N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

Etude des Matériaux de types Hydroxydes Doubles Lamellaires, Appliqués à la Réaction de Knoevenagel

Présenté par : **SMAILI DJEDJIGA**
BAZIZ FAHIMA

Soutenu publiquement, le 19 / 09/ 2017 devant le Jury composé de :

Mme DERRIDJ	**FAZIA**	**MCA**	**UMMTO**	**PRESIDENTE**
Mme AIDER/AMEUR	**NADIA**	**MCB**	**UMMTO**	**ENCADREUR**
Mme KLALECHE	**LYNDA**	**MCA**	**UMMTO**	**EXAMINATRICE**
Mme BENKHEMOU	**MALIKA**	**MAA**	**UMMTO**	**EXAMINATRICE**

Promotion 2017

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département de chimie, de la faculté des sciences de l'université MOULOUD MAMMERI de Tizi-Ouzou (UMMTO) sous la direction de Mme AMEUR.

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

Nous tenons à remercier particulièrement et chaleureusement Melle BOUABDELLAH SALIHA, responsable du laboratoire de chimie minérale.

Nos remerciements vont plus particulièrement à Mme DERRIDJ FAZIA qui nous a fait le grand honneur de présider le jury de soutenance.

Nous tenons à remercier également Mme BENKHEMOU Malika et Mme KLALECHE LYNDA pour avoir accepté d'examiner notre modeste travail.

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

Dédicaces

A la mémoire de mon père et ma sœur Lynda que dieu les accueils dans son vaste paradis.

A ma mère qui ma donnée la vie.

A mes très cher sœurs Naima et son mari, Hakima, Nouara

A mes frères Ali , Nouredine, Yazid

A mes neveux et nièces : Yacine, Samy, Ania, Mélina

A mon demi frère Ali et Mme Fazia KHELASSE pour leur aide.

A mon mari Nabil pour son affection, son soutien moral, son encouragement et sa patience ainsi que ma belle famille en particulier Louiza .

A mon binôme Fahima, en souvenir des moments agréables passés ensemble.

A mes amis : Hassina, Djamila, Fadhila, Fatiha, Lydia, kahina et à tous ceux que j'ai omis de citer.

Djedjiga

Dédicaces

A ma très chère mère et à mon cher père qui m'ont soutenue.

A mes sœurs Naima, Hassina , Lila, Nouara ,Sadia , Karima , Amira et leurs maris.

A mes frères Nassim, Karim et sa femme, Adel, Zaki.

A mes petits neveux et nièces .

A mon bijou précieux, mon mari Sofiane pour son affection, son soutien moral, son encouragement et sa patience.

A mon binôme djedjiga, en souvenir des moments agréables passés ensemble .

A mes amies Nawal, Hamida, Melissa, Taous , Gania ,Lynda , Sarah , Nadia, Lydia , Kahina, Drifa et à tous les étudiants de M2 environnement .

Fahima

Listes des figures

Figure I.1 : Hydrotalcite (magnésite brute naturelle cristalline) …….……..05

Figure I.2 : Représentation schématique des HDL…….…….……....06

Figure I.3 : Empilement d'un hydroxyde double lamellaire……...…….…07

Figure I.4 : Condensation de Knoevenagel…….…….……..09

Figure II.1 : Les différentes étapes de préparation des solides $M^{2+}M^{3+}$ CO_3 ……....14

Figure II.2 : Etuve …….…….…….……..14

Figure II.3 : Four de calcination …….…….…….……15

Figure II.4 : Diffractogrammes de RX des solides non calcinés; A: NiAl-CO_3, NiFe-CO_3, B: CuAl-CO_3 et CuFe-CO_3, * phase hydrotalcite. …….…….……19

Figure II.5 : Diffractogrammes de RX des solides calcinés; A: NiAl, NiFe; B: CuAl et CuFe, * phase hydrotalcite, $^{+}$ NiO et ^ CuO…….…….…….……...21

Figure II.6 : Spectres Infra-rouge des échantillons non calcinés; (A): la sérié Ni Al, NiFe (B): la sérié Cu Al, CuFe. …….…….…….……...23

Figure II.7 : Spectre3 Infra-rouge des échantillons calcinés; (A): la sérié Ni Al, NiFe et (B): la sérié Cu Al, CuFe. …….…….…….……..24

Figure II.8 : Clichés MEB des hydrotalcites non calcinés. …….…….……...26

Figure II.9 : Clichés MEB des hydrotalcites calcinés…….…….……27

Figure III.1: Dispositif expérimental utilisé pour réaliser la réaction de Knoevenagel. 30

Figure III.2 : Conversion du benzaldéhyde dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 1.....32

Figure III.3 : Conversion du benzaldéhyde dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 2…….…….…….…….…….……..33

Figure III.4 : Des intermédiaires des dihydropyridines (Benzylinden-acétoacétate d'alkyle (3))……...34

Figure III.5 : Spectres Infra-rouge des intermédiaires des dihydropyridines. …….….....35

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Nomenclature des échantillons …….…….…….....15

Tableau II.2 : Analyse chimique et formules chimiques des hydrotalcites.…….…….....16

Tableau II.3 : Caractéristiques texturales des échantillons calcinés et non calcinés.…….……17

Tableau II.4 : Paramètres de maille « a » et « c » des solides synthétisés…….……..……...20

Tableau II.5 : Tableau récapitulatif des bandes caractéristiques des matériaux type hydrotalcite avant et après leur calcination…….…….…….…….…….....25

Tableau III. 1 : Conversions de benzaldehyde, la surface spécifique des catalyseurs et la taille des particules de Ni^0 et Cu^0 des ctalyseurs…….…….…….…….....34

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale.....01

Chapitre I: Etude bibliographique

Partie 1: Les hydrotalcites

Introduction……...04

I.1.Les matériaux hydroxydes doubles lamellaires…….……...…04

1.1.1. Nomenclature des hydrotalcites…….……...…..05

1.1.2. Structure des hydrotalcites……..06

1.1.3. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires……...……..07

a. Calcination…….……..…....07

b. Reconstruction……...……...07

1.1.4.Méthodes de préparation des HDL…….……07

a. Coprécipitation……..07

b. Echange anionique. …….……..08

1.1.5. Domaine d'applications des HDL……..……..…..08

Partie 2 : La réaction de Knoevenagel

Introduction.....09

I.2. La réaction de Knoevenagel…….……..09

I.2.1 La réaction de Knoevenagel sans solvant ……...…….10

I.2.2 Les dérivés dihydropyridines ……...……10

I.2.3 L'intérêt Biologique des dihydropyridines……..…….11

Références Bibliographiques …….……..……12

Chapitre II : Préparation et caractérisation des solides à base d'hydrotalcite

Introduction ……..……13

II.1. Préparation des hydrotalcites……...……..13

II.1.1. Description de la méthode de synthèse……..……13

a. Lavage ……..……...……..14

b. Séchage ……....14

c. Calcination……..…….....15

d. Nomenclature.....15

II.2 Caractérisation des solides ……15

1.Analyse chimique……...….16

2. Etude texturale de la surface spécifique…….……...16

3. Diffraction de Rayons X ……...17

a. Echantillons non calcinés ……..……..18

b. Echantillons calcinés ……..20

4. Spectroscopie infrarouge (IRTF)……...22

a. Echantillons non calcinés…….……..…….....22

b. Echantillons calcinés……...……..…….……..22

5. Étude de la morphologie des catalyseurs par MEB ……..25

.....a. Echantillons non calcinés.....25

.....b. Echantillons calcinés.....26

Références Bibliographiques.……...……28

Chapitre III : Application de Ni-M(III) et Cu-M(III) dans la réaction de Knoevenagel

Introduction…….29

III.1. Application catalytique à la réaction de Knoevenagel……29

III.2. Protocole expérimental……...…….30

III. 3. Résultats et discussion ……..……..31

1. Etude de la réaction en présence des solides de la série 1……..…….....31

...2. Etude de la réaction en présence des solides de la série 2 ……..……...32

Références bibliographiques ……...……36

Conclusion générale …….37

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'environnement est désormais au centre des préoccupations des mondes économiques et industriels. Il y a un peu plus de quinze ans, plusieurs chercheurs se sont attachés à proposer des paramètres permettant de qualifier une réaction du label de « chimie verte ».

La tendance actuelle en chimie de façon générale, et plus particulièrement en chimie organique est à la « chimie propre » ou « chimie verte » visant à minimiser le plus possible les effets néfastes écologiques et toxo-écologiques ainsi que la maitrise des coûts.

Le concept de cette dernière a été développé au Etats unis en 1990 dans le but d'offrir un cadre à la prévention de la pollution liée au activités chimiques par deux chimistes Paul Anastas et John C.Warner. La chimie verte prévoit l'utilisation de principes pour réduire ou éliminer l'usage ou la génération de substances néfastes pour l'environnement, par de nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèses « propre ».

L'un des principes de la chimie verte est le recours à la catalyse, les réactifs catalytiques sont plus efficaces que les réactifs stœchiométriques, il faut favoriser l'utilisation des réactifs catalytiques les plus sélectifs possibles.

La catalyse est considérée comme un des piliers fondamentaux de la « Chimie Verte » puisqu'elle en utilise de nombreux principes, permettant notamment de diminuer la quantité de déchets en maximisant l'économie d'atomes. Pour réaliser ces réactions, un composé chimique est utilisé en quantité sub-stoechiométrique, facilitant ainsi les réactions thermodynamiquement possibles en diminuant l'énergie nécessaire et en augmentant la vitesse de réaction. Il est appelé catalyseur. L'espèce catalytique n'est pas altérée durant la réaction chimique. Une faible quantité de catalyseur est donc suffisante.

Les hydroxydes doubles lamellaires notés HDL font actuellement l'objet d'investigations croissantes en raison de leurs propriétés intéressantes liées à leurs structures lamellaires, faciles à synthétiser, non toxiques et peu couteux. Il s'agit de matériaux constitués d'empilements alternés de feuillets plans octaèdres $M(OH)_6$ formés par des cations divalents et trivalents, et d'anions hydratés dans les inter feuillets.

Le nombre de réactions étudiées en présence d'un oxyde comme catalyseur augmente continuellement et implique des réactions comme les réactions de Knoevenagel et Henry ou la

condensation de Claisen-Schmidt. Ces réactions sont utilisées dans les préparations pharmaceutiques et produits cosmétiques.

L'objectif de notre travail consiste d'une part, en la préparation des hydroxydes double lamellaire et la caractérisation de ces matériaux par différentes techniques d'analyses et d'autre part, l'étude des réactions catalytiques telle que la réaction de Knoevenagel, condensation des benzaldéhydes avec l'acetoacetate d'éthyle sans solvant qui permet d'obtenir les intermédiaires des dérivées dihydropyridines.

Le plan adopté pour la présentation de notre mémoire est constitué par deux grandes parties; une partie théorique et une partie pratique soit :

Partie théorique :

Chapitre I: Étude bibliographique sur l'hydroxyde double lamellaire et la réaction de condensation de Knoevenagel .

Partie expérimentale :

Chapitre II: Synthèse des HDL par la méthode de coprécipitation suivi des résultats de leurs caractérisations par différentes techniques physico-chimiques.

Chapitre III: Présentation et la discussion des résultats de la réactivité catalytiques.

En fin, notre travail se termine par une conclusion qui résume tous les résultats de nos expériences.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

L'argile se rapporte à la terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines dont la taille supérieure est fixée à 2 µm [1]. Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique. L'argile est un matériau naturel qui contient habituellement des phyllo silicates (silicates en feuillets), plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et /ou de la matière organique, ce sont des phases associées**.**

Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface [2].

Les argiles peuvent être divisées en deux grands groupes:

Les argiles cationiques, très répondues dans la nature, et les argiles anioniques, plus rares dans la nature mais relativement simple à synthétiser. Les argiles cationiques sont caractérisées par des couches d'aluminosilicate chargées négativement, ce qui permet d'insérer des cations compensatoires dans l'espace inter feuillet pour équilibrer la charge totale, tandis que les argiles anioniques, sont formées de feuillets chargés plutôt positivement permettant a des anions et les molécules d'eau de s'insérer dans l'espace inter foliaire pour obtenir la neutralité.

I.1. Les matériaux hydroxydes doubles lamellaires

Les argiles anioniques, également appelées hydroxydes doubles lamellaires sont connues depuis plus de 150 ans. Une grande variété de dénominations a été utilisée pour les designer en relation avec leur composition et la nature de leurs types structuraux: hydrotalcites, takovite, pyroaurite , manasséite ….etc [3].

Ils peuvent être d'origine synthétique ou naturelle avec un domaine inter lamellaire constitué d'espèces anioniques [4].

Le premier minéral naturel de ce type a été découvert en 1872 en Suède **[5].**

La préparation des phases synthétiques des HDL par des méthodes de précipitation contrôlées de la solution de sel métallique par une base a débuté avec les travaux de Fietknecht ,(1933 et 1942) [6].

Ce sont Martin et Pinnavala qui ont utilisé pour la première fois la dénomination « Hydroxydes doubles lamellaires » qui rend compte de la présence de deux types de cations

métalliques dans les feuillets de ces composés. Cristallographiquement, ils présentent des spectres de diffraction des rayons X très similaires à celui de l'hydrotalcite naturelle : $Mg_6 Al_2(OH)_{16}CO_3 . 4H_2O$.

Par la suite, de nombreux chercheurs ont examiné l'aspect synthèse et caractéristiques structurales de ces matériaux, les plus connus étaient R.M. Taylor (1984) [7] et Miyata [8].

Figure I.1 : Hydrotalcite (magnesite brute naturelle cristalline).

Ces dernières années, les HDL ont fait l'objet d'un intérêt croissant en raison de leurs propriétés d'échange ionique, propriétés magnétiques et électrochimiques et leur utilisation en catalyse hétérogène**.**

I.1.1 Nomenclature des hydrotalcites

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont, en majorité, des matériaux synthétiques appelés aussi argiles anioniques. Dans la nature ces argiles sont très rares, on y trouve les hydrotalcites ayant une composition chimique : $Mg_6 Al_2 OH_{16} CO_3 .4H_2O$**.**

Les feuillets des HDL sont constitués de cations métalliques entourés des six atomes d'oxygène des groupes hydroxyles, formant des octaèdres $M(OH)_6$. Ces octaèdres s'assemblent par leurs arêtes et constituent alors un feuillet.

La substitution des cations métalliques divalents par des cations trivalents génère une charge positive variable dans le feuillet. Pour compenser l'excès de charge positive**,** des anions et des molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets et permettent l'électroneutralité de l'édifice.

La formule générale des hydroxydes doubles lamellaires est :

$$\mathbf{[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_{x} (OH)_2]^{x+} [x/n\ A^{n-}.\ m\ H_2O]^{x-}}$$

Où M^{II} et M^{III} sont respectivement les cations divalents et trivalents et A l'anion assurant la neutralité de l'édifice (Figure I.2 **)**.

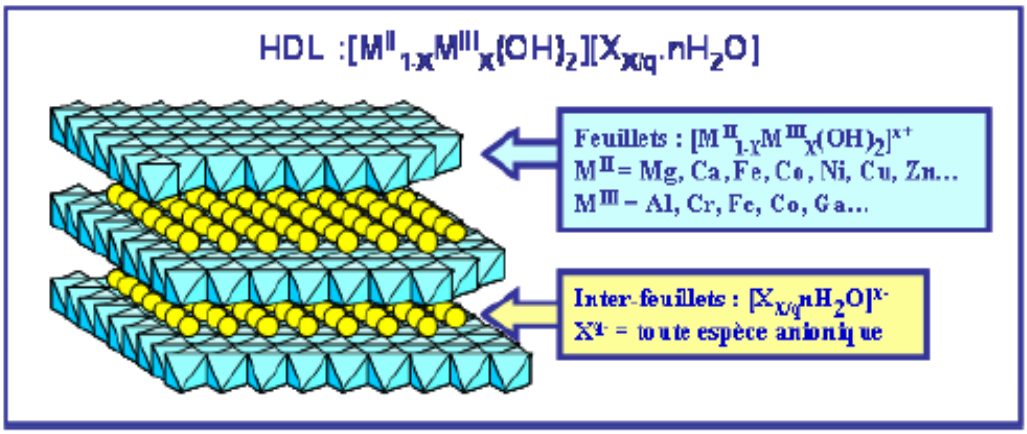

Figure I.2 : Représentation schématique des HDL.

Les HDL présentent une densité de charge élevée des couches principales. Par exemple, x=1/3 correspond à une charge élémentaire pour 25 $Å^2$ dans les domaines inter lamellaires. Une phase HDL est principalement décrite par sa formule chimique, l'espacement des couches et la séquence d'empilement.

I.1.2 Structure des hydrotalcites

La structure des HDL dérive d'un empilement de feuillets, liés par des liaisons hydrogène, de type brucite (MII, MIII)$(OH)_2$ formés d'octaèdres (MII, MIII)$(OH)_6$ à arrêtes communes (Figure I.3).

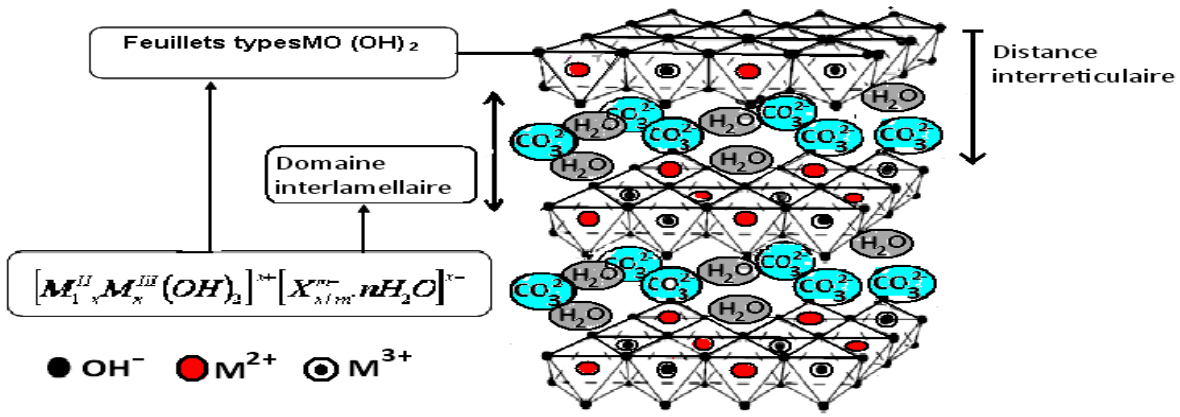

Figure I.3: Empilement d'un hydroxyde double lamellaire.

Ces unités d'octaèdre contiennent des cations métalliques divalents disposés dans un plan médian et des groupements OH disposés de façon coplanaire de part et d'autre. Ces derniers constituent les sommets d'octaèdres dont le centre est occupé par le cation M (II). L'assemblage de ces octaèdres par leurs arêtes conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale**.**

I.1.3 Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires

a. Calcination

La décomposition thermique des HDL donne naissance à un mélange de phases utilisées en catalyse ou en d'autres applications pratiques [9]. Cette décomposition est généralement caractérisée par deux transitions endothermiques, la première correspond à la perte d'eau interstitielle tandis que la deuxième est située à des températures plus élevées et elle est attribuée à la perte des anions et des groupes hydroxyles des couches brucite**.** Ces transitions dépendent quantitativement et qualitativement de plusieurs facteurs comme la nature et les quantités relatives des cations, le type des anions (par exemple, les carbonates et les nitrates sont éliminés sous forme de CO_2 et NOx, respectivement). De plus, le chauffage des HDL dans l'air ou dans l'azote aboutit à la formation des spinelles stœchiométriques (MII MIII O_4) et des oxydes divalents simples (MII O).

b. Reconstruction

Cette méthode développée notamment par Chibwe et Jones [10], concerne plus particulièrement les HDL à base de magnésium et d'aluminium et permet de synthétiser des phases contenant des anions assez divers. En effet, il a été démontré que si on calcine un composé de type hydrotalcite à une température de l'ordre de 450°C, on peut, par simple remise en solution de la phase calcinée, reformer une phase HDL.

I.1.4. Méthodes de préparation des HDL

Les différentes méthodes qui ont été principalement utilisées pour la synthèse des HDL sont la coprécipitation et l'échange anionique.

a. Coprécipitation

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce

basique à une solution de sels apportés en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante (pH=10), une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée**.**

b . Echange anionique

On utilise ici une des principales propriétés des HDL. La réaction d'échange est une réaction topotactique, ou autrement dit, la structure iono-covalente des feuillets est conservée, les liaisons plus faibles anions/feuillets sont changées. Pour réaliser l'échange, le matériau HDL précurseur contenant généralement des ions chlorure ou nitrate est placé en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler.

1.1.5. Domaine d'applications des HDL

L'application des HDL potentielles ou déjà mises en œuvre dépende de la composition chimique, de la structure et de la morphologie et des propriétés qu'elles confèrent au matériau**.**

a. Environnement

Les propriétés d'échange des HDL permettent en effet de piéger des molécules présentes dans l'environnement que ce soit des pesticides comme par exemple le glyphosate ou d'autres herbicides**.**

b. Catalyse

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

c. Biomédical

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

Introduction

La chimie verte prévoit l'utilisation de principes pour réduire ou éliminer l'usage ou la génération de substances néfastes pour l'environnement, par de nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèses «propres», c'est-à-dire respectueuses de l'environnement [11]. A cet effet, le Dr. Terry Collins Professeur de Chimie à l'université de Carnegie Mellon (U.S.A.), avait l'habitude de dire : « La chimie doit jouer un rôle important pour maintenir une civilisation durable sur terre. »

En 1991 [12], l'agence américaine pour la protection de l'environnement «U.S. Environnemental Protection Agency» lance la première initiative de recherche en chimie verte en proposant la définition suivante:

«La chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses».

Cette définition a été développée en douze principes par les chimistes américains Anastas et Warner en 1982, qui ont contribué à faire naître et à populariser ce concept : les 12 principes de la chimie verte.

I.2. La réaction de Knoevenagel

La condensation de Knoevenagel est une réaction de chimie organique dans la quelle un compose carbonylé réagit avec un équivalent de carbanion en présence d'une base faible pour former un composé carbonylé α, β insaturé ou un composé apparenté après élimination d'une molécule d'eau [13].

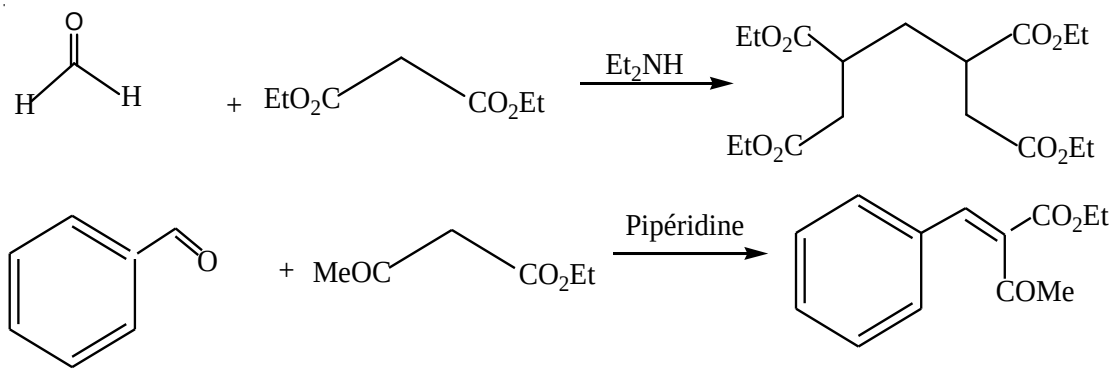

Figure I. 4 : Condensation de Knoevenagel

En 1894 , Emil Knoevenagel découvre que la réaction entre le formaldéhyde et le malonate de diéthyle en présence de diéthylamine mène à la formation de l'adduit bis. En

1896, il réussit à réaliser la réaction de l'aldéhyde benzoïque avec l'acétoacétate éthylique en utilisant la pipéridine comme catalyseur. Il obtient alors de l'acétoacétate éthylique de bénzylidène comme produit final comme le montre la figure I.4 [14].

Dans le cadre de ce mémoire , nous rapportons l'évolution des performances catalytiques des catalyseurs basiques hétérogènes tels que les hydrotalcites favorisant la synthèse des intermédiaires dihydropyridines avec la réaction de Knoevenagel à partir de la condensation du benzaldehyde et l'acetoacetate d'éthyle.

I.2.1. La réaction de Knoevenagel sans solvant

Toutefois les effets délétères de ces substances sur la santé humaine et sur l'environnement du fait de leur toxicité, de leur volatilité et de leur inflammabilité sans oublier bien sûr leur coût élevé qui ont été à l'origine d'une pression croissante pour réduire au minimum leur utilisation. De plus en plus de protocoles sans solvant sont donc mis au point.

Les techniques de réaction sans solvant sont particulièrement adaptées aux conditions de la chimie verte. Beaucoup de travaux ont été relatés dans la littérature.

L'intérêt d'opérer sans solvant est connu chez les chimistes depuis longtemps. L'utilisation des réactions sans solvant souvent à l'état solide présente beaucoup d'avantages :

- Pollution réduite;
- Cout réduit;
- Temps de réaction réduit;
- Manipulation facile;

I.2.2. Les dérivés dihydropyridines

La première synthèse de la 1,4-dihydropyridine a été performée par Arthur Hantzsch en 1882. Il a préparé le 1,4-dihydro-2,6-diméthylpyridine-3,5-dicarboxylate de diéthyle. Cette réaction implique une cyclocondensation d'un aldéhyde, un carbonyle à méthylène activé (acétoacétate d'éthyle) et l'ammoniac. Ces composés sont portés au reflux pendant plusieurs heures [15].

Les 1,4 dihydropyridines sont des intermédiaires synthétiques très importants. Malgré des doutes infondées quant à leurs stabilité, les DHPs ont trouvé de larges applications dans la préparation d'un grand nombre d'alcaloïde azotés et comme intermédiaires dans plusieurs réactions d'oxydation, réduction, alkylation,……etc [16].

La synthèse de Hantzsch reste jusqu'à nos jours, la méthode la plus exploitée pour la préparation des différents dérivés de la 1,4-dihydropyridine.
Diverses modifications de cette méthode ont été rapportées.

La même structure de la 1,4-dihydropyridine peut être également obtenue par différentes méthodes. Par exemple, une énamine combinée avec un composé à méthylène activé, peut être utilisée pour la préparation de 1,4-dihydrpyridine. Par ailleurs, un aldéhyde se condense sur un composé à méthylène actif pour donner une cétone α, β-insaturée, qui pourra réagir sur une énamine pour former la 1,4-dihydropyridine.

I.2.3. L'intérêt Biologique des dihydropyridines

Plusieurs médicaments dérivant de la 1,4-dihydropyridine ont été commercialisés tels que: l'Amlodipine, le Felodipine, l'Isradipine, le Lacidipine (première génération), le Nicardipine, le Nitrendipine, le Nimodipine (deuxième génération) et le Nifedipine (troisième génération).

Le succès thérapeutique de ces différentes molécules est lié à leur capacité à diminuer le passage transmembranaire du calcium aux fibres lisses vasculaires avec une longue période de relaxation, et aussi au muscle cardiaque avec réduction de contraction cardiaque [17].

En plus de leur importance biologique, ils sont également des partenaires clés largement utilisés en synthèse organique comme intermédiaires dans plusieurs réactions d'oxydation, de réduction et condensation d'alkylation**.**

Références bibliographiques

[1] S.Caillère , S.Henin et M.Rautureau ,Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome2) , Ed. Masson , Paris ,(1982).p :9-107-114.

[2] N. El yakoubi , Potentialités d'utilisation des argiles marocaines dans l'industrie céramique : cas des gisements de Jbel Kharrou et de Benhmed(Meseta marocaine occidentale), thèse de Doctorat, Université Mohammed v-agdal ,(2006).

[3] I.Ben Assaker , Thèse de Doctorat , « synthése electrochimique de film hydroxyde double lamellaire-application aux biocapteurs », Université d'Evry Val d'Esonne U.F.R de science fondamentales et appliquées , (2009).

[4] N.Rezak , Mémoire de Magister , « Synthèse par co-précipitation d'HDL et leur application dans la depollution des eaux polluées », Université des sciences et de la technologie Oran , (2006) .

[5] K. Djedid ,Thèse de Magister,« Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires et leur application dans les eaux de rejet » ,Université des sciences et de la technologie Oran . (2007),

[6] W. Feitkncht , Helv. Chem.Acta .,25(1942) 555.

[7] R.M.Taylor , Clay . Miner , 19 (1984) 591 .

[8] S. Miyata .T.Kumura , Chem ; Letters ., 843 (1973) .

[9] Vaccari A.,Chemistry and Industry (Milan),74(1992) 174 .

[10] Chibwe. K, Jones. W., Chemistry of Materials, 1 (1989) 489.

[11] Green Chemistry, Theory and Practice, Oxford University Press, Oxford, UK, 1998.

[12] Tetrahedron Lett. (1989), 30, 945

[13] L.Kurti et B.Czako, Strategic applications of organic named reactions in organic synthesis, Academic Press, (2005),810 p.

[14]D.Lopez-Gonzalez,A.J.LopezPeinado,R.M.Martin-Aranda,M.L.Rojas-Cervantes.Carbon,31(1993)1231.

[15] D.L. Comins, S. O'Connor, *Adv. Heterocycl. Chem*., (1988), *44,* 199.

[16] A.E. Sausins, V.K. Lusis, G.J. Dubur, J. Beilis, Khem. Geterotsikl. soed., 1978, 1508.

[17] F. Bossert, H. Meyer, E. Wehinger, *Angew. Chem*. (1981), *20*.

CHAPITRE II

PREPARATION ET CARACTERISATION DE Ni-M(III) ET Cu-M(III)

Introduction

Ces dernières années, la recherche s'est basée sur le développement des systèmes catalytiques présentant des caractéristiques physico-chimiques importants.

Le choix de la méthode de préparation influe d'une façon directe sur les propriétés texturales du catalyseur (morphologie, surface spécifique, interactions métal-support…etc.). Comme la dispersion de la phase active sur le catalyseur est un paramètre important dans l'acte catalytique, des matériaux de type hydrotalcites ont été retenus comme système catalytique pour notre étude.

Les hydrotalcites sont des argiles anioniques de formule générale :

$$[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} .m\ H_2O$$ [1].

Plusieurs facteurs influent sur les performances des hydrotalcites: la méthode de préparation, les conditions opératoires, le type des anions et cations qui constituent la charpente hydrotalcite.

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

- ✓ La première partie: La synthèse de deux sériés pour faire la comparaison d'une part des deux matrices qui diffèrent par la nature du cation trivalent et d'autre part de celles qui diffèrent par cation divalent.

  La $1^{ére}$ série : NiAl-CO_3, NiFe-CO_3,

  La $2^{éme}$ serie : CuAl-CO_3 et CuFe-CO_3,
- ✓ Dans la seconde partie, nous exposerons les résultats de caractérisations obtenues par les différentes techniques physico-chimiques d'analyse.

II.1. Préparation des hydrotalcites

II.1.1. Description de la méthode de synthèse

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

Le principe est de réaliser un mélange de la solution (A) de sels des cations M(II) et M(III) avec la solution (B) de bicarbonates de sodium. Cette méthode de préparation consiste à additionner lentement la solution de sels cationiques de la solution A, à la solution alcaline B, de façon à maintenir le pH à une valeur basique constante (pH = 11). L'ensemble est

maintenu sous une agitation vigoureuse, jusqu'à l'obtention d'un précipité sous forme de gel, ce dernier est maintenu sous reflux pendant 15h à 60°C (Figure II.1).

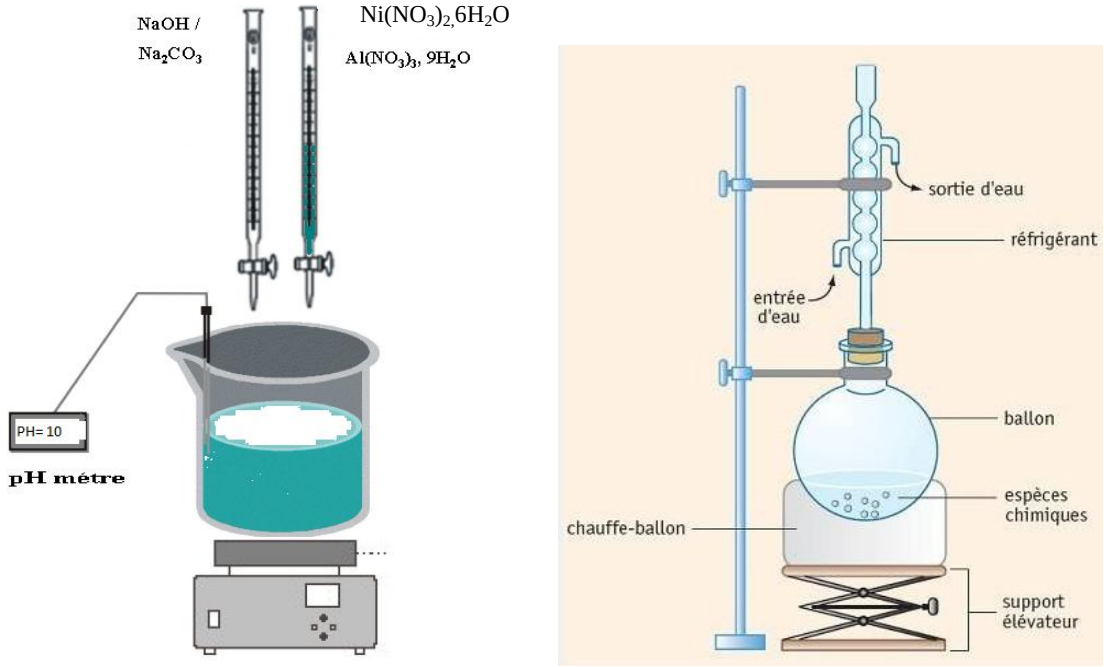

Figure II. 1: Les différentes étapes de préparation des solides $M^{2+}M^{3+}$ -CO_3

a. Lavage

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

b. Séchage

Le séchage des différentes préparations se fait pendant une nuit, dans une étuve maintenue à une température de 100°C (Figure II.2).

Figure II.2: Etuve.

c. Calcination

Etant donné que les phases hydrotalcites sont des composés isomorphes, pour qu'ils soient actifs et utilisés comme des systèmes catalytiques pour certaines réactions, une étape d'un traitement thermique s'impose. La calcination est une opération qui se fait dans un four de calcination (Figure II.3). Chaque échantillon est calciné à 450°C sous air, pendant 6h selon une vitesse de chauffe de 4°C/min.

Figure II.3: Four de calcination

d. Nomenclature

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

Tableau II.1 *:* Nomenclature des échantillons

Echantillons	Non-calciné	Calciné
NiAl	NiAl-CO_3.nc	NiAl-c
NiFe	NiFe-CO_3.nc	NiFe-c
CuAl	CuAl-CO_3.nc	CuAl-c
CuFe	CuFe-CO_3.nc	CuFe-c

II.2. Caractérisation des solides

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

1. Analyse chimique

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

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

Echantillons	$x = \frac{nM^{3+}}{n(M^{2+} + M^{3+})}$	**Rapport molaire** $R = \frac{nM^{2+}}{nM^{3+}}$	**Formules chimiques**
NiAl-$CO_{3\text{-nc}}$	0,33	1,98	$Ni_{0,67}Al_{0,28}(OH)_2(CO_3)_{0,157}$
NiFe- $CO_{3\text{-nc}}$	0,29	2,40	$Ni_{0,69}Fe_{0,29}(OH)_2(CO_3)_{0,163}$
CuAl-$CO_{3\text{-nc}}$	0,31	2,03	$Cu_{0,66}Al_{0,27}(OH)_2(CO_3)_{0,166}$
CuFe-$CO_{3\text{-nc}}$	0,33	2,19	$Cu_{0,65}Fe_{0,26}(OH)_2(CO_3)_{0,169}$

D'après les résultats de ce tableau, nous constatons que la formule obtenue pour tous nos échantillons ayant les mêmes formules que l'hydrotalcites en générale.

Nous remarquons dans ce tableau que le rapport molaire réel M^{2+}/Al^{3+} est de 2 qui a été pratiquement mis en place pour tous les échantillons. Dans le cas du Cu^{2+}/Fe^{3+} et Ni^{2+}/Fe^{3+}, le rapport molaire réel varie entre 2,19 et 2,40 respectivement. Ces valeurs sont attribuées à une incorporation incomplète des cations de Fe à l'intérieur des couches de type brucite. Néanmoins, il convient de noter que cette perte de masse en métal de Fe pendant l'étape de précipitation, n'influe pas sur les couches de la structure d'hydrotalcite. Le choix du rapport x est basé sur plusieurs études [2]. Ils ont indiqué que pour l'obtention d'une bonne cristallinité de la structure et de la phase pure de l'hydrotalcite, le rapport molaire exprimé par $x = n\ M^{3+}/n\ (M^{3+} + M^{2+})$ devrait être dans la gamme $0,22 \leq x \leq 0,33$.

2. Etude texturale de la surface spécifique

Les surfaces spécifiques des solides étudiés ont été obtenues par la méthode dite B.E.T dont l'application est recommandée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [3].

Le tableau II.3 regroupe les valeurs des surfaces spécifiques des échantillons non calcinés et calcinés, les volumes et diamètres des pores de ces derniers.

Tableau II.3 : Caractéristiques texturales des échantillons calcinés et non calcinés.

Echantillons	Avant calcination		Après calcination		
	$S._{BET}$ (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	$S._{BET}$ (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
$NiAl\text{-}CO_3$	92,11	0,38	131,30	0,46	11-13
$NiFe\text{-}CO_3$	49,60	0,19	87,23	0,27	4-6
$CuAl\text{-}CO_3$	67,16	0,28	69,20	0,32	5-7
$CuFe\text{-}CO_3$	33,82	0,12	45,52	0,21	4-6

Les résultats regroupés dans le tableau II.3 montrent que les surfaces spécifiques de tous les solides à base de fer ($M^{2+}Fe\text{-}CO_3$) sont plus faibles que celles à base d'aluminium ($M^{2+}Al\text{-}CO_3$). Suite à la substitution total de Al^{3+} par Fe^{3+} dans la structure cristalline des solides non calcinés, la surface spécifique diminue, de sorte qu'elle passe de (92,11 à 49,6 m^2/g) et de (69,20 à 33,82 m^2/g) dans le cas des solides ($NiAl\text{-}CO_3$, $NiFe\text{-}CO_3$), ($CuAl\text{-}CO_3$ et $CuFe\text{-}CO_3$) respectivement.

Le traitement thermique a provoqué une augmentation globale de la surface spécifique dans l'ensemble des cas. Les échantillons calcinés à 450°C pendant 6h, présentent des surfaces spécifiques qui varient entre 45,52 et 131,30 m^2/g. Les matériaux type hydrotalcites voient leur aire spécifique augmenter après le traitement thermique, ce résultat peut être expliqué par le fait que durant l'étape de la calcination, les solides subissent des phénomènes de dégazage des molécules de H_2O et de CO_3^{2-} (sous forme CO_2) qui se trouvent dans les pores à la surface des matériaux. Ce phénomène conduit à la diminution de la taille des pores et à l'augmentation de la surface spécifique.

3. Diffraction de Rayons X

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

a. Echantillons non calcinés

Les diffractogrammes de Rayon X des échantillons non calcinés sont représentés sur la figure II.4. Les spectres obtenus ont montré la présence de la structure hydroxyde double lamellaire et sa bonne cristallinité sans l'apparition d'autres phases.

Dans le cas des matériaux non calcinés, deux principaux types de pics permettent l'identification de la structure double lamellaire de l'hydrotalcite [4].

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

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

- Le premier pic situé à $2\theta \approx 11°$ a été indexé comme étant le plan (003).
- Le deuxième pic obtenu à environ $2\theta \approx 60°$ a été indexée comme étant le plan (110).

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

$$\mathbf{d = \lambda/2 \ .Sin\ \Theta}$$

Sachant que $\lambda = 0{,}154051$ nm (raie Kα de cuivre).

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

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

-« c » correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés. La valeur de ce dernier paramètre dépend par contre de la nature du cation M^{2+} et aussi du taux de substitution du métal divalent par le métal trivalent [5, 6].

En effet, la distance interréticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet. Les valeurs de d_{110}, d_{003} et les paramètres de maille (a et c) calculés sont rapportés dans le tableau II.4.

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

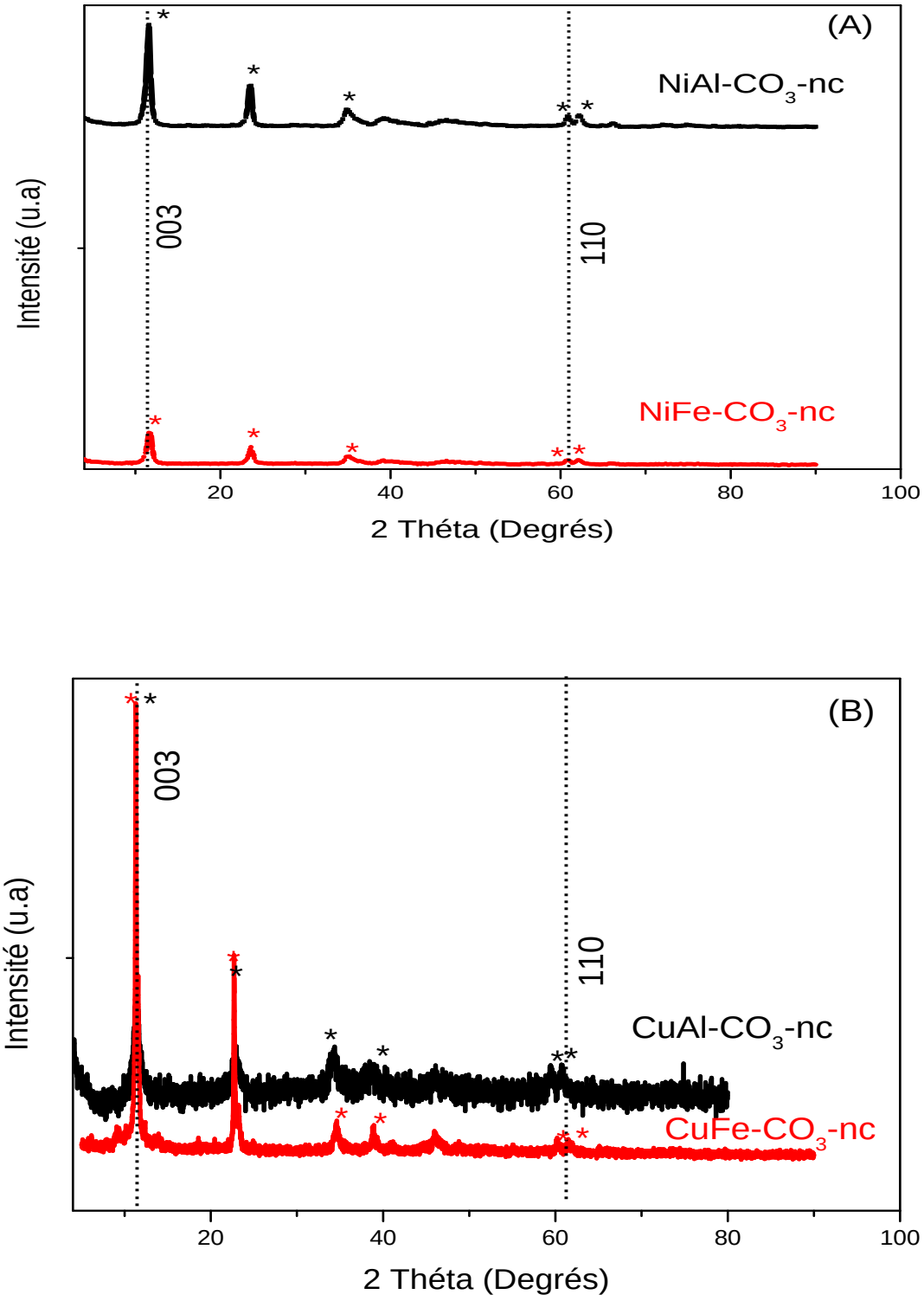

Figure II.4: Diffractogrammes de RX des solides non calcinés; A: NiAl-CO_3, NiFe-CO_3, B: CuAl-CO_3 et CuFe-CO_3, * phase hydrotalcite.

Tableau II.4 : Paramètres de maille « a » et « c » des solides synthétisés

Echantillons	Paramètre de maille			
	d_{110} (nm)	a (nm)	d_{003} (nm)	c (nm)
NiAl-CO_3	0,151	0,302	0,768	2,304
NiFe-CO_3	0,151	0,302	0,768	2,304
CuAl-CO3	0,154	0,308	0,770	2,310
CuFe-CO3	0,154	0,308	0,770	2,310

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

b. Echantillons calcinés

Les spectres de diffraction de rayons-X des composés calcinés sont présentés sur la **Figure II.5.**

La calcination de l'hydrotalcite conduit à une déshydratation puis à une déshydroxylation suivie d'une décarboxylation. Cette dernière opération s'accompagne de l'effondrement de la structure lamellaire suivie de la diminution de la distance inter-lamellaire

Les composés NiAl et NiFe calcinés semblent mieux cristallisés que CuAl et CuFe. La calcination de l'hydrotalcite conduit donc à l'effondrement de la structure lamellaire et à son remplacement, selon le solide, par différentes phases oxydes (Figure II.5).

Les phases NiO et CuO détectées constituent un mélange mixte qui peut être attribué à la solution solide [7].

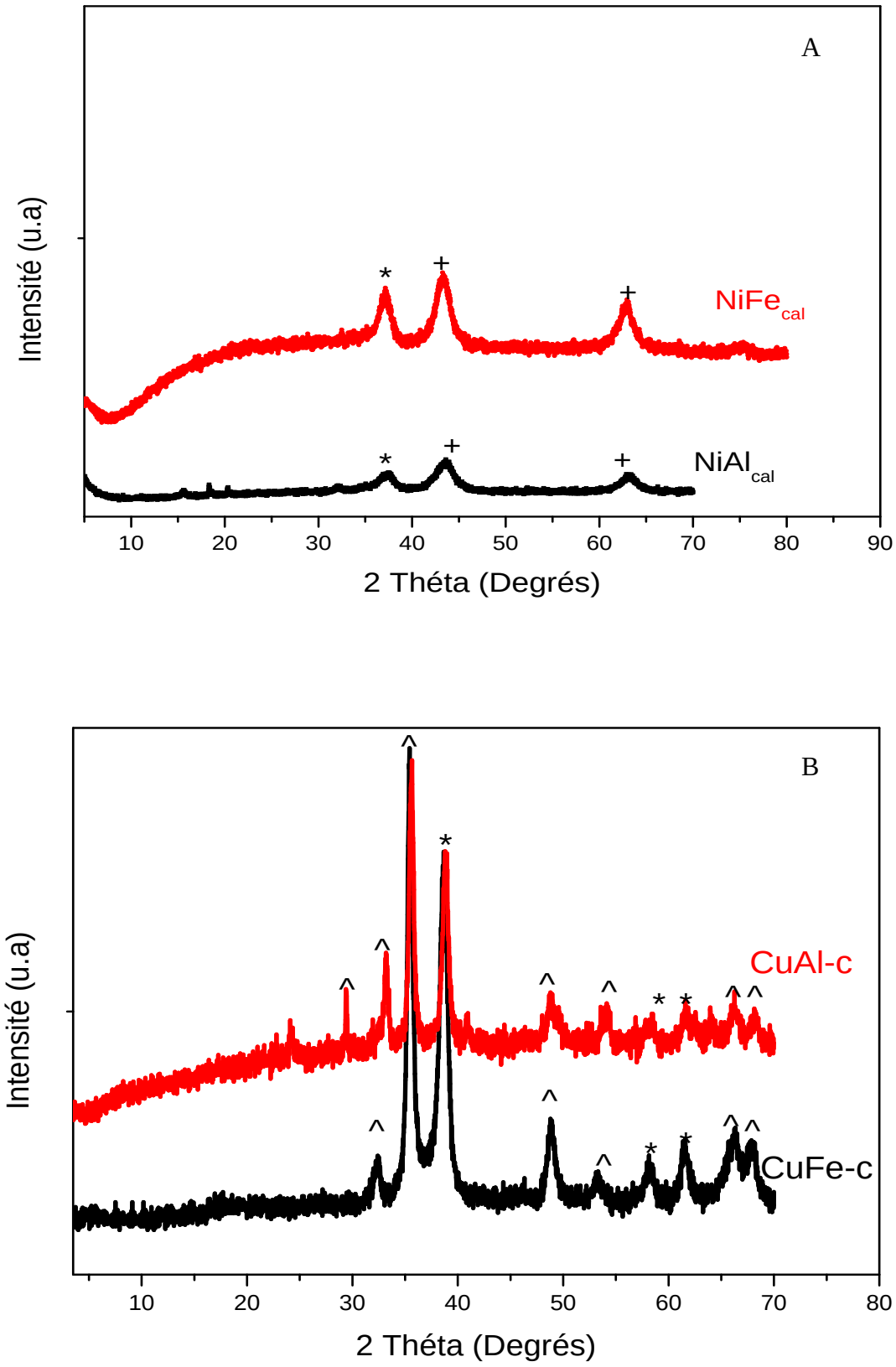

Figure II.5: Diffractogrammes de RX des solides calcinés;
A: NiAl, NiFe; B: CuAl et CuFe, * phase hydrotalcite, + NiO et ^ CuO.

Dans l'ensemble des solides calcinés, nous avons remarqué une absence de la phase Al_2O_3 ainsi que FeO, ce résultat est du à la ségrégation des cations Al^{3+} et Fe^{3+}qui conduit à la formation des phases Al_2O_3 FeO amorphes non détectables par DRX [8].

4. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infra-rouge est une technique complémentaire de la diffraction des rayons X dans le cas des composés de type hydrotalcite. Cette technique est également utilisée pour l'analyse structurale et fonctionnelle des phases hydrotalcites, telle que la détermination du type de l'anion dans l'espace interfeuillet, ou des molécules d'eaux physisorbées à la surface. Les échantillons sont examinés dans un domaine de vibration allant de 4000 à 400 cm^{-1} . Les spectres infra-rouges des échantillons non calcinés et calcinés sont représentés sur les figures II.6 et II.7 respectivement.

a. Echantillons non calcinés

Les spectres infrarouges des échantillons non calcinés sont donnés sur la figure II.6 et le tableau II.5 présente un récapitulatif des différentes bandes d'adsorption observées.

Il a été constaté que les spectres révèlent le même type de bandes de vibration sur l'ensemble des échantillons examinés (Figure II.6A), à savoir, une large bande de vibration au voisinage de 3480-3500 cm^{-1} qui peut être attribués aux groupements hydroxydes (OH) de la charpente hydrotalcite et aux molécules d'eau intercalées et/ou physisorbées.

La bande de vibration observée au voisinage de 1680-1690 cm^{-1} pourrait caractériser la présence de groupements hydroxyles des molécules d'eau intercalées. Par ailleurs, la bande de vibration observée vers 1385-1470 cm^{-1}, serait associée aux carbonates CO_3^{2-} comme le rapporte la littérature [9].

Par ailleurs, les bandes de vibrations observées aux basses valeurs (1000 cm^{-1}) sont caractéristiques au mode de vibration M-O [10] (Tableau II.5).

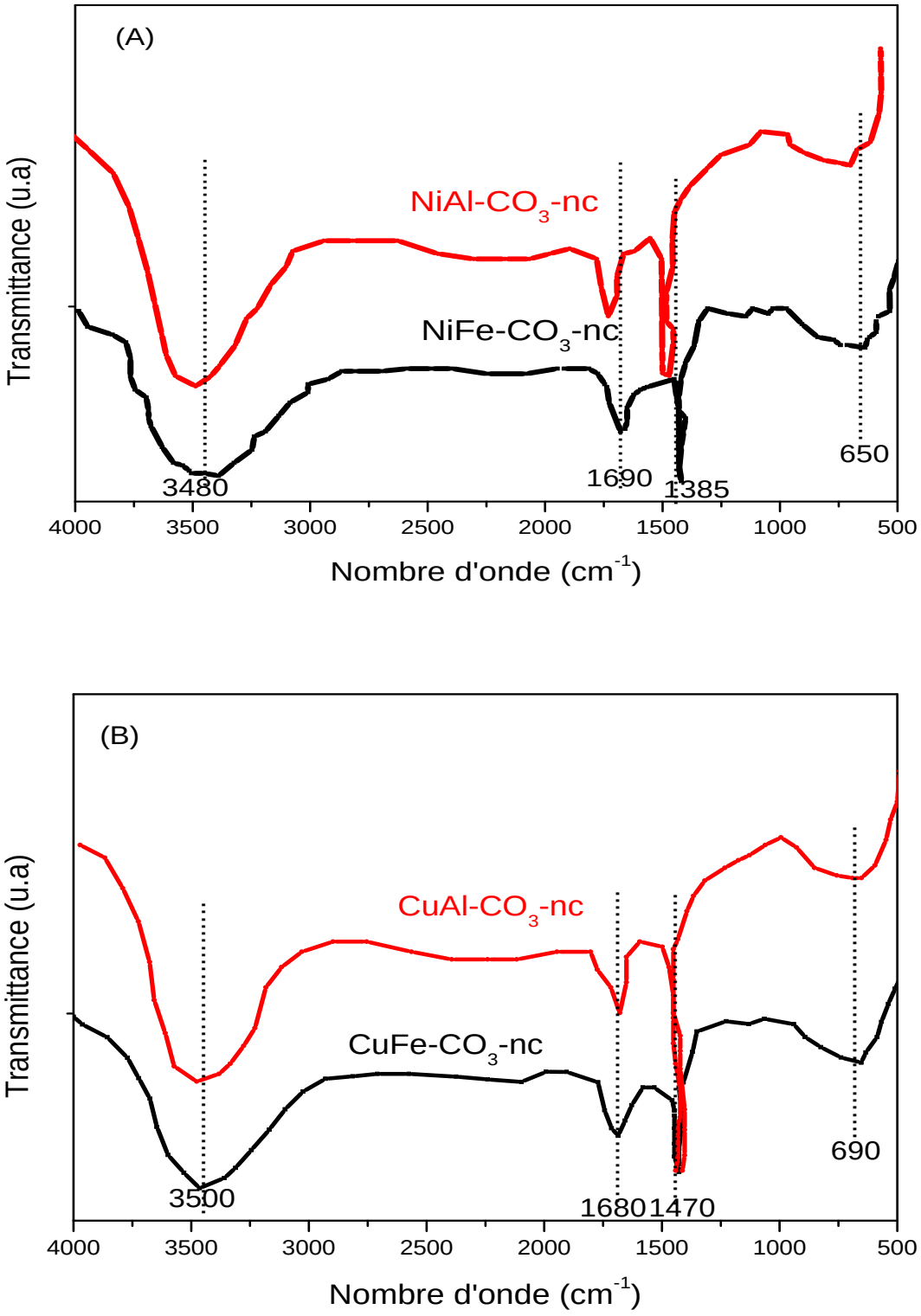

Figure II.6: Spectres Infra-rouge des échantillons non calcinés;
(A): la sérié Ni Al, NiFe et (B): la sérié Cu Al, CuFe.

b. Echantillons calcinés

Après calcination à 450°C, les spectres montrent essentiellement une diminution de l'intensité des bandes observées précédemment au voisinage de 3500 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} , ainsi que la disparition des pics aux environs de 1628 cm^{-1} liée probablement à la déshydratation puisqu'une très grande partie de l'eau et des hydroxyles est éliminée par calcination. L'ensemble de ces résultats rejoignent ceux de la littérature [11]. Le traitement thermique de nos matériaux a conduit à la modification partielle de la structure de l'hydrotalcite comme l'a montré l'analyse DRX des échantillons calcinés.

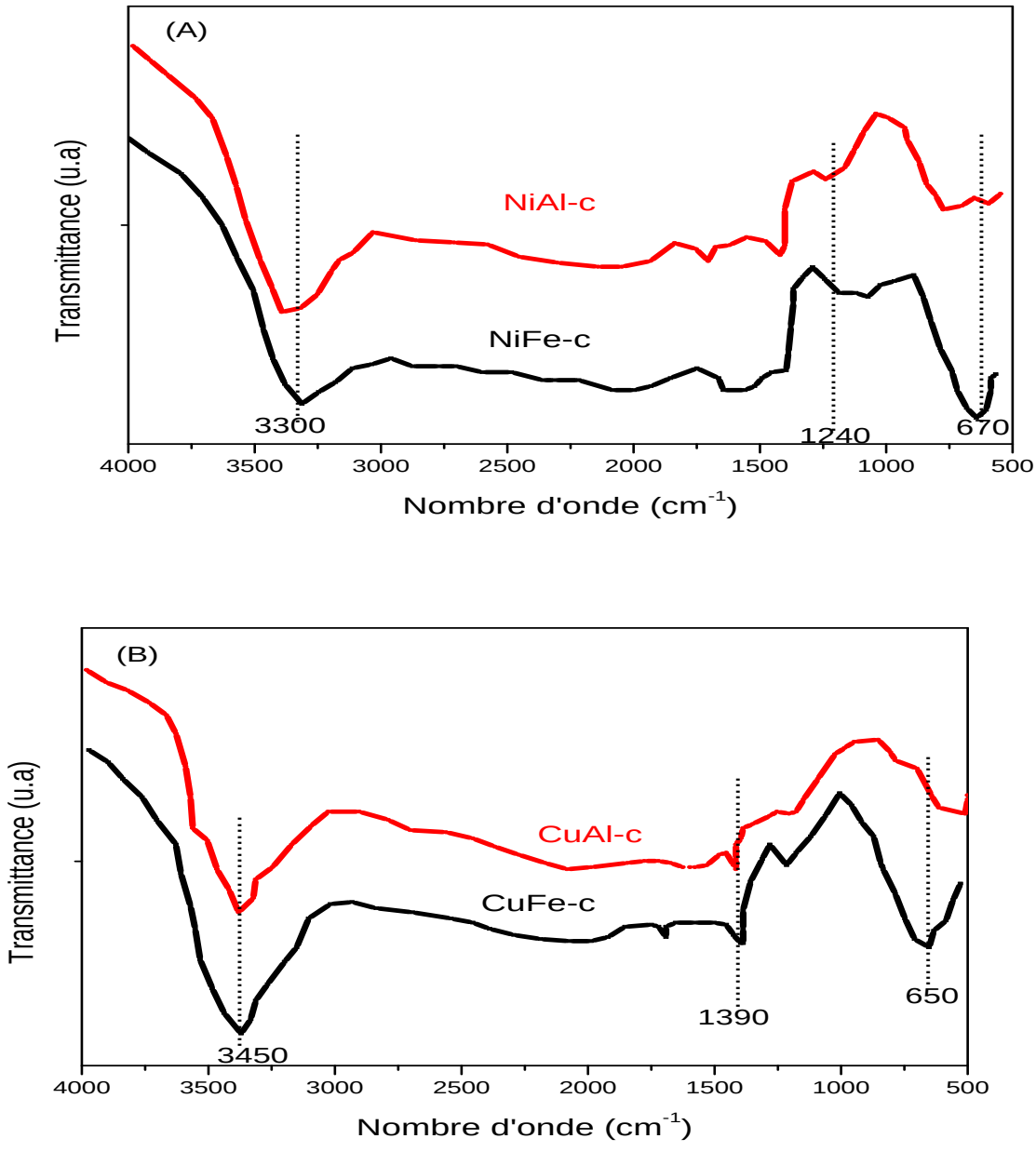

Figure II.7: Spectres Infra-rouge des échantillons calcinés;
(A): la sérié Ni Al, NiFe et (B): la sérié Cu Al, CuFe.

Tableau II.5: Tableau récapitulatif des bandes caractéristiques des matériaux type hydrotalcite avant et après leur calcination

Bandes de vibration (cm^{-1})	Groupe correspondant ***Avant calcination***	Bandes de vibration (cm^{-1})	Groupe correspondant ***Après calcination (450°C)***
3480-3500	H-O-H intercalées ou adsorbées	3450-3500	H-O-H, H_2O-OH_2 H_2O-CO_3^{2-}
1680-1690	H-O-H inter-lamellaire	-	-
1385-1470	CO_3^{2-}	1200-1300	CO_3^{2-} Carbonates résiduelles
>100	M-O, M(II) ou M(III)	>100	M-O, M(II) ou M(III)

5. Étude de la morphologie des catalyseurs par MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour connaitre la morphologie des solides avant et après calcination et pour confirmer l'évolution de la structure mise en évidence précédemment par les différentes analyses (BET, DRX, FTIR…).

a. Echantillons non calcinés

La figure II.8, présente les images obtenues pour les hydrotalcites non calcinés. Ces derniers montrent des morphologies plus au moins identiques. Les clichés MEB montrent que les phases hydrotalcites sous forme de petites particules irrégulières distribuées d'une manière aléatoire caractéristique aux structures argiles anioniques type hydrotalcite [12]. Ainsi, ce résultat est confirmé par l'analyse DRX qui a montré la présence seulement de la phase hydrotalcite.

Par ailleurs, la structure non calciné est formée de petites particules de plaquettes arrondies de différents diamètres. Nous observons aussi la présence de microcristaux ou bien microparticules à la surface.

D'une façon générale, nous pouvons dire que les résultats de l'analyse MEB des échantillons non calcinés rejoignent les résultats des analyses DRX et FTIR.

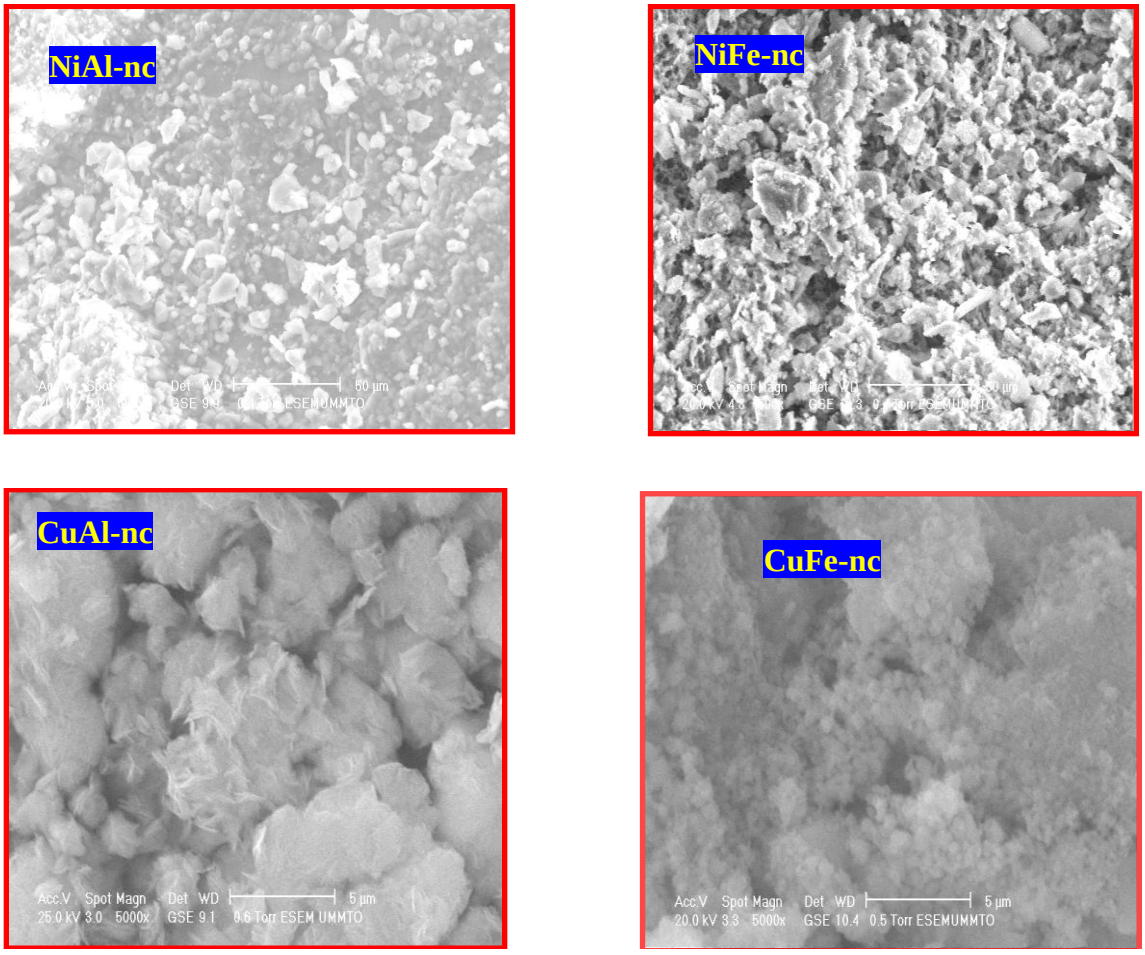

Figure II.8 : Clichés MEB des hydrotalcites non calcinés.

b. Echantillons calcinés

L'analyse MEB des hydrotalcites calcinés montre clairement le changement de sa morphologie après calcination à 450°C (Figure II.9): La disparition de la structure d'hydrotalcite. Ceci est confirmé par l'analyse DRX ainsi que la FTIR. Les résultats de l'analyse MEB pour l'ensemble des solides montrent une morphologie irrégulière se présentant sous forme d'agrégats compacts de différentes tailles qui correspondent aux oxydes.

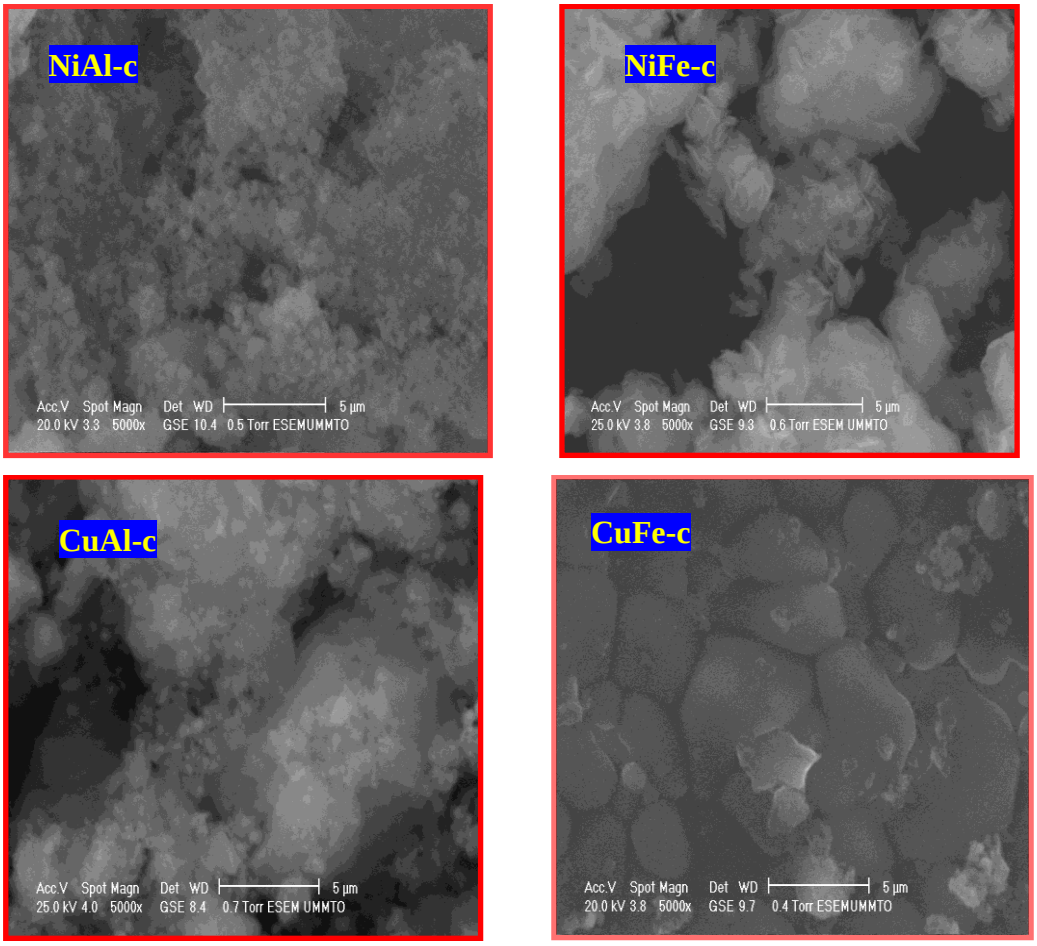

Figure II.9: Clichés MEB des hydrotalcites calcinés.

Références bibliographiques

[1] M.R. Othman, Z. Helwani, Martunus, W.J.N Fernando, Applied Organometallic Chemistry, 23 (2009) 335.

[2] S. Casenave, H. Martinez, C. Guimon, A. Auroux, V. Hulea, A. Cordoneanu, E. Dumtriu, Ther. Act 397 (2001) 85.

[3] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller. J. Am. Soc., 60 (1938), 309.

[4] R. L. Frost, H. J. Spratt, S. J. Palmer. Spectrochimica Acta Part A: Mol. And Biomol. Spectr., 72 (2009) 984.

[5] R. Debek, K. Zubek, M. Motak, M. E. Galvez, P. Da Costa, T. Grzybek, Compte Rendus Chimie 10 (2015) 6.

[6] M.R Othman, N.M Rasid, W.J.N Fernando Chem Eng Sci 61 (2006) 555.

[7] L. Chmierlarz, P. Kuštrowski, A. Rafalska, R. Dziembaj, Thermochimica Acta (2003) 225.

[8] B. Djebarri, V.M Gonzalez-Delacruz, D. Halliche, K. Bachari, A. Saadi, A. Caballero, J.P Holgado, O. Cherifi Reac Kinet MechCat 111 (2014) 259.

[9] P. Bera, M. Rajamathi, M.S Hegde, P.V Kamath, Bull. Mater. Sci 23 (2000) 141.

[10] J.A. Rivera, G. Fetter, Y.Jiménez, M.M.Xochipa, P. Bosch, Appl Catal A: Gen 316 (2007) 207.

[11] J.P. Ramirez, S. Abelló, N. M. Van, J. Phys. Chem 111 (2007) 3642.

[12] M. Kang, H. Lim, S. Lee, S. Lee, J. Kim, Journal of materials 10 (2005) 127

CHAPITRE III

APPLICATION DE Ni-M(III) ET Cu-M(III) DANS LA REACTION DE KNOEVENAGEL

Introduction

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

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

III.1. Application catalytique à la réaction de Knoevenagel

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

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

Nous rapportons dans ce chapitre, l'évolution des performances catalytiques des solides à base de Ni et Cu dans la réaction de Knoevenagel pour l'obtention des intermédiaires des dihydropyridines (schéma 1).

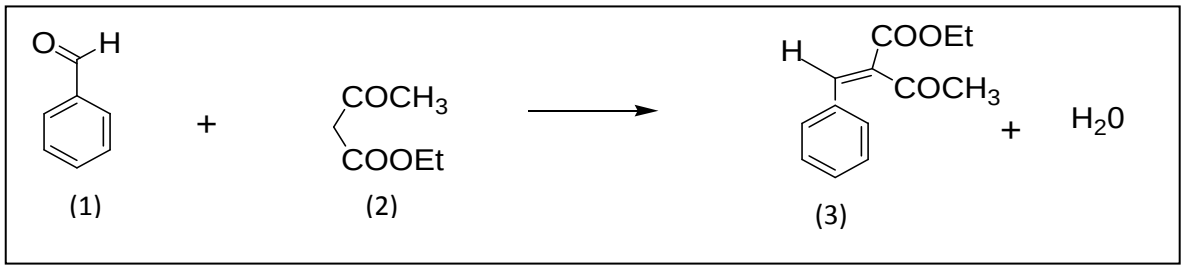

Schéma 1 : Condensation du benzaldéhyde (1)
avec l'acétoacétate d'éthyle (2) dans la réaction de Knoevenagel.

La chimie des dihydropyridines présente un intérêt non seulement dans la recherche fondamentale sur les composés hétérocycliques, mais surtout dans le développement des applications pratiques de dérivés 1,4-dihydropyridine (nifendipine, nitrendipine et

nicardipine) [4, 5]. Ce sont des médicaments utilisés dans la ligne des canaux calciques bloquants [6].

III.2. Protocole expérimental

Dans un ballon de 250 ml, on introduit un mélange équimoléculaire de benzaldéhyde et l'acétoacétate d'éthyle, en absence de solvant. Le mélange est maintenu dans un bain de silicone thermostaté sous agitation magnétique à une température de 60°C. Le choix de cette température résulte de plusieurs tests catalytiques visant à augmenter le rendement de la réaction. Après 5 minutes de réaction, une masse de 25 mg de catalyseur a été ajouté au mélange: c'est le début de la réaction. Des prélèvements sont effectués chaque heure avec une seringue munie d'un filtre, ce qui permet de séparer le catalyseur solide des produits de réaction comme le montre la figure III.1.

L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie en phase gazeuse. On répète l'opération pour chaque catalyseur en suivant les mêmes conditions.

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

III. 3. Résultats et discussion

Les différents échantillons préparés ont été utilisés pour la synthèse des intérmédiaires des dérivés dihydropyridines à partir de la condensation du benzaldéhyde (1) avec l'acétoacétate d'éthyle (2) sans solvant.

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

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

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

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

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

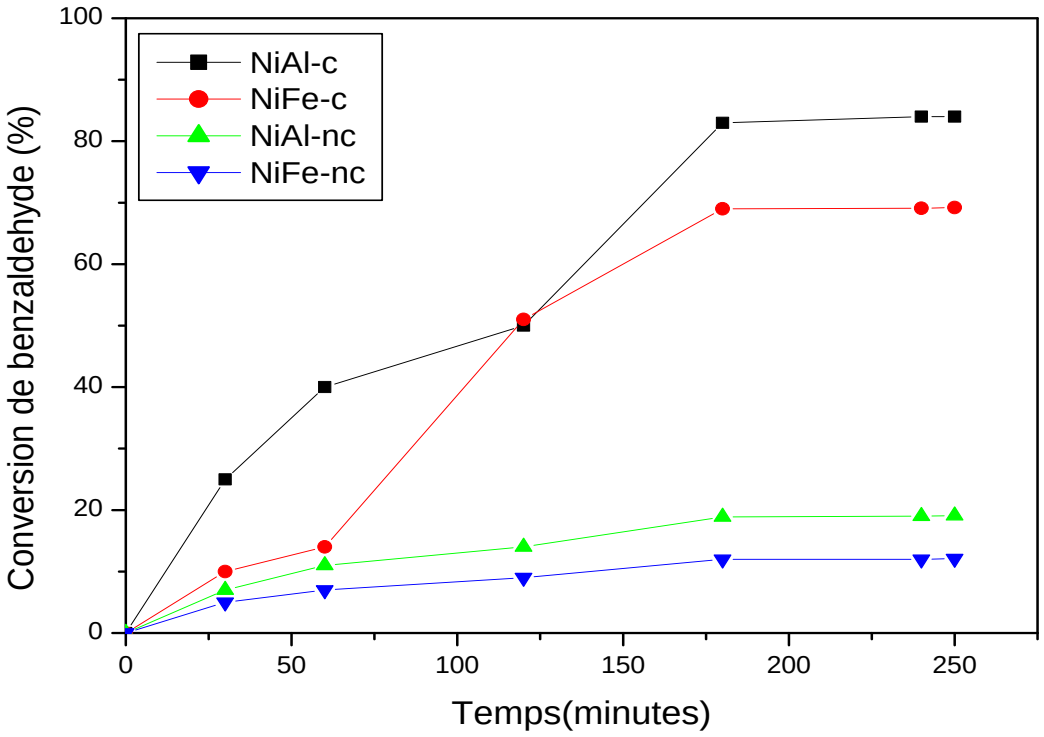

Figure III. 2: Conversion du benzaldéhyde dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 1.

Il ressort de nos résultats que l'activité catalytique augmente au cours du temps pour atteindre un palier représentant le régime stationnaire et la stabilité catalytique. Les taux de conversion varient de 69 à 84 % pour NiAl et NiFe calciné et pour les composés de référence NiAl et NiFe non calcinés, le taux de conversion est de 12% et 9% respectivement. La substitution total de Al par le Fe entraine une diminution de l'activité catalytiques qui est liée à la diminution de sa surface spécifique.

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

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

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

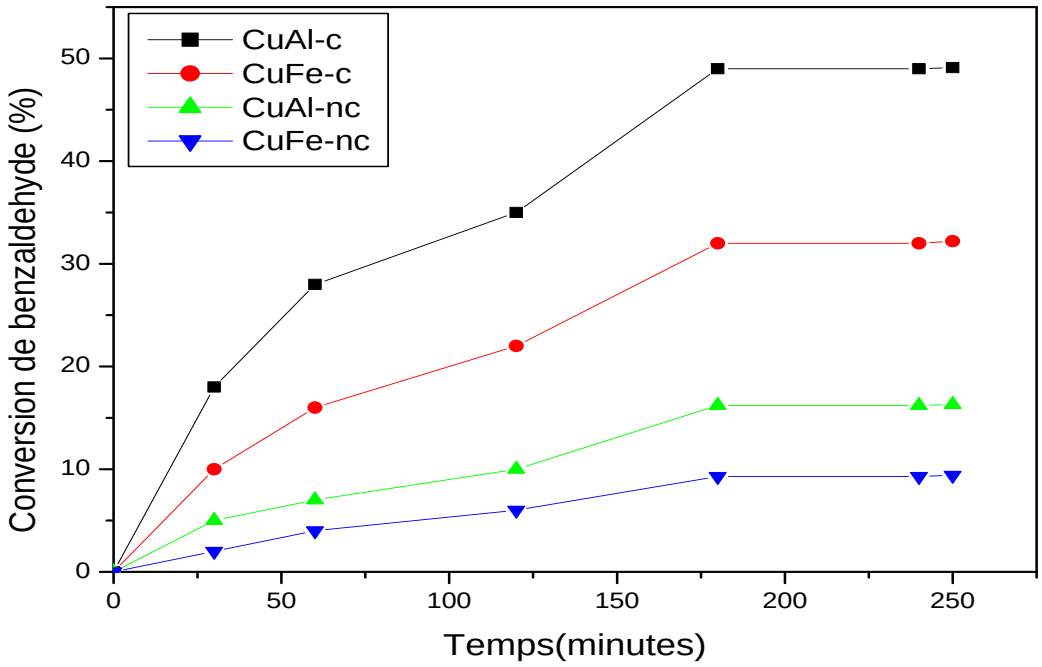

Figure III. 3: Conversion du benzaldéhyde dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 2

Les résultats catalytiques montrent que, dans le cas de la série 2, le taux de conversion du catalyseur CuAl est supérieur au tau de conversion du CuFe.
Les taux de conversion obtenus pour les solides de cette série varient entre 32% et 49 % pour les échantillons calcinés.

Ces résultats mettent en évidence une meilleure activité catalytique pour le catalyseur étudié à base de nickel. Ces résultats vont dans le sens de l'étude de Perez-Ramirez, qui a montré l'influence du nickel sur la dissociation rapide de la liaison hydrogène pendant la réaction de condensation [11]. Ils ont rapporté que le catalyseur à base de nickel est plus actif que celui à base de cuivre.

Pour bien expliquer le comportement des catalyseurs au cours de la réaction, nous avons regroupé dans le tableau III.1 l'évolution des conversions du benzaldehyde en fonction des surfaces spécifiques et la dispersion des particules de nickel.

Tableau III-1: Conversions de benzaldehyde, la surface spécifique des catalyseurs et la taille des particules de Ni^0 et Cu^0 des catalyseurs.

Catalyseurs	Conversion de benzaldehyde (%)	$S._{BET}$ (m^2/g) des catalyseurs	Taille de particule *Ni^0 (nm)	Taille de particule *Cu^0 (nm)
NiAl.c	84	131,30	18	-
NiFe-c	69	87,23	18.5	-
CuAl-c	49	67,16	-	19
CuFe.c	32	45,52	-	19.7

* La taille de particule est calculé à partir de XRD

Les différentes conversions de benzaldehyde ont conduit au classement suivant: NiAl-c > NiFe-c > CuAl-c > CuFe-c. Nous constatons que l'activité catalytique croit avec l'augmentation de la surface spécifique (tableau I-3).

A. Saadi et T. Tittabut [12, 13] ont montré que la taille des particules joue un rôle très important dans la réactivité catalytique lors de la réaction de condensation de benzaldehyde, ils ont mentionné dans leurs travaux que les nanoparticules sont capables de libérér des sites actifs occupés probablement par des espèces intermédiaires adsorbées à la surface du catalyseur. La plupart des sites basiques sont alors disponibles et efficaces pour la formation des intermédiaires des dihydropyridines **(Figure III.4).**

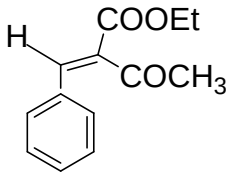

Figure III.4: Des intermédiaires des dihydropyridines (Benzylinden-acétoacétate d'alkyle (3)).

La plupart des réactions effectuées par différents catalyseurs ont donné des intermédiaires des dihydropyridines **(Figure III.4)** avec des rendements satisfaisants variant entre 32% et 84% et des temps de réaction entre 4 et 5heurs.

Nous avons procédé à l'identification des structures des intermédiaires des dihydropyridines par la Spectroscopie infrarouge (IRTF) (Figure III.5).

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

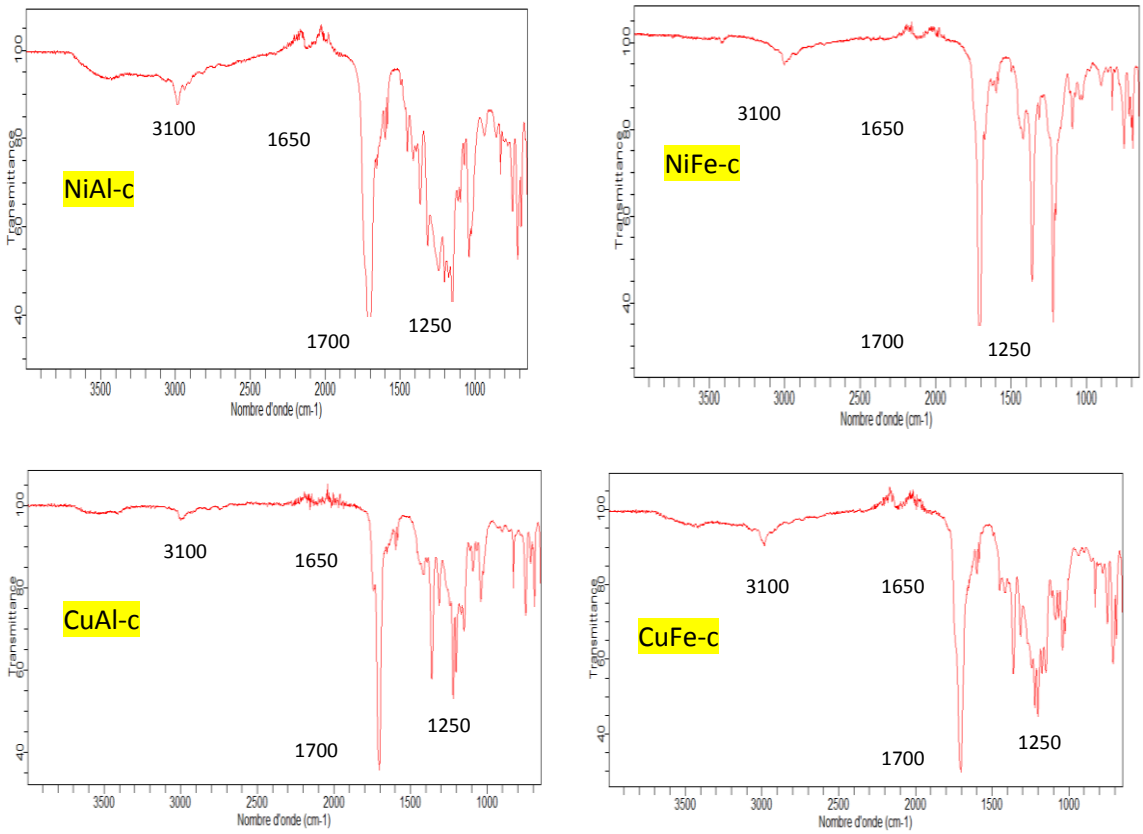

Figure III.5: Spectres Infra-rouge des intermédiaires des dihydropyridines.

Références bibliographiques

[1] J.-J. Xia, K.-H. Zhang, Molecules, (2012), 17, 5339.

[2] E. Perozo-Rondon, V. Calvino-Casilda, R.M. Martin-Aranda, B. Casal-Piga, C.J. Duran-Valle, M.L. Rojas-Cervantes. Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 6080.

[3] F. Tomaddon, Z. Razmi, A.A. Jafari, *Tetrahedron Lett*. (2010), 51, 1187.

[4] R. Gomez-Pliego, R. Osnaya, I. Zamora, B. Velasco-Bejarano, G. Arroyo, E. R.-S. Juan, J. Trujillo, F. Delgado, R. Miranda, *J. Mex. Chem. Soc*. (2007), 51(4), 181.

[5] D.J. Triggle. Cell Mol. Neurobiol, 23 (2003) 293.

[6] S. Mahmoud, A. Ali, E. Hosny, F. Hassan, Bioorg. Med. Chem., 11 (2003) 1865.

[7] V. Calvino-Casilda, R.M. Martin-Aranda, A.J. Lopez-Peinado, I. Sobczakb, M. Ziolek. Catal. Today, 142 (2009) 278.

[8] S. Casenave, H. Martinez, C. Guimon, A. Auroux, V. Hulea, A. Cordoneanu, E. Dumitriu. Thermochimic, 379 (2001) 85.

[9] P. Kustrowski, L. Chmielarz, E. Bozek, M. Sawalha, F. Roessner. Mater. Res. Bulletin, 39 (2004)263.

[10] Nadia Aider, Agata Smuszkiewicza, Elena Pérez-Mayoral, Elena Sorianod, Rosa M. Martín-Aranda, Djamila Halliche, Saliha Menad. Catalysis today 227 (2014) 215–222.

[11] J. PEREZ-RAMIREZ,., J. OVEREIJNDER, F. KAPTEIJN, J. MOULING. APPLIED CATAL B: ENVIRONMENTAL, 23 (1999) 59.

[12] A. Saadi, Z. Rassoul, M.M. Bettahar, J. Mol. Catal. A Chem., . 258 (2006) 56.

[13] T. Tittabut et W. Trakarnpruk, Am. Chem. Soc. 7 (2008) 2176.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans le présent travail, nous nous somme intéressés à la synthèse et la caractérisation par différentes méthode physico-chimiques des hydrotalcites utilisés comme systèmes catalytiques dans la réaction de condensation de Knoevenagel.

Deux séries de catalyseurs de type hydrotalcites notés: NiAl-CO_3; NiFe-CO_3 et CuAl-CO_3 ;CuFe-CO_3, ont été préparés par la méthode de coprécipitation à pH=10 et un rapport molaire M^{2+} / M^{3+} =2, puis calcinées à 450C°. Ensuite, ces catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse, à savoir, l'analyse chimique par absorption atomique, la détermination des aires spécifiques par la méthode BET, microscopie électronique à balayage MEB, la diffraction de rayons X , et la spectroscopie infrarouge FTIR

- L'analyse chimique par absorption atomique nous permet d'avoir la teneur de chaque élément constitutif du solide et d'aboutir à sa formulation chimique. Les résultats ont confirmé q*ue* le rapport molaire réel M^{2+}/M^{3+} est de 2, et que les valeurs x obtenues sont relativement proches des valeurs optimales qui permettent une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite.

- L'étude texturale de la surface spécifique par la méthode BET a montré que les surfaces BET des phases calcinées sont plus importantes que celles des phases non calcinées. D'autre part, Nous remarquons également que le traitement thermique conduit à la diminution de la taille des pores et provoque l'augmentation des aires spécifiques.

- Les spectres obtenus par diffraction des rayons X ont montré la présence de la structure hydroxyde double lamellaire et sa bonne cristallinité sans l'apparition d'autres phases. Après calcination à 450°C, nous remarquons la disparition des différents pics caractéristiques de la structure hydrotalcite ce qui révèle l'effondrement de la structure et la formation des oxydes métalliques.
- L'analyse des échantillons non calcinés par la méthode de spectroscopie infrarouge a permis de confirmer la formation de la structure double lamellaire des hydrotalcites. Après calcination une diminution de l'intensité des bandes de vibration suite à la déshydratation, déshydroxylation et la décarboxylation. Des carbonates résiduels ont été détectés sur les

spectres infrarouges des échantillons calcinés permettant ainsi de retrouver la structure initiale de l'hydrotalcite par leur propriété d'effet mémoire.

- La microscopie électronique à balayage MEB de nos échantillons non calcinés et calcinés révèle une morphologie plus au moins identique, montre que les phases hydrotalcites non calcinées sont sous forme de petites particules irrégulières distribuées de manière aléatoire caractéristique aux structures argiles anioniques type hydrotalcites, présence de microcristaux à la surface ce qui montre clairement un changement de morphologie après calcination. Cette analyse rejoint et confirme les résultats des analyses DRX et FTIR .

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

- Les catalyseurs à base de nickel (NiAl-CO_3; NiFe-CO_3) ont des performances catalytiques importantes par rapport aux catalyseurs à base de cuivre (CuAl-CO_3 ;CuFe-CO_3), de sorte ils sont actifs dés qu'ils sont en contact avec le mélange réactionnel benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle.
- Le catalyseur NiAl-CO_3 présente de meilleures performances catalytiques ainsi qu' une stabilité comparé à son homologue NiFe-CO_3. La substitution total de Al par le Fe entraine une diminution de l'activité catalytique qui est liée à la diminution de sa surface spécifique.
- L'analyse par (IRTF) après réaction pour différents catalyseurs a mis en évidence l'identification des structures des intermédiaires des dihydropyridines.

Résumé

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires HDL sont des matériaux synthétiques appelés aussi argiles anioniques. Ces solides sont appliqués dans la réaction de Knoevenagel correspondant à la condensation des benzaldéhydes avec l'acétoacétate d'éthyle sans solvant, qui permet d'obtenir des composés organiques tels que les intermédiaires des dérivés des dihydropyridines.

Les hydrotalcites étudiés dans ce travail ont été synthétisés par la méthode de Co-précipitation avec un rapport molaire $M^{2+}/M^{3+} = 2$ à pH constant. Nous avons caractérisé nos échantillons non calcinés et calcinés par différentes méthodes physico-chimiques: la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse chimique par absorption atomique, la mesure de la surface spécifique de ces solides par la méthode (BET), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) et la microscopie Électronique à balayage (MEB).

Mots clés : Hydroxyde doubles lamellaires, coprécipitation, réaction de Knoevenagel, méthodes physico- chimiques.

Abstract

The HDL Lamellar Double Hydroxides are synthetic materials also called anionic clays. These solids are applied in the Knoevenagel reaction corresponding to the condensation of benzaldehydes with ethyl acetoacetate without solvent, which makes it possible to obtain organic compounds such as Intermediates of the dihydropyridine derivatives.

The hydrotalcites studied in this work were synthesized by the co-precipitation method with a molar ratio $M^{2+} / M^{3+} = 2$ at constant pH. We have characterized our non-calcined and calcined samples by different physicochemical methods: X-ray diffraction (DRX), chemical analysis by atomic absorption, measurement of the specific surface area of these solids by the (BET) method, (FTIR) infrared spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords : Lamellar double hydroxide , co precipitation , Knoevenagel reaction , physico-chemical methods.