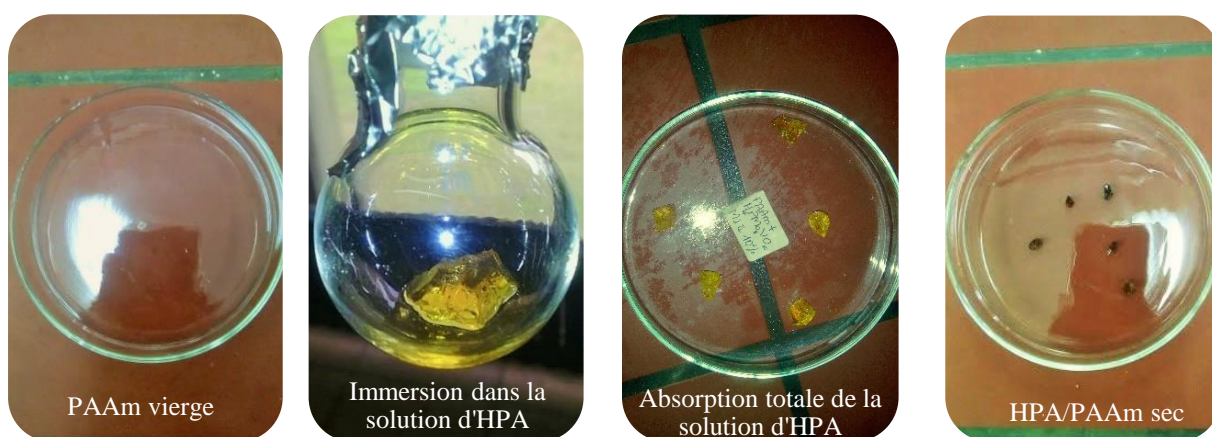
L'insertion de l'hétéropolyacide dans le réseau tridimensionnel de l'hydrogel a été effectuée selon trois méthodes différentes à des pourcentages de 5, 10, 20 et 30 % en HPA.

Il est à noter que seul  $PMO_{12}$  et  $PMO_{11}V$  ont pu être insérés dans le réseau de l'hydrogel sans difficultés.

### III.1 Insertion par diffusion (Méthode 1)

Cette méthode (M1) consiste en la diffusion de l'HPA au sein de l'hydrogel. Ce dernier connu pour ses caractéristiques super absorbantes est mis dans une solution contenant de l'HPA dilué dans 1 mL d'eau à des concentrations correspondantes au pourcentage souhaité.

Après absorption de la solution, l'hydrogel est séché retenant ainsi l'HPA à l'intérieur. Les différentes étapes liées à cette méthode sont illustrées dans le schéma II.2 quant aux quantités des réactifs relatives à cette méthode elles sont résumées dans le tableau II.1.



**Schéma II.2** : Synthèse des systèmes hybrides HPA/PAAm par simple diffusion (M1)

**Tableau II.1** : Masses des HPAs et du PAAm utilisés dans la méthode 1 (M1)

Catalyseur	Composition (%)			
	05	10	20	30
PAAm (g)	0,0480	0,0514	0,0482	0,0424
PMo <sub>12</sub> (g)	0,0025	0,0057	0,0120	0,0180
PAAm (g)	0,0511	0,0670	0,0522	0,0230
PMo <sub>11</sub> V(g)	0,0027	0,0074	0,0130	0,0098

### III.2 Insertion goutte à goutte (Méthode 2)

Le principe de cette méthode réside dans l'incorporation de l'HPA pendant la synthèse du PAAm. Une quantité de l'HPA correspondant au pourcentage désiré (5,10 ou 20 %), dilué dans un minimum d'eau (2-3 mL), est ajoutée goutte à goutte par le biais d'une micro-seringue dans le milieu réactionnel dans les mêmes conditions que celles de la synthèse du PAAm (le blanc).

L'insertion de l'HPA dans l'hydrogel par cette méthode a nécessité une optimisation. En effet, dans les conditions standards, la polymérisation a été inhibée par la présence de l'hétéropolyacide dans le milieu. Ce dernier a probablement entravé le rôle de l'initiateur (KPS) [2]. Pour contourner cette difficulté les quantités d'initiateur (KPS) et d'agent de réticulation (MBAA) ont été multipliées par un facteur de 10 tout en gardant celles de l'acrylamide et de l'HPA inchangées (Tableau II.2).

**Tableau II.2** : Optimisation des quantités des réactifs utilisés dans la méthode 2 (M2)

Entrée	Acrylamide	Masse (g)			Rapport molaire
		MBAA	KPS	PMo <sub>11</sub> V	( $n_{KPS}/n_{HPA}$ )
1*	1	0,005	0,001	0,25	38
2**	1	0,050	0,010	0,25	3,8

\*Les quantités des réactifs de l'entrée 1 sont relatives au système PMo<sub>11</sub>V/ PAAm 20 %.

\*\*L'entrée 2 est relative à l'optimisation, soit la multiplication par un facteur de 10 (MBAA et KPS).

### III.3 Insertion par incorporation (Méthode 3)

Une troisième méthode a été envisagée où l'HPA serait ajouté dans le milieu réactionnel en même temps que les autres réactifs (acrylamide, KPS et MBAA) tout en maintenant les mêmes conditions opératoires précédemment citées. Malgré des temps de réaction élevés, l'hydrogel ne s'est pas formé. Cela pourrait être lié à la forte acidité des hétéropolyacides qui joueraient plutôt le rôle de réactifs [2].

Les systèmes hybrides formés sont notés ainsi : Mx-HPA/PAAm Y % avec M : méthode, x : le numéro de la méthode (1 ou 2) et Y le pourcentage de l'HPA dans le système combiné (5, 10, 20 ou 30).

## B. CARACTÉRISATIONS

Les différents systèmes précédemment synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse physico-chimiques, les résultats obtenus seront développés ci-dessous.

### I. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique spectroscopique couramment utilisée dans les analyses qualitatives et quantitatives. Elle mesure l'absorption de différentes fréquences des bandes de vibrations des liaisons par un échantillon qui seront ensuite interprétées en comparaison avec des bibliothèques spectrales afin de déterminer les groupes fonctionnels chimiques caractéristiques de cet échantillon [3,4].

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier de type IRAffinity-1S, Shimadzu, comprenant un module ATR.

Concernant les HPAs, en particulier ceux de Keggin, l'analyse IR est fondamentale car elle atteste de la pureté du composé et du maintien de la structure de l'anion, les fréquences de leurs bandes de vibrations caractéristiques, se situant entre 700 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ , sont répertoriées dans le tableau II.3 [5].

**Tableau II.3 :** Fréquences des bandes de vibrations IR caractéristiques d'un HPA possédant la structure de Keggin

$\nu$ (P-O <sub>a</sub> )	Bandes de vibrations IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	$\nu$ (Mo=O <sub>d</sub> )	$\nu$ (Mo-O <sub>b</sub> -Mo)	$\nu$ (Mo-O <sub>c</sub> -Mo)
1055-1059	951-960	878-892	752-792

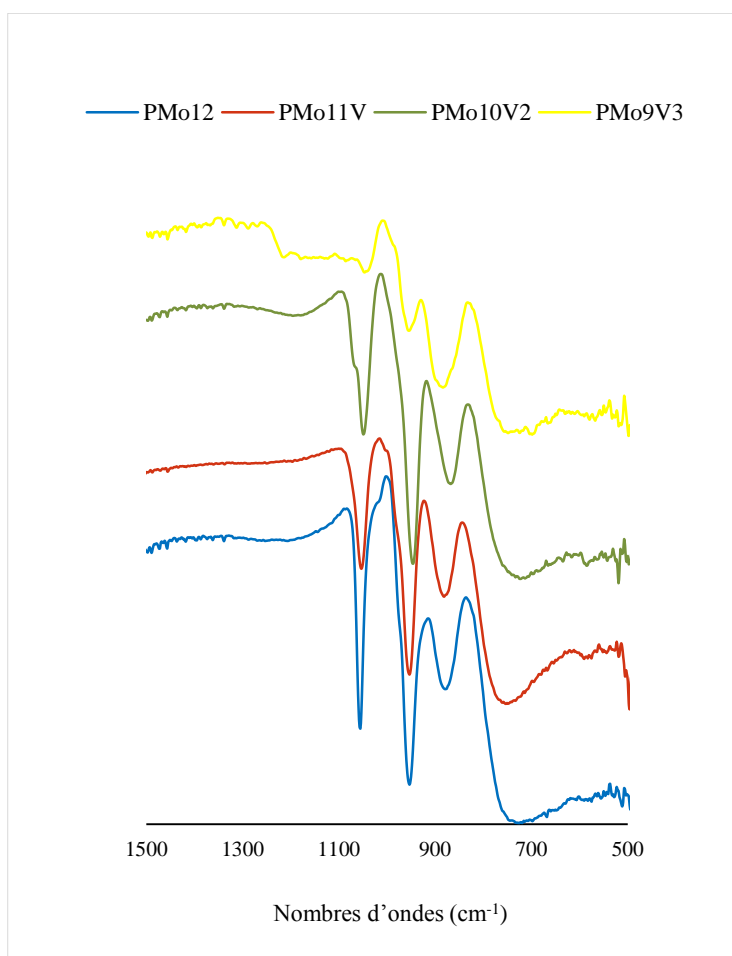
#### I.1 Spectres IR des hétéropolyacides

Les spectres IR sont regroupés dans le schéma II.3 quant aux fréquences des bandes de vibrations spécifiques aux HPAs étudiés elles sont regroupées dans le tableau II.4.

**Tableau II.4 :** Fréquences des bandes de vibrations des HPAs étudiés

HPA	$\nu$ (P-O <sub>a</sub> )	Bandes de vibrations IR (cm <sup>-1</sup> )		
		$\nu$ (Mo=O <sub>d</sub> )	$\nu$ (Mo-O <sub>b</sub> -Mo)	$\nu$ (Mo-O <sub>c</sub> -Mo)
PMo <sub>12</sub>	1055	955	877	759
PMo <sub>11</sub> V	1051	953	875	761
PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub>	1047*	945**	866	748
PMo <sub>9</sub> V <sub>3</sub>	1039*	952**	877	746

\*épaulement

\*\*perturbation de la symétrie de la bande Mo=O<sub>d</sub>**Schéma II.3 :** Spectres IR des HPAs (PMo<sub>12</sub>, PMo<sub>11</sub>V, PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub> et PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>)

Les spectres IR des HPAs étudiés (schéma II.3), présentent les quatre bandes de vibration caractéristiques des différentes liaisons métal-oxygène et phosphore-oxygène de l'anion de Keggin dans le domaine de fréquences 1100-700 cm<sup>-1</sup> attestant ainsi du maintien de la structure de l'anion de Keggin après substitution anionique d'un, de deux ou de trois atomes

de molybdène par des atomes de vanadium. Cependant la position des bandes et leurs formes diffèrent d'un HPA à un autre selon le nombre d'atome de vanadium substitué [5,6].

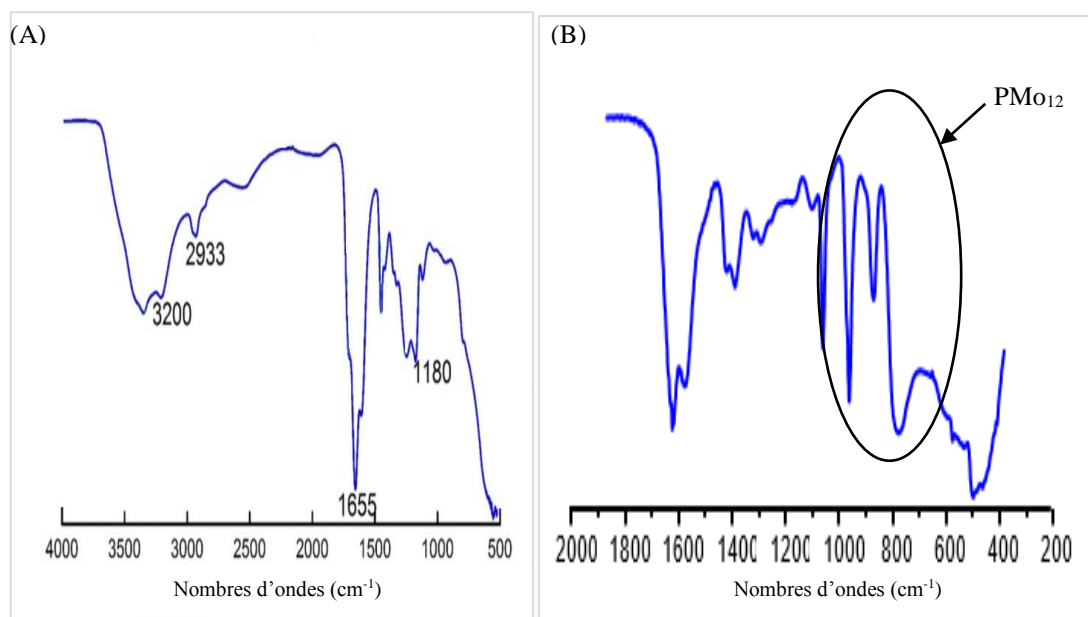
Ainsi, la bande ( $P-O_a$ ) subi un léger déplacement vers de plus basses fréquences (1051, 1049 et 1047  $cm^{-1}$ ) respectivement en présence des solides  $PMo_{11}V$ ,  $PMo_{10}V_2$  et  $PMo_9V_3$  en plus d'un épaulement plus apparent dans le cas du  $PMo_{10}V_2$  (1068  $cm^{-1}$ ) et  $PMo_9V_3$  (1080  $cm^{-1}$ ). De plus, la présence du vanadium à l'intérieur de l'anion affecte sensiblement la bande ( $Mo=O_d$ ) (sensible à la symétrie de l'anion) qui se trouve non seulement déplacée (voir tableau II.4) mais aussi perturbée (présence d'épaulement), voir le schéma II.3.

## I.2 Spectres IR des systèmes hybrides HPA/PAAm

Les résultats des caractérisations infra-rouge du PAAm ainsi que des systèmes combinés précédemment synthétisés sont répertoriés sur le schéma II.4 et le tableau II.5.

Il est à noter que seules les analyses FTIR des systèmes les plus actifs en catalyse (chapitre III) sont représentées dans la suite de ce document. De plus, pour des teneurs en HPA inférieures à 20 %, les bandes de vibrations caractéristiques de l'HPA se trouvent masquées par celles du polyacrylamide (spectres non représentés dans ce document).

### I.2.1 Spectres IR des systèmes PAAm et M1- $PMo_{12}$ /PAAm 20%



**Schéma II.4 :** Spectres IR du PAAm (A) [7] et du M1-  $PMo_{12}$ /PAAm 20% (B)

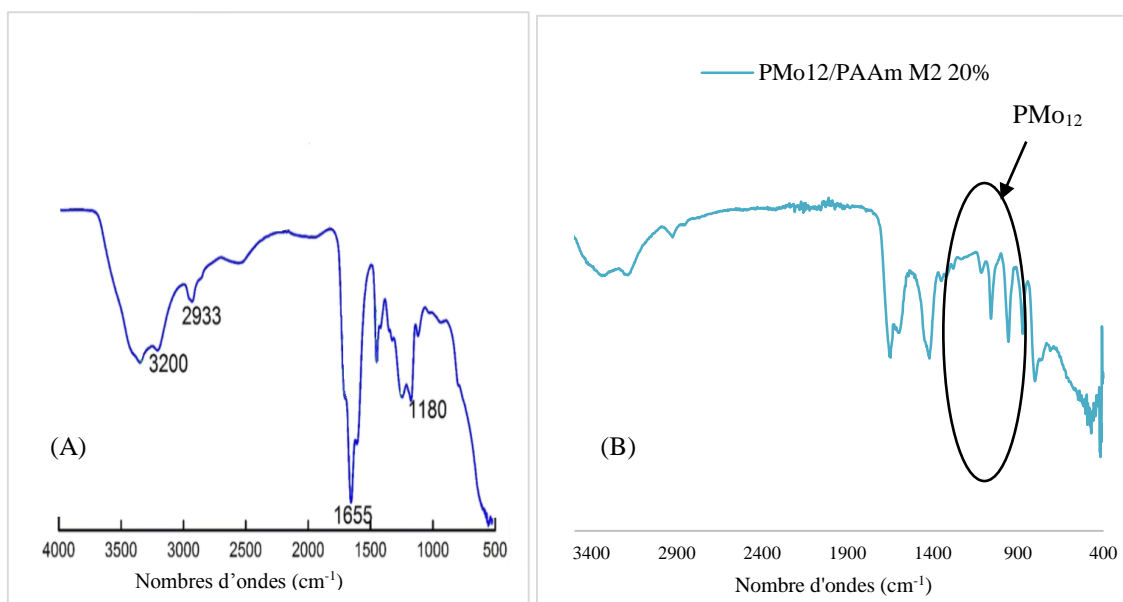
Le schéma II.4 (A) montre le spectre du polyacrylamide blanc (sans HPA). Ce dernier laisse entrevoir la présence des bandes caractéristiques relatives aux différentes liaisons (C-N ; C=O et C-H d'un  $CH_2$ ) qui est en accord avec la littérature, tableau II.5 [7].

**Tableau II.5 :** Fréquences des bandes de vibrations du polyacrylamide

$\nu$ (N-H)	Bandes de vibrations IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	$\nu$ ( $\text{CH}_2$ )	$\nu$ (C=O)	$\nu$ (C-N)
3200	2933	1655	1180

Sur le schéma II.4 (B) est enregistré le spectre FTIR du système M1-  $\text{PMo}_{12}$ /PAAm 20 %. Ce dernier, indique la présence des bandes de vibration caractéristiques des différents composés de cette matrice à savoir celles du PAAm : (C=O) et (C-N) à 1655 et 1180  $\text{cm}^{-1}$  respectivement, et celles de  $\text{PMo}_{12}$  à 1055  $\text{cm}^{-1}$  (P-O<sub>a</sub>), 955  $\text{cm}^{-1}$  (Mo=O<sub>d</sub>) et 877  $\text{cm}^{-1}$  (Mo-O<sub>b</sub>-Mo). Ces résultats confirment l'insertion de l'HPA dans le réseau de l'hydrogel affirmant ainsi la fiabilité de la méthode de synthèse par diffusion (M1).

### I.2.2 Spectres IR des systèmes PAAm et M2- $\text{PMo}_{12}$ /PAAm 20%

**Schéma II.5 :** Spectres IR du PAAm (A) [7] et du M2- $\text{PMo}_{12}$ /PAAm 20 % (B)

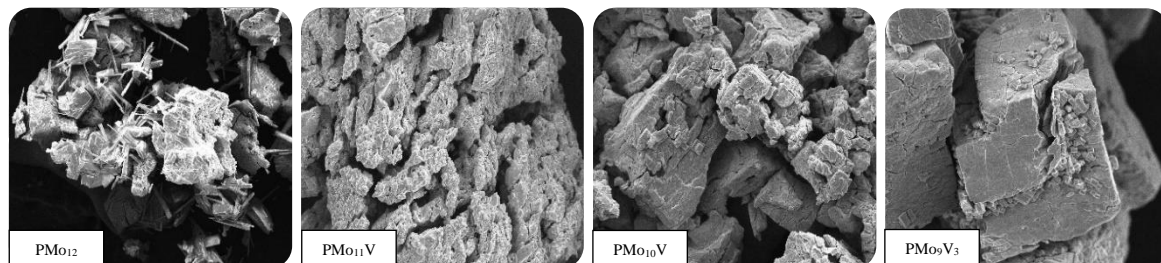
De même que la méthode M1, l'insertion du  $\text{PMo}_{12}$  par la méthode d'ajout goutte à goutte, soit la méthode M2 a été confirmée par FTIR. En effet, le spectre du composé M2- $\text{PMo}_{12}$ /PAAm 20% présente en plus des bandes du PAAm celles du  $\text{PMo}_{12}$  (schéma II.5 (B)).

## II. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

Le principe du MEB réside en le balayage de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Différents effets résultent des interactions de ces électrons avec ceux de l'échantillon fournissant une imagerie renseignant sur la topographie, la morphologie, la composition et la nature cristallographique des composés analysés [8].

Il est à noter que les caractérisations MEB ont été faites sur un appareil MEB de marque FEI modèle quanta 650.

## II.1 Clichés MEB des hétéropolyacides purs

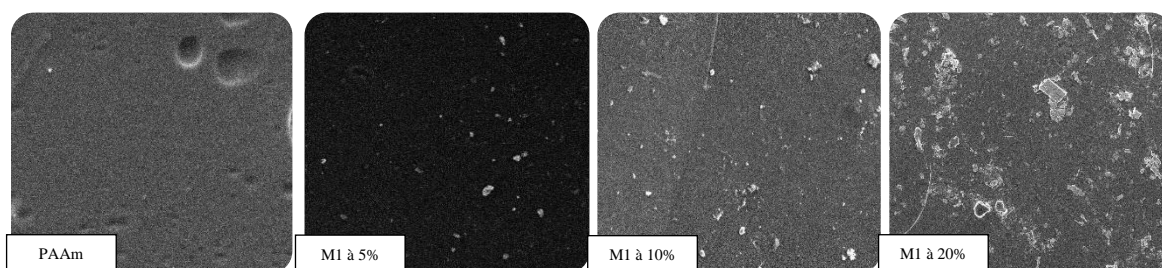


**Schéma II.6 :** Clichés MEB des HPA

Les clichés MEB des HPAs (schéma II.6) montrent des morphologies différentes entre l'acide phosphomolybdique ( $\text{PMo}_{12}$ ) et ses homologues à base de vanadium. Ainsi, le  $\text{PMo}_{12}$  montre une surface irrégulière agrémentée de filaments alors que le  $\text{PMo}_{11}\text{V}$  montre plutôt une surface rocailleuse pleine de fissures. L'ajout d'un second atome de vanadium,  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ , conduit à une nouvelle morphologie lisse sous forme d'agrégats légèrement fissurés. L'insertion d'un troisième atome de vanadium,  $\text{PMo}_9\text{V}_3$ , conduit à une surface nettement plus lisse. Ces changements de topographie sont probablement dus à la présence des atomes de vanadium dans la structure de l'anion de Keggin ce qui est en accord avec certains auteurs [9].

## II.2 Clichés MEB des systèmes hybrides

### II.2.1 Systèmes M1- $\text{PMo}_{12}$ /PAAm Y %

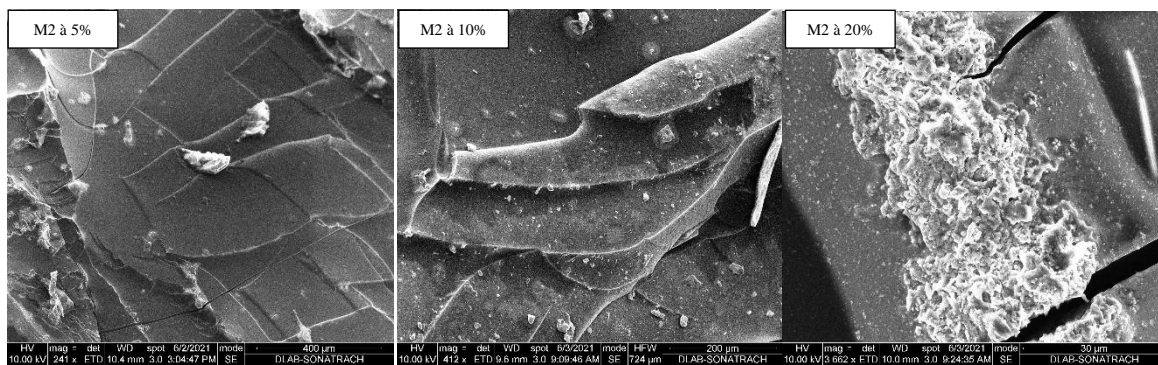


**Schéma II.7 :** Clichés MEB des systèmes M1- $\text{PMo}_{12}$ /PAAm Y %\*

Les résultats des analyses par microscopie électronique à balayage de la série M1- $\text{PMo}_{12}$ /PAAm Y % (schéma II.7) confirment de nouveau la fiabilité de la méthode de synthèse par diffusion (M1). En effet, les clichés MEB enregistrés affirment la bonne diffusion du  $\text{PMo}_{12}$  au sein du PAAm, ce dernier est bien reparti dans le réseau de l'hydrogel de manière homogène, sa distribution est proportionnelle à sa teneur dans la matrice HPA/PAAm.

\* : l'échelle de l'enregistrement des clichés est de 50  $\mu\text{m}$ .

### II.2.2 Systèmes M2-PMO<sub>12</sub>/PAAm Y %



**Schéma II.8 :** Clichés MEB des systèmes M2-PMO<sub>12</sub>/PAAm Y %

Comme pour la méthode M1, l'insertion de l'HPA dans l'hydrogel durant la synthèse par méthode M2 est confirmée par les résultats des analyses MEB du schéma II.8. Ces clichés illustrent la présence de l'hétéropolyacide au sein du polyacrylamide avec une répartition relative au pourcentage incorporé Y.

### III. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE ASSOCIÉE À LA MICROANALYSE PAR ÉNERGIE DISPERSIVE DE RAYONS X (MEB/EDX)

L'analyse MEB/EDX a été réalisée sur un microscope à filament de tungstène de type HITACHI S 3400 N équipé d'un système de microanalyse X.

L'analyse EDX repose sur l'excitation des atomes de la surface par un faisceau d'électrons émettant des longueurs d'onde spécifiques de rayons X caractéristiques de la structure de l'échantillon. Le spectre de rayons X émis fournit des informations à la fois qualitatives et quantitatives, permettant d'identifier les éléments présents dans l'échantillon et la quantité de chaque élément. Sa combinaison avec le MEB en fait l'un des outils les plus puissants de la recherche scientifique [8].

Il est à signaler que l'analyse MEB/EDX a été uniquement effectuée pour les HPA (schéma II.9) dans le but de vérifier la teneur en vanadium autrement dit de confirmer la substitution partielle des atomes de molybdène par le vanadium. Les résultats obtenus, (tableau II.6) montrent une bonne concordance entre les formulations théoriques et les rapports expérimentaux (12-12,21 ; 11-11,12 ; 05-4,68 ; 3-2,79) certifiant ainsi la substitution de 1 à 3 atomes de molybdène par des atomes de vanadium

**Tableau II.6** : Rapports atomiques des hétéropolyacides étudiés

HPA	Rapport théorique	Rapport expérimental
PMo <sub>12</sub>	Mo/P=12	Mo/P=12,21
PMo <sub>11</sub> V	Mo/V=11	Mo/V=11,12
PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub>	Mo/V=05	Mo/V=04,68
PMo <sub>9</sub> V <sub>3</sub>	Mo/V=03	Mo/V=02,79

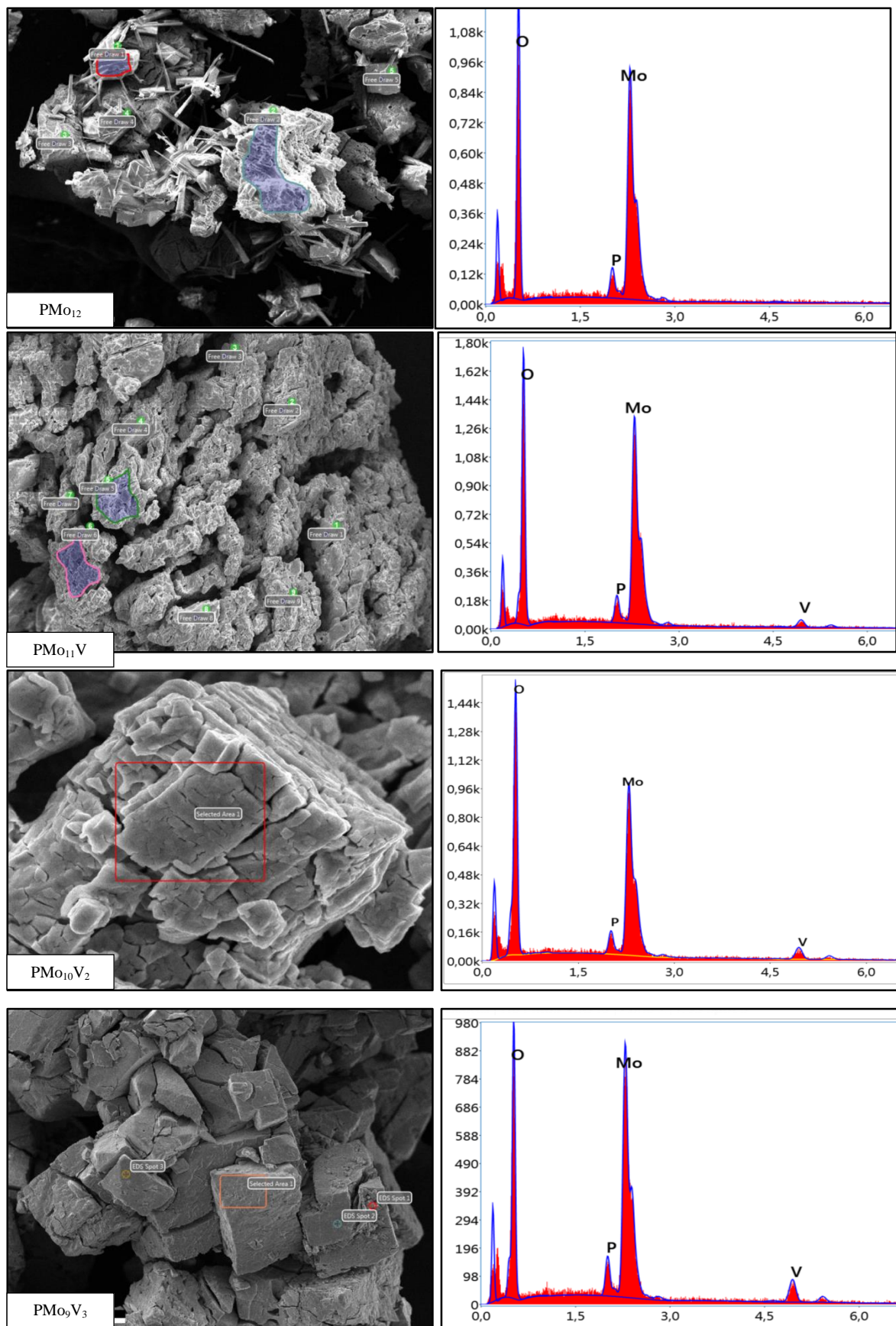


Schéma II.9 : Clichés MEB/EDX des hétéropolyacides

- [1] S. Mouanni, T. Mazari, D. Amitouche, S. Benadji, L. Dermeche, C. Roch-Marchal, C. Rabia, « Preparation and characterization of  $H_{3-2(x+y)}Mn_xCo_yPMo_{12}O_{40}$  heteropolysalts. Application to adipic acid green synthesis from cyclohexanone oxidation with hydrogen peroxide », *Comptes Rendus Chimie*, Volume 22, n° 04, p. 327-336, 2019.
- [2] H.R. Lin, « Solution polymerization of acrylamide using potassium persulfate as an initiator: kinetic studies, temperature and pH dependence », *European Polymer Journal*, Volume 37, n° 07, p. 1507-1510, 2001.
- [3] T. Tyner, J. Francis, « ACS Reagent Chemicals: Specifications and Procedures for Reagents and Standard-Grade Reference Materials », ACS Publications, 2016.
- [4] C-P S. Hsu, « Infrared spectroscopy », *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Volume 247, p.277, 1997.
- [5] D. Amitouche, « Étude des propriétés catalytiques des phosphomolybdates substitués de structure Keggin en réaction d'oxydation en phase homogène. Application en synthèse de l'acide adipique », Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2019.
- [6] K. Raabova, « New catalytic processes for the synthesis of adipic acid », Thèse de doctorat, Université de Bologne, Italie, 2010.
- [7] Y. Deng, J. Sun, X. Ni, B. Yu, « Tribological properties of hierarchical structure artificial joints with poly acrylic acid (AA)-poly acrylamide (AAM) hydrogel and  $Ti_6Al_4V$  substrate », *Journal of Polymer Research*, Volume 27, p. 1-9, 2020.
- [8] A.V. Girão, G. Caputo, M.C. Ferro, « Application of scanning electron microscopy–energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) », *Comprehensive analytical chemistry*, Volume 75, p. 153-168, 2017.
- [9] G. Centi, J.L. Nieto, C. Iapalucci, K. Brückman, E. M. Serwicka, « Selective oxidation of n-pentane on 12-molybdovanadophosphoric acids », *Applied catalysis*, Volume 46, n° 02, p. 197-212, 1989.

## **CHAPITRE III**

### **Application catalytique**

I. ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES MATÉRIAUX PRÉPARÉS DANS LA RÉACTION DE BIGINELLI.....	38
I.1 Mode opératoire .....	38
I.2 Activité catalytique des hétéropolyacides (HPAs) dans la synthèse de la DHPM.....	39
I.3 Activité catalytique des systèmes hybrides HPA/PAAm dans la synthèse de la DHPM .....	41
I.3.1 Systèmes M1-HPA/PAAm Y % .....	41
I.3.2 Systèmes M2-HPA/PAAm Y % .....	42
II. OPTIMISATION DES PARAMÈTRES RÉACTIONNELS.....	43
II.1 Variation de la température.....	43
II.2 Variation du temps .....	44
II.3 Variation de la teneur du catalyseur.....	45
III. SYNTHÈSE DE NOUVELLES DHPMs PAR VARIATION DES RÉACTIFS .....	46
IV. EFFET DE L'AJOUT DE SOLVANT .....	47
V. CYCLES DE RÉUTILISATION .....	48
V.1 Durée de vie catalytique du polyacrylamide (PAAm) .....	48
V.2 Durée de vie catalytique du M1-PMo12/PAAm 20 % .....	49
VI. CAPACITÉ DE GONFLEMENT .....	50
VI.1. Mode opératoire .....	50
VI.2. Résultats et discussion.....	50
VII. CARACTÉRISATIONS DES DHPMs .....	51
VII.1 Caractérisation par UV-Visible.....	52
VII.2 Caractérisation par Infra-Rouge.....	52
RÉFÉRENCES	

Le chapitre suivant s'intéressera à l'examen de l'activité catalytique des nouveaux systèmes combinés (hybrides) hétéropolyacides/polyacrylamide dans la synthèse de la 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (DHPM) obtenue via la réaction multicomposants de Biginelli.

## I. ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES MATÉRIAUX PRÉPARÉS DANS LA RÉACTION DE BIGINELLI

Cette partie portera essentiellement sur l'une de ces réactions à savoir la réaction de Biginelli qui sera étudiée aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène. En effet, dans une démarche de développement de nouveaux systèmes catalytiques, propres, efficaces, moins énergétiques et peu coûteux, il est question de tester pour la première fois l'efficacité des matériaux à savoir des hétéropolyacides et leurs homologues HPA-Polymère (HPA-PAAm) dans la synthèse propre de la DHPM via le protocole multicomposants de Biginelli dans des conditions respectueuses de l'environnement dites de chimie verte (schéma III.1).

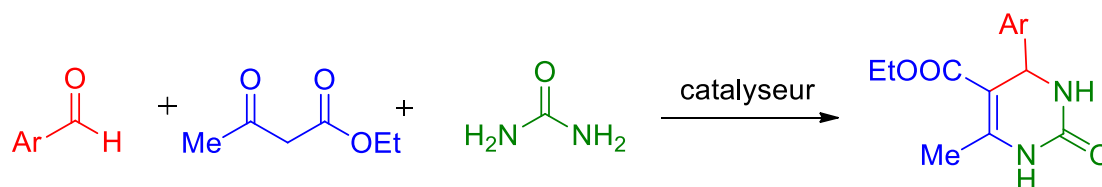
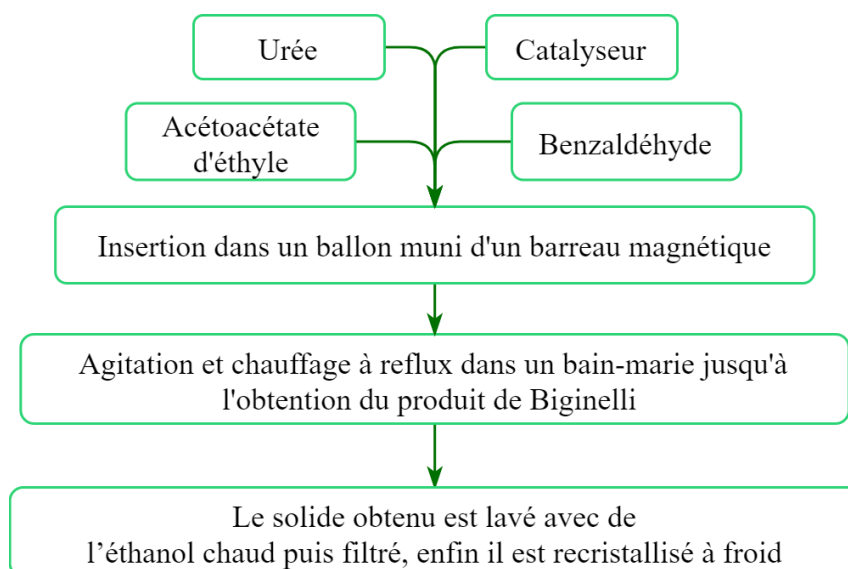


Schéma III.1 : Synthèse de la DHPM via le processus de Biginelli

### I.1 Mode opératoire

Dans un ballon de 25 mL relié à un réfrigérant, introduire les réactifs suivants benzaldéhyde / acétoacétate d'éthyle / urée dans les rapports molaires 2/2/3 respectivement avec 0,02 g de catalyseur en absence de solvant. Mettre sous agitation dans un bain marie à température voulue. Les différentes étapes du protocole sont schématisées dans l'organigramme du schéma III.2. Il est à noter que le suivi de cette réaction s'est fait par chromatographie sur couche mince (CCM). De plus, le rapport des réactifs 2/2/3 a déjà été optimisé lors des travaux antérieurs [1].



**Schéma III.2 :** Organigramme des étapes de la synthèse de Biginelli

Avant de passer à l'étude de la réactivité des systèmes catalytiques dans cette réaction, un test préliminaire a été fait en l'absence de catalyseur, les conditions ainsi que les résultats liés à cet essai sont résumés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1 :** Rendement de DHPM en l'absence de catalyseur

Entrée	Catalyseur	Temps (min)	Température (°C)	Rdt (%)	Pt de fusion (°C)
1	-	60	100	15	203

Conditions : (benzaldéhyde/acétoacétate d'éthyle/urée) = (2/2/3), T=100°C, temps=1h, sans solvant.

Ce résultat montre que la réaction de Biginelli peut avoir lieu en absence de catalyseur dans nos conditions opératoires cependant le rendement en DHPM obtenu après 1 heure de réaction reste faible (15 %). Quant à l'identité du produit obtenu, elle a été confirmée par la mesure de son point de fusion qui correspond à celui d'une DHPM conformément aux données de la littérature attestant que la 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one fond à des températures allant de 201- 205°C [1].

## I.2 Activité catalytique des hétéropolyacides (HPAs) dans la synthèse de la DHPM

Les hétéropolyacides de type Keggin (HPAs) ont plusieurs propriétés notamment une forte acidité de Brønsted ce qui les préconisent comme candidats potentiels pour la réaction de Biginelli. Dans cette optique, une série de tests a été réalisée en utilisant des hétéropolyacides de différentes compositions ( $\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{PMo}_{11}\text{V}$ ,  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$  et  $\text{PMo}_9\text{V}_3$ ) comme catalyseurs homogènes, les résultats relatifs à cette série sont affichés dans le tableau III.2.

**Tableau III.2** : Rendements en DHPM en fonction de la composition de l'HPA

Entrée	Catalyseur	Masse (g)	Temps (min)	Température (°C)	Rendement (%)
1	-	-	60	100	15
2	PMo <sub>12</sub>	0,02	60	100	55
3	PMo <sub>11</sub> V	0,02	60	100	50
<b>4</b>	<b>PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub></b>	<b>0,02</b>	<b>60</b>	<b>100</b>	<b>73</b>
5	PMo <sub>9</sub> V <sub>3</sub>	0,02	60	100	69

Conditions: (benzaldéhyde/acétoacétate d'éthyle/urée) = (2/2/3) à T=100°C sans solvant.

Il en ressort de ce tableau les principaux points suivants :

- La présence des HPAs comme catalyseurs améliore nettement le rendement en DHPM, il passe ainsi de 15 % en absence de catalyseur à plus de 50 % en présence des HPAs. Ce qui prouve l'efficacité des HPAs comme catalyseurs dans la synthèse de la DHPM résultat de leur forte acidité.

- La substitution des atomes de molybdène par un à trois atomes de vanadium semble être très favorable à la formation du produit de Biginelli avec des rendements allant de 50 à 73%.

- La composition du H<sub>5</sub>PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>O<sub>40</sub> s'avère être la plus appropriée avec 73 % de rendement. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la combinaison 5 protons, 2 vanadium fournirait juste l'acidité nécessaire pour une meilleure formation de la DHPM. Ce résultat est en accord avec ceux déjà rapportés dans la littérature dans la réaction de synthèse de diazépines en présence des mêmes matériaux [2].

- L'ajout d'un troisième atome de vanadium, H<sub>6</sub>PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>, conduit à une légère baisse du rendement de l'ordre de 5 % (69 contre 73 %). Cette baisse serait liée au caractère oxydant fort des atomes de vanadium qui oxyderait probablement le produit de Biginelli. De plus, il a été déjà signalé que la position des atomes de vanadium dans la structure de Keggin pourrait avoir un impact sur leur réactivité [2]. Ce qui expliquerait l'optimum obtenu avec le PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub> à 73 % contre 69 et 50 % en présence de PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub> et PMo<sub>11</sub>V respectivement.

*Après avoir prouvé l'efficacité des HPAs dans cette réaction, la suite est d'évaluer l'efficacité des nouveaux matériaux hybrides élaborés en chapitre 2 à savoir HPA/PAAm comme catalyseurs pour la réaction de Biginelli dans les mêmes conditions.*

### I.3 Activité catalytique des systèmes hybrides HPA/PAAm dans la synthèse de la DHPM

#### I.3.1 Systèmes M1-HPA/PAAm Y %

Le polyacrylamide vierge (PAAm) précédemment élaboré ainsi que les systèmes hétéropolyacide/polyacrylamide (HPA/PAAm) obtenus par simple diffusion (M1) ont été testés dans la réaction de Biginelli, les rendements relatifs à cette série de catalyseurs sont résumés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3** : Rendements en DHPM en présence des HPA/PAAm issus de la méthode 1

Entrée	Catalyseur	m (g)	t (min)	Rdt (%)	Pt de fusion (°C)
01	-	-	60	15	-
02	PAAm blanc (sans HPA)	0,02	60	30	201
03	PMO <sub>12</sub>	0,02	60	55	-
04	M1-PMO <sub>12</sub> /PAAm 05 %	0,02	60	40	-
05	M1-PMO <sub>12</sub> /PAAm 10 %	0,02	60	51	-
06	M1-PMO <sub>12</sub> /PAAm 20 %	0,02	60	70	200
07	M1-PMO <sub>12</sub> /PAAm 30 %	0,02	60	64	-
08	PMO <sub>11</sub> V	0,02	60	50	-
09	M1-PMO <sub>11</sub> V/PAAm 05 %	0,02	60	42	-
10	M1-PMO <sub>11</sub> V/PAAm 10 %	0,02	60	54	-
11	M1-PMO <sub>11</sub> V/PAAm 20 %	0,02	60	63	-

Conditions: (benzaldéhyde/acétoacétate d'éthyle/urée) = (2/2/3) à T=100°C sans solvant.

Ces résultats montrent que :

- Le polyacrylamide massique (entrée 2) est actif avec 30 % de rendement en DHPM, ce qui indiquerait sa nature acide.
- L'insertion de l'HPA dans l'hôte du polyacrylamide améliore sensiblement le rendement en DHPM. Ainsi, même à 5 % d'HPA, la formation du produit augmente de plus de 10 %, il atteint ainsi 40 et 42 % en présence de M1-PMO<sub>12</sub>/PAAm 05 % et de M1-PMO<sub>11</sub>V/PAAm 05 % respectivement. Ce résultat est attendu vu que l'acidité des HPAs est nettement supérieure à celle du polyacrylamide.
- L'augmentation de la teneur en HPA dans le PAAm conduit à une augmentation du rendement en DHPM. Toutefois un maximum est observé dans le cas de la série M1-PMO<sub>12</sub>/PAAm Y % à 20 % en PMO<sub>12</sub>, soit 70 % en DHPM. En effet, avec l'ajout de 10 % supplémentaire en PMO<sub>12</sub> soit M1-PMO<sub>12</sub>/PAAm 30 %, on assiste à une baisse du rendement

de l'ordre de 6 % de 70 à 64 %. Il est à noter qu'au-delà de 30 % en HPA la synthèse du matériau catalytique devient très difficile voir même impossible dans nos conditions.

- Les systèmes catalytiques à base d'acide phosphomolybdique (entrées 4-7) se sont révélés être les plus performants avec des rendements variant entre 40 et 70 % comparés à leurs homologues à base de vanadium (entrées 9-11) qui affichent des rendements entre 42 et 63 %.
- M1-PMo<sub>12</sub>/PAAm 20 % (entrée 6) est le système le plus actif avec un rendement de 70 %. Cette combinaison semble être la plus adéquate pour cette réaction, il se pourrait qu'une quantité supplémentaire en HPA conduise soit à des produits ou à des réactions secondaires ou parallèles.

Au final, on peut conclure que de très bons rendements en DHPM sont obtenus en présence des catalyseurs hybrides M1-HPA/PAAm Y % dans des conditions écologiques (absence de solvant, catalyse hétérogène) et économiques (quantité des réactifs, masse du catalyseur, température et temps de réaction).

### I.3.2 Systèmes M2-HPA/PAAm Y %

Les systèmes HPA/PAAm obtenu par la méthode goutte à goutte (M2) ont été également testés dans la réaction multicomposants de Biginelli, les rendements relatifs à cette série sont résumés dans le tableau III.4.

**Tableau III.4** : Rendements en DHPM en présence des HPA/PAAm issus de la méthode 2

Entrée	Catalyseur	Masse (g)	Temps (min)	Rendement (%)
1	PAAm blanc (sans HPA)	0,02	60	30
2	M2-PMo <sub>12</sub> /PAAm 05 %	0,02	60	23
3	M2-PMo <sub>12</sub> /PAAm 10 %	0,02	60	30
4	M2-PMo <sub>12</sub> /PAAm 20 %	0,02	60	45
5	M2-PMo <sub>12</sub> /PAAm 30 %	0,02	60	39
6	M2-PMo <sub>11</sub> V/PAAm 05 %	0,02	60	41
7	M2-PMo <sub>11</sub> V/PAAm 10 %	0,02	60	43
8	M2-PMo <sub>11</sub> V/PAAm 20 %	0,02	60	45

Conditions: (benzaldéhyde/acétoacétate d'éthyle/urée) = (2/2/3) à T=100°C sans solvant.

Ces résultats montrent que ces systèmes catalytiques élaborés par M2 (goutte à goutte) sont également actifs dans la réaction de Biginelli avec des rendements allant de 23 à 45 %. Cependant, en comparaison avec la méthode M1, cette dernière reste la plus efficace avec de meilleurs rendements atteignant les 70 %. Cette différence est probablement liée à une

dispersion (distribution) plus homogène de l'hétéropolyanion durant sa diffusion au sein de la structure de l'hydrogel, ce qui le rend plus disponible et accessible aux réactifs de la réaction, résultats en accord avec les caractérisations MEB de ces matrices (chapitre II).

Comme le système M1-PMO<sub>12</sub>/PAAm 20 % est plus performant, la suite de cette étude sera réalisée en sa présence.

## II. OPTIMISATION DES PARAMÈTRES RÉACTIONNELS

L'optimisation des conditions opératoires de la réaction de Biginelli est réalisée en présence du système M1-PMO<sub>12</sub>/PAAm 20 % en plus d'une variation des réactifs.

### II.1 Variation de la température

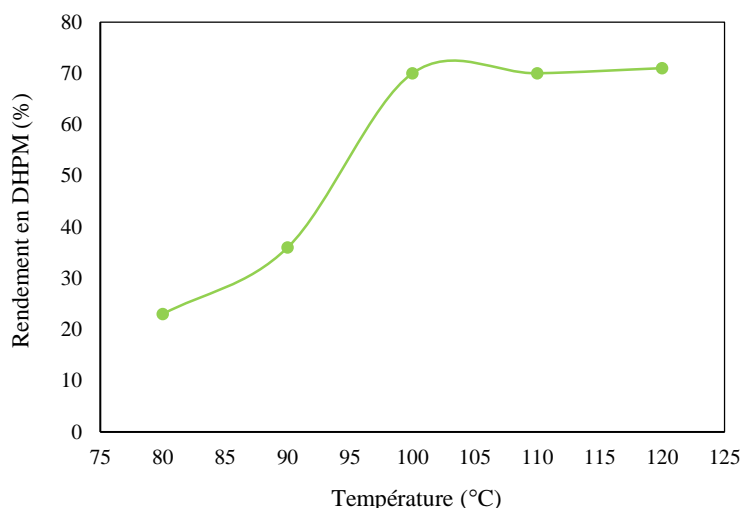
La variation du rendement de la DHPM en fonction de la variation de la température de réaction a été examinée dans un intervalle de température allant de 80-120°C, entrées (1-5), tableau III.5.

**Tableau III.5 :** Rendements en DHPM en fonction de la variation de la température de réaction

Entrée	m <sub>catalyseur</sub> (g)	T (°C)	t (min)	Rendement (%)	Point de fusion (°C)
1	0,02	80	60	23	190
2	0,02	90	60	36	185
3	0,02	100	60	70	200
4	0,02	110	60	70	190
5	0,02	120	60	71	184

Conditions : (benzaldéhyde/acétoacétate d'éthyle/urée) = (2/2/3) à T=100°C sans solvant

Les résultats obtenus montrent que le rendement de la réaction augmente considérablement avec l'élévation de la température, il passe ainsi de 23 à 36 puis 70 % quand la température augmente respectivement de 10 et 20°C soit 90 et 100°C. Au-delà de 100°C, le rendement reste presque stable, 70 et 71 % à 110 et 120°C respectivement, toutefois, les points de fusion relatifs à ces produits affichent des températures inférieures au point de fusion de la DHPM voulu soit 200°C. Ce qui laisse penser que le produit formé est soit différent de celui de Biginelli ou il contient d'autres substances (impuretés ou autres produits). Effectivement, d'après la littérature, à des températures supérieures à 100°C, une compétition entre la formation du produit de réaction de Biginelli et celui de Hantzsch a lieu, la formation de ce dernier a probablement été favorisée par l'ammoniac issue de la décomposition de l'urée [3]. Ainsi, 100°C est sélectionnée comme température optimale pour la réaction de Biginelli (schéma III.3).



**Schéma III.3 :** Évolution du rendement de la DHPM en fonction de la température

## II.2 Variation du temps

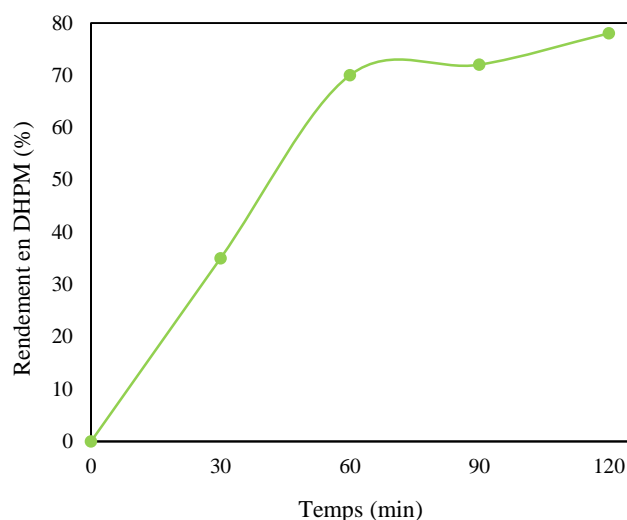
Dans un second lieu, le temps de réaction a lui aussi été varié afin de déterminer l'optimum, les résultats de cette série de tests catalytiques sont résumés dans le tableau III.6 et illustrés sur le schéma III.4.

**Tableau III.6 :** Rendements de la DHPM en fonction de la variation du temps de réaction

Entrée	$m_{\text{catalyseur}}$ (g)	T (°C)	t (min)	Rendement (%)	Point de fusion (°C)
1	0,02	100	00	00	-
2	0,02	100	30	35	190
3	0,02	100	60	70	200
4	0,02	100	90	72	196
5	0,02	100	120	78	190

Conditions: (benzaldéhyde/acétoacétate d'éthyle/urée) = (2/2/3) à T=100°C sans solvant.

La variation du rendement en fonction du temps de réaction (0 à 120 min) (entrées 1-5) a montré qu'à t = 0 min aucun produit ne s'est formé indiquant ainsi la non instantanéité de la réaction. Après 30 min, le rendement atteint 35 % et au bout de 30 min (soit 60 min) supplémentaires, il passe au double pour atteindre les 70 %. Au-delà d'une heure de réaction, le rendement grimpe très lentement à 72 et 78 % après 90 et 120 minutes respectivement. Cette augmentation est négligeable comparée à la consommation énergétique nécessaire. Ainsi, 60 min sera arrêté comme le temps optimum dans ces conditions.



**Schéma III.4 :** Évolution du rendement de la DHPM en fonction du temps

### II.3 Variation de la teneur du catalyseur

Toujours dans le but d'optimiser les conditions opératoires de la réaction de Biginelli, une variation de la quantité de catalyseur à savoir le M1-PMO<sub>12</sub>/PAAm 20 % a été réalisée, les rendements en DHPM correspondants sont répertoriés dans le tableau III.7.

**Tableau III.7 :** Rendements en DHPM issus de la variation de la quantité de catalyseur

Entrée	Masse (g)	Température (°C)	Temps (min)	Rendement (%)
1	0,00	100	60	15
2	0,01	100	60	62
3	0,02	100	60	51*
4	0,02	100	60	70
5	0,03	100	60	45
6	0,04	100	60	28

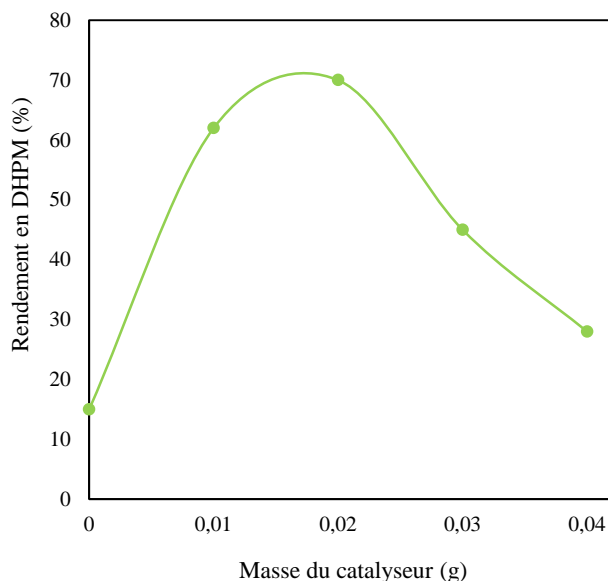
Conditions de la réaction : (benzaldéhyde/acétoacétate d'éthyle/urée) = (2/2/3) à T=100°C sans solvant.

\*Test sans agitation.

Ces résultats montrent que 62 % de rendement en DHPM est obtenu avec seulement 0,01 g de catalyseur. Ce dernier passe à 70 % pour une masse de 0,02 g (entrée 4). Au-delà de cette valeur (0,02 g) le rendement baisse de 25 % pour atteindre une valeur de 45 % avec 0,03 g de catalyseur (entrée 5) et de 28 % pour atteindre une valeur de 28 % avec 0,04 g de catalyseur.

Dans les mêmes conditions, un autre test sans agitation a été également réalisé où un rendement de 51 % est obtenu (entrée 3). Ce qui confirme une nouvelle fois l'efficacité du système M1-PMO<sub>12</sub>/PAAm 20 %.

Pour une meilleure visualisation des résultats, une courbe de la variation du rendement en fonction de la teneur en catalyseur a été tracée sur le schéma III.5. Elle montre clairement l'optimum de masse à 0,02 g de catalyseur. La diminution de la quantité de DHPM au-delà de cette valeur (entrée 5-6) pourrait être dû à la consommation d'une quantité d'urée ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO) via une réaction acidobasique avec les protons de l'acide phosphomolybdique (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) présents en excès dans le milieu réactionnel [1].



**Schéma III.5 :** Évolution du rendement de la DHPM en fonction de la quantité de catalyseur

Au final, on peut conclure que les conditions optimales de la formation de la DHPM en présence du système catalytique hybride M1-PMo<sub>12</sub>/PAAm 20 % en absence de solvant et pour un rapport des réactifs (benzaldéhyde/acétoacétate d'éthyle/urée) = (2/2/3) sont : 0,02 g du catalyseur, 100°C, 60 min de temps de réaction sous agitation. Ces conditions se révèlent être douces et vertes (quantité de catalyseur, consommation d'énergie et absence de solvant).

### III. SYNTHÈSE DE NOUVELLES DHPMs PAR VARIATION DES RÉACTIFS

L'examen de l'efficacité des matériaux hybrides dans la synthèse de nouvelles DHPMs a été effectué dans les mêmes conditions que celle de la 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one en procédant à une variation des réactifs comme illustré dans le tableau III.8.

Les notations suivantes ont été appliquées :

Le benzaldéhyde (BZ) ; l'acétoacétate d'éthyle (AAE) ; l'urée (O) ; le dichlorobenzaldéhyde (Cl<sub>2</sub>-BZ) ; l'acétoacétate de méthyle (AAM) ; la thiourée (S).

**Tableau III.8** : Rendements en produits de Biginelli obtenus suite à une variation de réactifs

Entrée	Réactifs					O <sup>c</sup>	Rendement (%)
	BZ <sup>a</sup>	Cl <sub>2</sub> -BZ <sup>a</sup>	AAE <sup>b</sup>	AAM <sup>b</sup>	S <sup>c</sup>		
1	×		×		×		70
2	×		×			×	37
3	×			×	×		57
4	×			×		×	43
5		×	×		×		61
6		×	×			×	57
7		×		×	×		64
8		×		×		×	63

Conditions de la réaction : Réactifs<sup>abc</sup> avec (a/b/c) = (2/2/3) ; T=100°C ; Temps= 1h ; sans solvant.

Ces résultats mettent l'accent sur l'efficacité du matériau préparé, M1-PMo12/PAAm 20%, dans la cyclocondensation de Biginelli indépendamment de la nature des réactifs. En effet, les différentes combinaisons de réactifs ont donné naissance à des dérivés de la DHPM avec des rendements très satisfaisants variant entre 37 et 70 %.

#### IV.EFFET DE L'AJOUT DE SOLVANT

La réaction de Biginelli a été également réalisée dans les mêmes conditions que les réactions précédentes en présence de divers solvants de différentes nature (protique polaire, aprotique apolaire et aprotique polaire) dont l'eau (H<sub>2</sub>O), le cyclohexane (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>), l'éthanol (EtOH) et l'acétonitrile (CH<sub>3</sub>CN). Les rendements obtenus sont exposés dans le tableau III.9.

**Tableau III.9** : Rendements de la DHPM en présence de solvant

Entrée	Solvants				Rendements(%)
	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	EtOH	CH <sub>3</sub> CN	
1	×				8
2		×			7
3			×		6
4				×	5

Conditions opératoires (benzaldéhyde/acétoacétate d'éthyle/urée) = (2/2/3) ; m<sub>catalyseur</sub> = 0,02 g ; T=100°C ; t = 1h  
Volume du solvant = 2 mL

Les résultats du tableau III.9 (entrées 1-4) montrent que les rendements de la réaction de Biginelli catalysée par M1-PMo<sub>12</sub>/PAAm 20 % en présence de solvant sont 10 fois moins

faibles que ceux obtenus sans solvant respectivement (5-8 %) contre (37-70 %). Les différentes interactions réactifs/solvants semblent empêcher ou inhiber le déroulement de la synthèse de la DHPM [1].

*Lors de la conception d'une procédure propre il est impératif de prendre en considération la possibilité de recyclage du catalyseur. Par conséquent, l'étude de la durée de vie des systèmes catalytiques a été établie dans ce qui suit.*

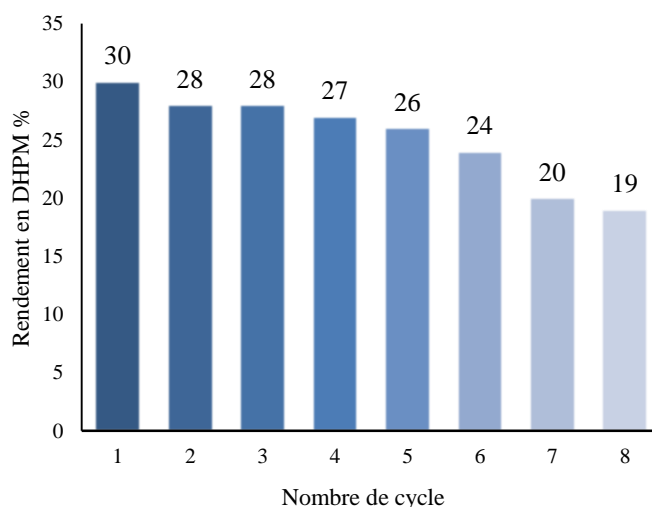
## V. CYCLES DE RÉUTILISATION

Les catalyseurs hétérogènes sont avantageux par rapport à leurs équivalents homogènes classiques car ils peuvent être facilement récupérés du mélange réactionnel par simple filtration et peuvent être réutilisés par la suite dans des réactions ultérieures [4] rendant ainsi le procédé écologique.

Des différents composés précédemment exploités comme catalyseurs hétérogènes pour la réaction de Biginelli, seuls le polyacrylamide vierge (PAAm) et le système M1-PMO<sub>12</sub>/PAAm 20 % (catalyseur le plus performant) ont été retenus pour évaluer leurs durées de vie catalytique.

### V.1 Durée de vie catalytique du polyacrylamide (PAAm)

La réutilisation du polyacrylamide (PAAm) après son premier cycle catalytique a été étudiée, la récupération du PAAm se fait après chaque cycle de réaction, un lavage à l'éthanol chaud lui est appliqué pour éliminer d'éventuels résidus, puis il est mis de nouveau en présence de nouvelles charges de réactifs pour entamer le cycle suivant. Les résultats sont organisés dans l'organigramme du schéma III.6.



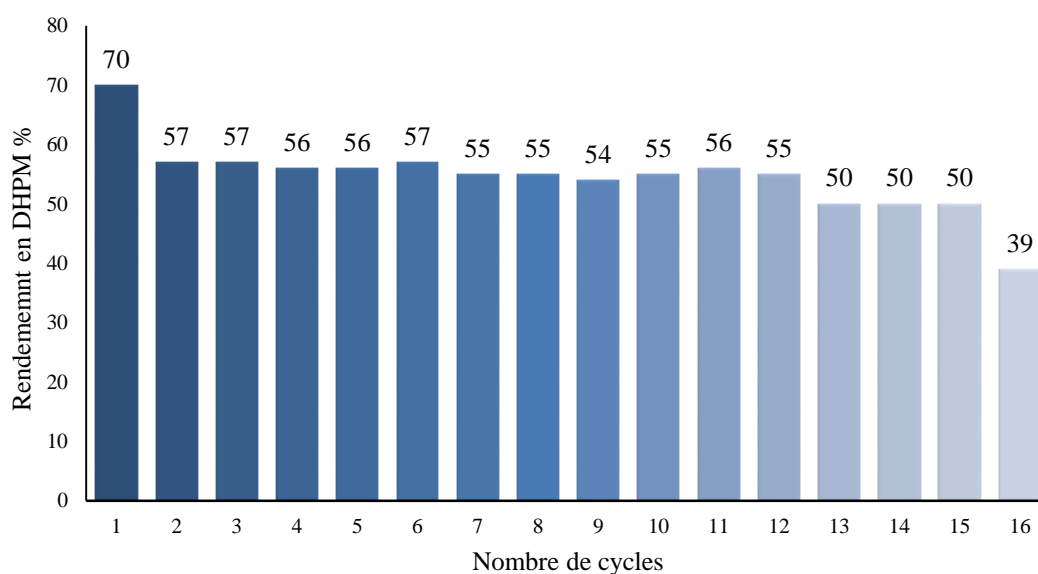
**Schéma III.6 :** Rendement en DHPM pour les différents cycles de réutilisation du PAAm

Les résultats montrent des rendements quasi similaires même après six cycles de vie (entre 30 et 24 %), ce n'est qu'au bout du septième cycle qu'une diminution de 10 % entre le premier cycle est le septième cycle est enregistrée. De plus, visuellement la texture ou la morphologie du polymère commence légèrement à s'effriter, donc il commence à perdre en masse. Malgré cela il a donné 19 % en DHPM après un nouveau cycle supplémentaire (7<sup>ème</sup>).

Ce résultat est prometteur pour d'éventuelles applications de ces hôtes dans d'autres réactions catalytiques.

### V.2 Durée de vie catalytique du M1-PMo<sub>12</sub>/PAAm 20 %

Le système hybride M1-PMo<sub>12</sub>/PAAm 20 % a également fait l'objet d'étude de durée de vie catalytique, les résultats relatifs sont récapitulés dans l'histogramme du schéma III.7.



**Schéma III.7 :** Rendement en DHPM pour les différents cycles de réutilisation du M1-PMo<sub>12</sub>/PAAm 20 %

Le système hybride M1-PMo<sub>12</sub>/PAAm 20 % a lui aussi montré sa stabilité après plusieurs cycles catalytiques. En effet, après le second cycle, 12 % de baisse de rendement en DHPM est enregistrée passant de 70 à 57 %. Sur les dix cycles successifs (les cycles 2 à 12) une stabilité remarquable a été observée ainsi le rendement varie de 54 à 57 %. Une légère diminution de l'ordre de 5% est observée aux cycles 13-15 où un rendement de 50 % est obtenu. Ce n'est qu'au bout du 16<sup>ème</sup> cycle qu'une diminution significative est enregistrée, soit 30 % de baisse entre le premier et le 16<sup>ème</sup> cycle passant de 70 à 39 %. Toutefois ce rendement reste très correct en comparant avec d'autres systèmes catalytiques moins actifs.

Ces résultats attestent de la fiabilité des systèmes catalytiques hétéropolyacides/polyacrylamide ainsi que de leur efficacité. Dans des conditions vertes, les

rendements élevés en DHPM obtenus sur seize cycles consécutifs font de ces matériaux des candidats idéaux pour la synthèse de la DHPM.

## VI. CAPACITÉ DE GONFLEMENT

Le gonflement des hydrogels est un phénomène de transition continu de leurs structures, passant d'un état hors équilibre obtenu durant leur synthèse vers un état de relaxation totale des chaînes (état d'équilibre) [5]. C'est l'une des propriétés les plus importantes qui donnent aux hydrogels de nombreuses applications physico-chimiques [6,7].

Durant ce travail, une étude de la capacité de gonflement  $Q$  (g/g) du polyacrylamide (PAAm) et de M1-PMO<sub>12</sub>/PAAm 20 % testés dans l'étude du cycle de vie du catalyseur est réalisée, le milieu gonflant est simulé par le milieu réactionnel.

Le but de cette partie est l'étude de l'influence des propriétés physico-chimiques du milieu gonflant réactionnel, force ionique, température, sur la capacité de gonflement du matériau catalytique.

### VI.1 Mode opératoire

Une masse  $m_s$  (g) (masse sèche) de M1-PMO<sub>12</sub>/PAAm 20 % et/ou de PAAm est pesée au préalable, introduit dans le milieu réactionnel et une fois la réaction terminée, l'échantillon gonflé est séché rapidement sur du papier filtre puis repesé une deuxième fois. La nouvelle masse est notée  $m_g$  (g) (masse gonflée).

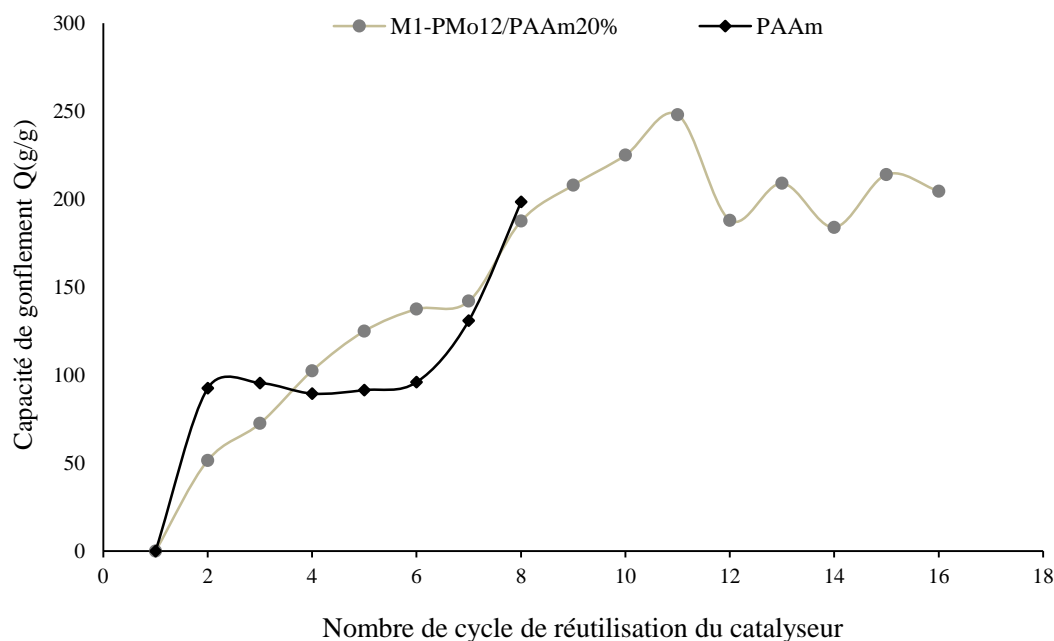
Le taux de gonflement est donné par la relation suivante :

$$Q = \frac{m_g - m_s}{m_s} \dots \dots \dots (1)$$

$Q$  : Capacité de gonflement exprimé en gramme de milieu par gramme d'échantillon sec ;  
 $m_s$  et  $m_g$  : Masse d'échantillon sec et gonflé respectivement [8].

### VI.2 Résultats et discussions

L'évolution de la capacité de gonflement des matériaux PAAm et M1-PMO<sub>12</sub>/PAAm 20 % est élaborée durant leurs cycles de réutilisation et les résultats obtenus sont illustrés dans le schéma III.8.



**Schéma III.8 :** Capacité de gonflement  $Q$  (g/g) de PAAm et de M1-PMo<sub>12</sub>/PAAm 20 %

Les résultats du schéma III.8 montrent que la capacité de gonflement augmente avec les cycles de réutilisation du catalyseur (de 0 à 250 g/g du 1<sup>er</sup> au 11<sup>ème</sup> cycle de réutilisation). Ainsi, la capacité de gonflement du PAAm atteint son plafond au 8<sup>ème</sup> cycle de réutilisation (200 g/g) et celle de M1-PMo<sub>12</sub>/PAAm 20 % au 11<sup>ème</sup> cycle (250 g/g). Au-delà, elle diminue légèrement puis atteint son équilibre (210 g/g).

Ces résultats peuvent être expliqués par les interactions chaîne/solvant qui sont généralement responsables du gonflement ou du dégonflement des hydrogels [9]. L'augmentation progressive de la capacité de gonflement des catalyseurs durant leurs cycles de réutilisation montre que les produits réactionnels (réactifs et produits de la réaction) favorisent d'avantage la relaxation et l'expansion des chaînes macromoléculaires par répulsion de charge. La présence de groupements amides (-CONH<sub>2</sub>) dans les chaînes de polyacrylamide, leur confère une solubilité dans les solvants polaires [10]. Cette expansion se traduit probablement par une absorption continue des réactifs à l'intérieur des cavités allant de la surface à la profondeur (en volume) de la structure tridimensionnelle des hydrogels.

## VII. CARACTÉRISATIONS DES DHPMs

Dans cette seconde partie, seront regroupés divers résultats des analyses du produit de la réaction de Biginelli par plusieurs techniques analytiques.

### VII.1 Caractérisation par UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-Visible de marque Shimadzu modèle UVmini-1240. Afin d'effectuer cette analyse les dihydropyrimidones obtenues ont été dissoutes dans du chloroforme à des concentrations de  $10^{-4}$  mol/L. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.10.

**Tableau III.10** : Résultats des analyses UV-Visible de quelques composés formés

Entrée	Catalyseur	$\lambda_{\text{abs}}^*$ (nm)	Absorbance	$\varepsilon^{**}$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
1	PAAm blanc (sans HPA)	279	0,598	5980
6	M1-PMo <sub>12</sub> /PAAm 20 %	279	0,598	5980
7	M1-PMo <sub>12</sub> /PAAm 20 %	280	1,525	15250
2	M1-PMo <sub>11</sub> V/PAAm 05 %	280	0,803	8030
3	M1-PMo <sub>11</sub> V/PAAm 10 %	279	1,222	12220
4	M1-PMo <sub>11</sub> V/PAAm 20 %	280	1,376	13760
5	M2-PMo <sub>11</sub> V/PAAm 05 %	280	0,911	9110

\*Longueur d'onde

\*\*coefficient d'extinction molaire

Les différents produits analysés par UV-Visible possèdent tous la bande d'absorption caractéristique de la DHPM à  $\lambda_{\text{théo}} = 284$  nm résultant de la transition  $n \rightarrow \pi^*$  relative à la fonction C=O de la 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one [11]. Ce qui se joint aux résultats des mesures des points de fusion, qui attestent de la pureté des DHPMs préparées.

### VII.2 Caractérisation par Infra-Rouge

Le spectre FTIR de la DHPM est caractérisé par la présence de certaines bandes caractéristiques dont les fréquences sont résumées dans le tableau III.11.

**Tableau III.11** : Fréquences des bandes de vibrations IR caractéristiques de la DHPM [11,12]

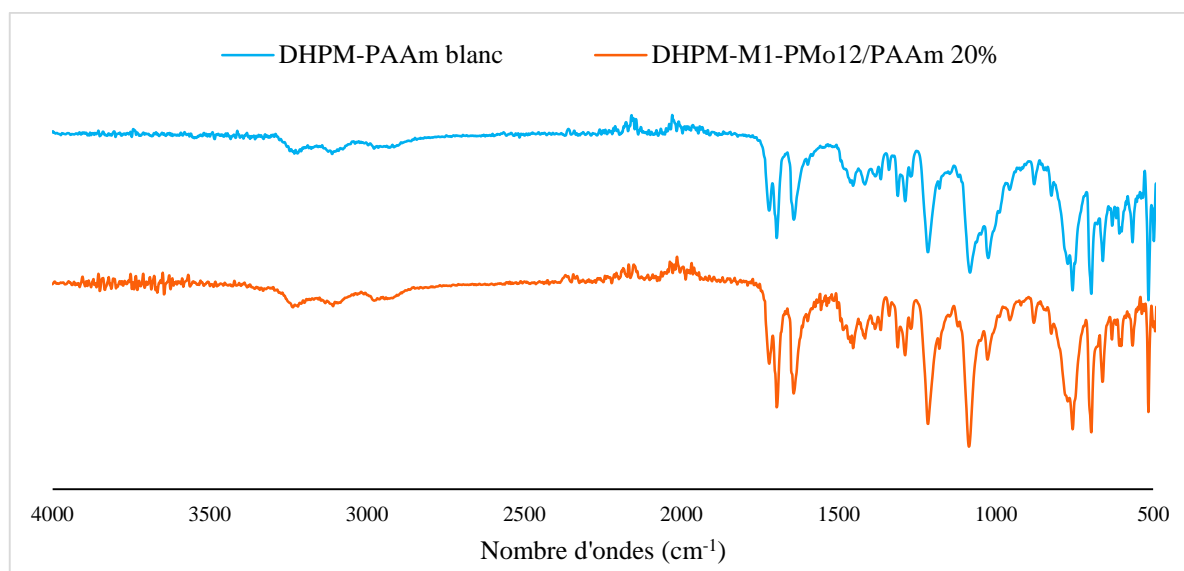
$\nu$ (N-H)	Bandes de vibrations IR (cm <sup>-1</sup> )		
	$\nu$ (C=O) <sup>*</sup>	$\nu$ (N-C=O) <sup>**</sup>	$\nu$ (C-N) <sup>***</sup>
3256-3107	1701-1709	1636-1667	1450-1365

\*Relatif à la fonction cétone

\*\*Relatif à la fonction amide

\*\*\*Relatif à la fonction amine

Les spectres correspondants aux DHPM isolées en présence du PAAm et du M1-PMo<sub>12</sub>/PAAm 20 % sont illustrés dans le schéma III.9.



**Schéma III.9 :** Spectres IR des produits de Biginelli

Les deux spectres IR sont superposables, ce qui indique qu'il s'agit bien de la même molécule. Les principales bandes observées ainsi que leurs attributions sont données comme suit :

- La bande située à  $3217\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation de la liaison (N-H),
- L'élongation de la liaison (C=O) apparaît vers  $2960\text{ cm}^{-1}$
- La bande de vibration de la fonction amide est située à  $1641\text{ cm}^{-1}$ ,
- L'élongation de la liaison (C-N) est observée à  $1452\text{ cm}^{-1}$ ,
- La bande de vibration relative à fonction amine (C-N) est observée à  $1365\text{ cm}^{-1}$ .

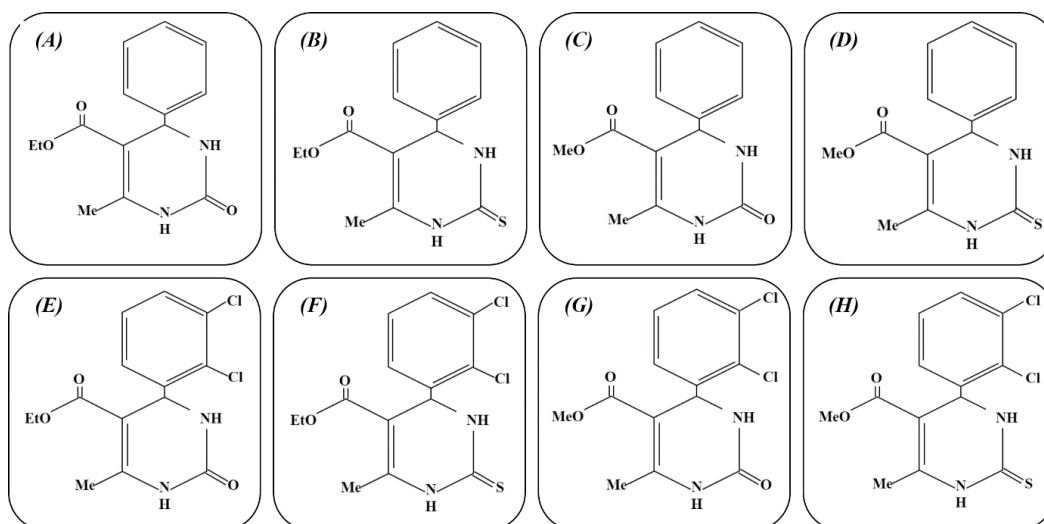
Au final, cette analyse montre que les données relatives aux spectres IR des DHPM issues des synthèses précédentes sont en accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature [11,12] confirmant une nouvelle fois l'identité et la pureté des produits de la réaction.

Comme, une variation des réactifs a été également étudiée et a donné naissance à de nouvelles DHPMs, ces dernières ont été également analysées par FTIR et les spectres enregistrés sont illustrés sur le schéma III.11.

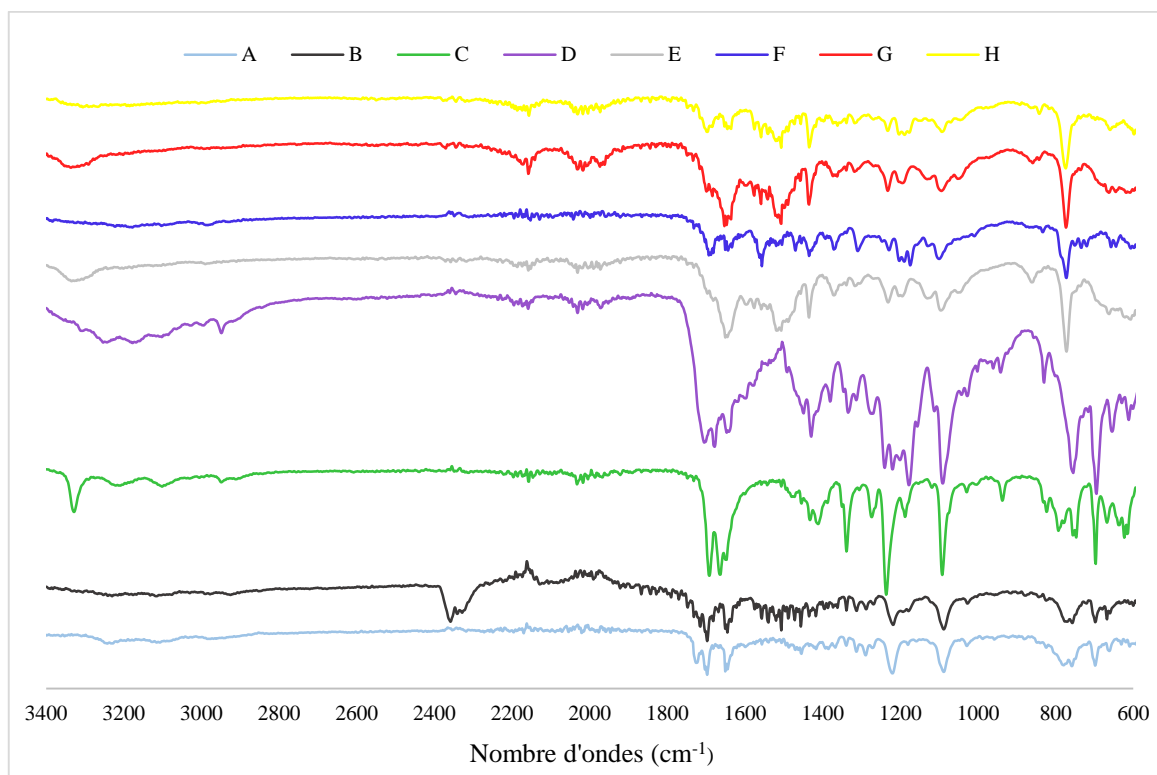
Pour rappel ces diverses molécules sont issues des combinaisons du tableau III.12 et leurs probables structures sont répertoriées sur le schéma III.10 [13].

**Tableau III.12 :** Composition des produits issus de la variation des réactifs

Entrée	A	B	C	D
Composition	BZ/AAE/O	BZ/AAE/S	BZ/AAM/O	BZ/AAM/S
Entrée	E	F	G	H
Composition	Cl <sub>2</sub> -BZ/AAE/O	Cl <sub>2</sub> -BZ/AAE/S	Cl <sub>2</sub> -BZ/AAM/O	Cl <sub>2</sub> -BZ/AAM/S



**Schéma III.10 :** Structures possibles pour les composés issus de la variation des réactifs



**Schéma III.11 :** Spectres IR des composés relatifs à la variation des réactifs

Les données IR des composés (A-H) indiquent :

- Pour les composés E, F, G et H une bande est enregistrée entre  $769-773\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison (C-Cl) relative à la présence du dichlorobenzaldéhyde comme réactif lors de leur synthèse [14]. Des bandes supplémentaires ont été observées à  $1089-1026\text{ cm}^{-1}$  en raison de la présence de composés aromatiques halogénés dans ces composés [15].

- Concernant les composés B, D, F, et H contenant dans leur composition de la thiourée. La bande (C=S) entre  $1442-1492\text{ cm}^{-1}$  y correspondant est faiblement notable [16], vraisemblablement éclipsée par l'élongation de la liaison (C-N) ( $1450-1365\text{ cm}^{-1}$ ).
- Les bandes d'absorption à  $1650-1700\text{ cm}^{-1}$  observées sur tous les spectres IR des composés (A-H) correspondent à la liaison (C=O) relative à la fonction ester [16].

En plus de la présence de bandes de vibration dues aux réactifs présents lors de leur synthèse, les spectres IR des produits nouvellement synthétisés (issus de la variation des réactifs) ont également indiqué la présence des bandes relatives aux fonctions caractéristiques de la 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (DHPM) obtenue via la réaction multicomposants de Biginelli.

- [1] C. Khiar, « Etude de réactions multicomposants sur de nouveaux catalyseurs via la réaction de Biginelli et par voie radicalaire », Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2018.
- [2] R. Kaoua, N. Bennamane, S. Bakhta, S. Benadji, C. Rabia, B. Nedjar-Kolli, « Synthesis of substituted 1, 4-diazepines and 1, 5-benzodiazepines using an efficient heteropolyacid-catalyzed procedure », *Molecules*, Volume 16, n° 01, p. 92-99, 2011.
- [3] D. Angeles-Beltrán, L. Lomas-Romero, V.H. Lara-Corona, E. González-Zamora, G. Negrón-Silva, « Sulfated zirconia-catalyzed synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones (DHPMs) under solventless conditions: Competitive multicomponent Biginelli vs. Hantzsch reactions », *Molecules*, Volume 11, n° 10, p. 731-738, 2006.
- [4] A. Corma, H. Garcia, « Crossing the borders between homogeneous and heterogeneous catalysis: developing recoverable and reusable catalytic systems », *Topics in Catalysis*, Volume 48, n° 01, p. 08-31, 2008.
- [5] M. Bradai, « Synthèse et Etude Physico-chimique de Nouveaux polyélectrolytes à base d'hydrogels de poly(Styrène sulfonate de sodium-réticulé-Tetraéthylène glycol diméthacrylate) », Thèse de doctorat, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, Algérie, 2018.
- [6] V.K. Thakur, M.K. Thakur, « Hydrogels: Recent Advances », Springer, 2018.
- [7] F. Ullah, M.B.H. Othman, F. Javed, Z. Ahmad, H.M. Akil, « Classification, processing and application of hydrogels: A review », *Materials Science and Engineering: C*, Volume 57, p. 414-433, 2015.
- [8] V.S. Raghuwanshi, G. Garnier, « Characterisation of hydrogels: Linking the nano to the microscale », *Advances in colloid and interface science*, Volume 274, p. 102044, 2019.
- [9] A.A. Refaat, N.K. Attia, H.A. Sibak, S.T. El Sheltawy, G.I. El Diwani, « Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil », *International Journal of Environmental Science & Technology*, Volume 05, n° 01, p. 75-82, 2008.
- [10] A.V. Tomasevic, S.S. Siler-Marinkovic, « Methanolysis of used frying oil », *Fuel Processing Technology*, Volume 81, n° 01, p. 1-6, 2003.
- [11] S. Thangamani, H.P. Mahendran, R.R. Bhattacharjee, S. Jeyaraj, K. Mohanta, « Assessment of dihydropyrimidinone-based nanocomposites as multifunctional anti-cancer drug », *Materials Advances*, Volume 02, n° 10, p. 3385-3393, 2021.

- [12] I. Sehout, « Nouvelles procédures « vertes » dans la synthèse des dérivés de la 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one, de la 1,4-dihydropyridine et du tétrahydrobenzo[b]pyrane », Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri Constantine 1, Algérie, 2014.
- [13] U. Rashid, « Dihydropyrimidines as Potential Drug Candidates, Design, Synthesis, Bioevaluation and Computational Studies », Thèse de doctorat, Université Quaid-i-Azam Islamabad, Pakistan, 2010.
- [14] I.N. Harsha, N.I. Reshma, K. Manoj, K. Prabhjeet, « Synthesis and in-vitro screening of novel dihydropyrimidine derivatives as potential calcium channel blockers », Der Pharma chemical, Volume 06, n° 02, p. 221-227, 2014.
- [15] M.E. Halim, K. Akhter, S.M. Ahmed, M.A.A. Hossain, U.K.R. Romman, « One pot synthesis of Biginelli 3, 4-dihydro-1H-pyrimidin-2-ones and 1, 2, 3, 4-tetrahydro pyrimidines », Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research, Volume 55, n°03, p. 173-180, 2020.
- [16] K. Akhter, K. Jahan, M.E. Halim, S. Shefa, S. Rifat, K.R. Khan, S.M. Ahmed, U.K.R. Romman, « Synthesis of 1-phenyl-3, 4-dihydropyrimidine-2 (1H)-ones derivatives under solvent free condition and their antimicrobial activity », Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research, Volume 54, n° 01, p. 47-54, 2019.

## **CONCLUSION GÉNÉRALE**

Alliant variété structurale et diversité des propriétés notamment acides, la réputation des hétéropolyanions de type Keggin dans le domaine de la catalyse parle d'elle-même. Ainsi, le premier objectif de ce travail a donc été d'élaborer des catalyseurs hybrides, appelés HPA/PAAm. Ces matériaux composites ont été synthétisés en incorporant des POMs de type Keggin à savoir les acides  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  et  $H_3PMo_{12}O_{40}$  dans le réseau d'un hydrogel, le polyacrylamide (PAAm). Différentes techniques de synthèse ont été adoptées, seules les méthodes par diffusion et l'incorporation goutte à goutte en milieu réactionnel ont abouti.

La réaction multicomposants de Biginelli revêt un double intérêt, offrant des produits possédant des activités biologiques très intéressantes tout en respectant les principes de la chimie verte. Les travaux présentés dans ce manuscrit concernaient la réactivité catalytique de ces matériaux hybrides HPA/PAAm dans la synthèse de Biginelli.

Testés selon leur méthode de synthèse et leur composition, les matériaux catalytiques ont prouvé leur efficacité. Toutefois, la méthode par diffusion et la présence de l'acide phosphomolybdique ( $PMo_{12}$ ) se sont démarquées. D'ailleurs, leur alliance offre le matériau qui a la meilleure activité catalytique, M1- $PMo_{12}$ /PAAm 20 % avec 70 % de rendement en DHPM.

Au cours de ce travail, il a été également question de réaliser une optimisation des conditions opératoires. Après avoir effectué une variation des réactifs et des conditions de réaction, la procédure qui a été adoptée pour la synthèse de Biginelli s'est révélée douce, économique et surtout verte tout en conservant de bons rendements en DHPM.

De plus, la régénération des catalyseurs a été au cœur de cette étude. Les matériaux catalytiques élaborés sont récupérables par simple filtration, donc ils ne nécessitent l'utilisation d'aucun solvant ou autre auxiliaire, ce qui est parfaitement en accord avec les principes de la chimie verte. La réutilisation des catalyseurs quant à elle a démontré un potentiel sans pareil. En reprenant le catalyseur le plus performant, celui-ci a prouvé son efficacité sur 16 cycles catalytiques consécutifs offrant un rendement en DHPM quasi constant. Un résultat spectaculaire qui mérite d'être valorisé par la suite.

Au final, ce projet a offert la possibilité de préparer une grande variété de catalyseurs hétérogènes, matériaux recherchés en chimie verte. Les résultats présentés dans ce manuscrit pourraient éventuellement ouvrir la voie à l'utilisation de ce type de matériaux dans d'autres réactions de catalyse acide. Ceci permettrait d'envisager de nombreuses autres perspectives passionnantes dans divers domaines.

## Résumé

Les réactions à composants multiples (RMC) constituent un excellent outil de synthèse « verte », d'où le choix de la réaction de Biginelli pour élaborer ce travail. Dans la recherche de matériaux catalytiques permettant un accès écologique et durable aux 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones, une alternative environnementale a été envisagée en utilisant des hétéropolyanions de type Keggin qui sont des composés particulièrement attractifs en catalyse mais très peu voire quasiment non réutilisables. Afin de contourner cette lacune et dans un souci d'améliorer les rendements de la réaction de Biginelli, l'élaboration de nouveaux catalyseurs a fait l'objet de cette étude. L'association des hétéropolyacides de Keggin à l'hydrogel polyacrylamide a été réalisée transmettant ainsi les avantages de la catalyse homogène à la catalyse hétérogène et vice versa.

Mots clés : Réactions à composants multiples (RMC), réaction de Biginelli, catalyse hétérogène, HPA de Keggin, Polyacrylamide, DHPM.

## Abstract

Multi-component reactions (MCR) are an excellent tool for "green" synthesis, hence the choice of the Biginelli reaction to develop this work. In the search for catalytic materials allowing an ecological and sustainable access to 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones, an environmental alternative was considered by using Keggin-type heteropolyanions which are particularly attractive compounds in catalysis but very little or even almost not reusable. In order to overcome this shortcoming and to improve the yields of the Biginelli reaction, the development of new catalysts was the subject of this study. The association of Keggin's heteropolyacids to polyacrylamide hydrogel has been realized thus transmitting the advantages of homogeneous catalysis to heterogeneous catalysis and vice versa.

Keywords : Multi-component reactions (MCR), Biginelli synthesis, heterogenous catalysis, Keggin HPAs, Polyacrylamide, DHPM