

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie

Option : Chimie des Matériaux

Présentée par

Mme AIDER NADIA épouse AMEUR

SUJET

ETUDE DES MATERIAUX MESOPOREUX APPLIQUES A LA REACTION DE KNOEVENAGEL

Soutenue publiquement le 17 / 01 / 2015, devant le jury composé de:

Mr HALEM Nacer	Professeur,	UMMTO	Président
Mme. HALLICHE Djamilia	Professeur,	USTHB	Rapporteur
Mme MENAD Saliha Ep DELLAH	Maître de conférences A,	UMMTO	Co-Rapporteur
Mme MARTIN Rosa Maria.Aranda	Professeur,	UNED (Espagne)	Examinatrice
Mr BOUARAB Rabah	Professeur,	ENP	Examineur
Mme BALI Ferroudja	Maître de conférences A,	USTHB	Examinatrice

A mes parents

A mon mari, A mes enfants

A mes amis

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel (Faculté de Chimie) de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumedienne en collaboration avec le Laboratoire Catalyse de Chimie Inorganique de l'Université National de l'Enseignement à Distance U.N.E.D (Espagne).

J'exprime ma profonde gratitude à Madame Professeur Djamila HALLICHE et Madame Maître de conférences (A) Saliha MENAD Ep DELLAH. Qu'elles veuillent bien trouvé ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'elles m'ont réservé dans leur laboratoire, pour leur aide et leurs conseils judicieux, ainsi que pour la sollicitude constante qu'elles m'ont témoignée lors de l'accomplissement de ce travail.

Mes vifs remerciements vont à Madame MARTIN Rosa Maria Aranda Professeur à l'U N E D (Espagne) de m'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail en qualité d'examinatrice et pour toute l'aide précieuse qu'elle m'a apportée lors de la réalisation de ce travail ainsi que pour ses qualités humaines et sa disponibilité, je lui en suis très reconnaissante.

Je remercie tout particulièrement Elena PEREZ MAYORAL, chercheur à l'U.N.E.D (Espagne), d'avoir pris en charge, avec efficacité et ténacité, le suivi de ce travail durant mes séjours au sein de leur laboratoire Catalyse Chimie Inorganique. J'exprime ma profonde gratitude pour ce soutien scientifique qu'elle m'a accordé.

Je remercie, très sincèrement, Monsieur HALLEM Nacer, Professeur à UMMTO, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail.

Je remercie très respectueusement Madame BALI Ferroudja Maître de Conférences à l'USTHB, qui a bien accepté de faire partie du jury de soutenance de ce travail.

Je suis honorée que Monsieur BOUARAB Rabah, Professeur à l'E.N.P, ait accepté de juger ce travail.

Je remercie chaleureusement Professeur Antonio José LOPEZ PEINADO, Directeur de laboratoire chimie inorganique à U.N.E.D (Espagne). Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'adresse un grand merci à notre équipe du laboratoire de chimie minérale de l'UMMTO en particulier Saliha BOUABDALLAH, Lynda KLALECHE et Malika BENKHEMOU pour toute leurs affections et leurs encouragements. Je retiens d'elles leurs sympathie, leur disponibilité, leur conseils. Et également l'ensemble de tous les membres de l'équipe de laboratoire chimie inorganique U.N.E.D (Espagne) en particulier Jesus LOPEZ.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références bibliographiques.....	5
 CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
 Partie I: Rappels bibliographiques sur les matériaux mésoporeux	
Introduction.....	8
I. Matériaux mésoporeux	9
II. Description des matériaux catalytiques.....	12
A. Les matériaux hydroxydes doubles lamellaires.....	12
Introduction.....	12
1. Propriétés structurales des hydrotalcites.....	13
2. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires	16
3. Synthèse des matériaux.....	18
a. Echange anionique.....	18
b. Coprécipitation	18
c. Imprégnation des métaux alcalins sur les supports hydrotalcites.....	19
4. Domaines d'applications des hydrotalcites	19
B. Matériaux mésoporeux de la famille SBA-n	21
Introduction.....	21
1. Interaction entre le tensioactif et la phase inorganique.....	22
2. Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux type SBA-15.....	23
3. Domaines d'applications des matériaux mésoporeux type SBA-15.....	24
4. Fonctionnalisation des silices.....	25
Introduction.....	25
a. Co-condensation: Procédé sol-gel.....	26
b. Greffage post- synthèse	27

Partie II: Rappels bibliographiques sur la réaction de condensation de Knoevenagel

Introduction	30
I. Réactions de Knoevenagel avec solvant.....	31
II. La chimie verte et de nouvelles approches synthétiques.....	32
Introduction.....	32
1. Réactions de Knoevenagel sans solvant.....	32
2. Aspect catalytique de la réaction de Knoevenagel utilisée en biotechnologie.....	33
3. Mécanisme de la condensation de Knoevenagel	34
4. Coumarine	36
Introduction.....	36
a. Propriétés physico-chimiques des coumarines.....	37
b. L'activité biologique des coumarines.....	37
c. Descriptif générales de synthèse des coumarines.....	37
5. La réaction de Hantzsch	42
Introduction.....	42
a. Eude et analyse de la réaction de Hantzsch.....	42
b. Réaction de Hantzsch et aspects catalytiques.....	44
6. Les dérivés dihydropyridines	45
Introduction.....	46
a. Propriétés chimiques et réactivité des 1,4-dihydropyridines.....	46
b. Intérêt biologique des dihydropyridines.....	47
Références bibliographiques	49

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX MESOPOREUX

Partie I: Préparation et caractérisation des solides à base d'hydrotalcite Mg-Al

Introduction	56
I. Conditions et synthèse des hydrotalcites.....	56
II. Synthèse des matériaux catalytiques.....	57
1. Préparation des supports hydrotalcites par la méthode de coprécipitation.....	57

2. Préparation de catalyseurs par la méthode d'imprégnation.....	59
III. Caractérisations physico-chimiques des hydrotalcites et des catalyseurs obtenus par imprégnation.....	60
1. Analyse chimique par absorption atomique.....	60
2. Détermination des surfaces spécifiques par la méthode (BET).....	61
3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	64
4. Diffraction des rayons X (DRX).....	68
5. Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	73
Conclusion	77

Partie II. Préparation et caractérisation des solides à base de la silice mésoporeuse SBA-15

Introduction.....	79
I. Synthèse des matériaux de type SBA-15.....	79
II. Greffage de groupements Amino propyl triethoxy silane (APTES).	80
III. Caractérisations physico-chimiques des solides.....	81
1. Diffraction de rayons X (DRX)	81
2. Détermination des surfaces spécifiques par la méthode (BET).....	84
3. Analyses thermogravimétriques (TG).....	86
4. Microscopie électronique à balayage et en transmission (MEB/MET).....	87
Conclusion.....	89
Références bibliographiques	91

CHAPITRE III : REACTIVITE DES MATERIAUX MESOPOREUX DANS LA REACTION DE KNOEVENAGEL.

Partie I: Application des solides à base d'hydrotalcite Mg-Al dans la réaction de Knoevenagel.

Introduction.....	96
I. Application catalytique à la réaction de Knoevenagel.....	97
II. Mécanisme réactionnel.....	99
III. Protocole expérimental.....	100
IV. Résultats et discussion	101
1. Etude de la réaction en présence des solides de la série 1.....	102

a. Etude en fonction du temps de la condensation du benzaldéhyde avec le cyanoacétate d'éthyle.....	102
b. Etude en fonction du temps de la condensation du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle.....	103
c. Etude en fonction du temps de la condensation du benzaldéhyde avec le malonate d'éthyle	104
2. Etude de la réaction en présence des solides de la série 2	106
3. Influence de la nature du cation métallique.....	108
4. Etude de l'effet de la température de réaction.....	112
5. Etude de l'effet de la charge catalytique sur le rendement de la réaction	113
6. Etude de l'effet de benzaldéhyde substitué.....	114
Conclusion.....	117

Partie II. Application des solides à base de la silice mésoporeuse SBA-15 dans la réaction de Knoevenagel

Introduction.....	119
I. Etude de la réaction de Knoevenagel.....	121
II. Mécanisme réactionnel proposé pour la formation de coumarine.....	122
III. Protocole expérimental.....	123
IV. Résultats et discussions	123
1. Etude de la condensation de 2-hydroxybenzaldéhyde en présence du solide l'amine secondaire MAP/SBA-15.....	123
2. Etude de la condensation de 2-hydroxybenzaldéhyde avec l'amine tertiaire DEAP/SBA-15.....	127
3. Etude de l'effet de la charge catalytique sur le rendement de la réaction.....	129
4. Etude de l'effet de la substitution de 2-hydroxybenzaldéhyde.....	130
V. Etude théorique.....	134
Introduction.....	134
1. Condensation de 2-hydroxybenzaldéhyde avec l'amine secondaire MAP/SBA-15.....	139
2. Condensation de 2-hydroxybenzaldéhyde avec l'amine tertiaire DEAP/SBA-15.....	141
3. Effet de substitution de 2-hydroxybenzaldéhyde avec l'amine secondaire MAP/SBA-15.....	137

Conclusion	140
Références bibliographiques.....	142
CONCLUSION GENERALE	146
ANNEXES	152

LISTE DES ABREVIATIONS

APTES: Amino-propyl-triethoxy-silane.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

ATD : Analyse thermodifférentielle.

BET : Brunauer-Emmet-Teller Manométrie d'adsorption/désorption d'azote.

BJH : Barrett-Joyner-Halenda, permet d'obtenir une distribution des volumes poreux en fonction du rayon des pores.

B3LYP : Une fonctionnelle hybride

CTM: Cooperative Templating Mechanism.

CPG : Analyse chromatographie en phase gazeuse.

CMC : Concentration micellaire critique.

Cs/Mg-Al: Césium imprégné sur le support hydrotalcite.

CsY : Type de zéolithes.

DEAPS/SBA-15: 3-diethyl amino propyl trimethoxy silane greffée sur la silice mésoporeuse

DHP : Dihydropyridines.

DRX : Diffraction des rayons X.

EPA : Environmental Protection Agency.

FSM-16: Folded Sheets Mesoporous materials.

ΔG° : Energie d'activation.

HDL : Hydroxydes doubles lamellaires.

HT : Hydrotalcite natural: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.

HDLnc: Hydrotalcite non calciné.

HDLc: Hydrotalcite calciné.

HDLs: Hydrotalcite synthétisé

HMS: Hexagonal Mesoporous Silica.

IUPAC :International Union of Pure and Applied Chemistry.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.

Int : Structure intermédiaire.

K/Mg-Al: Potassium imprégné sur le support hydrotalcite.

Li/Mg-Al: Lithium imprégné sur le support hydrotalcite.

MCM-41: Mobil Composition of Matter.

MEB: Microscopie électronique à balayage.

MET : Microscopie électronique à transmission.

MAPS/SBA-15: 3-methyl amino propyl trimethoxysilane greffée sur la silice mésoporeuse.

M41S: Alumino-silicates.

MgO : Oxyde de magnésium.

MgAl₂O₄ : Le spinelle.

M₂O : Oxyde des métaux alcalins.

MCF : Matériaux Moléculaires Chiraux.

Na/Mg-Al: Sodium imprégné sur le support hydrotalcite.

P123 : Pluronic, copolymères triblocs neutres de formule POE₂₀POP₇₀POE₂₀.

RMN: Résonance magnétique nucléaire.

SBA-15: Santa Barbara Amorphes.

TEOS: Tetraéthylorthosilicate.

TS: Structure de transition.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie chimique sert à synthétiser de nombreux produits très utiles, comme les médicaments, les plastiques, l'essence et autres carburants. Néanmoins elle souffre d'une image de marque entachée par de vieux dogmes se basant sur des faits marquants de l'essor industriel. Les produits synthétisés sont indispensables mais certaines substances chimiques et procédés entrant dans leur fabrication les rendent nuisibles à l'environnement et à la santé humaine.

La chimie verte ou « Green Chemistry » fournit un cadre à la prévention de la pollution liée aux activités chimiques efficaces pour l'environnement. Elle 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. Elle s'applique aussi bien à la préparation de nouveaux produits ou procédés plus écologiques qu'à la recherche de solutions alternatives ou encore à l'amélioration d'approches déjà existantes. Ce concept récent a été rendu populaire auprès de la communauté scientifique par les chimistes américains, Paul Anastas, directeur du Green Chemistry Institut de Washington DC et John Warner, grâce à la publication en 1998 des 12 principes de la chimie verte [1, 2]. Ces douze recommandations préconisent la réduction, le recyclage ou l'élimination de substances dangereuses (inflammables, explosives....) et/ou nocives (cancérogènes, mutagènes.....) pour l'homme et l'environnement (destruction de la couche d'ozone.....), allant de ce fait bien au-delà du simple contrôle des produits pour minimiser l'exposition au danger.

L'un des principes de la chimie verte est le recours à la catalyse, qui influera directement sur les autres principes. La catalyse est une voie privilégiée d'accès à une chimie propre et performante. Sans être consommé, un catalyseur est un moyen d'accéder à de nouvelles structures, d'améliorer la productivité des installations, de diminuer les consommations de matières premières et d'énergie, de diminuer l'impact des procédés sur l'environnement, en minimisant les sous-produits ou en traitant des émissions et rejets divers. Dans l'industrie, 80 % des réactions mises en œuvre utilisent au moins une étape catalytique.

Le développement de la catalyse hétérogène s'est fortement accéléré depuis la découverte des matériaux mésoporeux. Ces derniers peuvent être utilisés comme matériaux modèles en raison de leurs grandes surfaces spécifiques, et de leurs distributions de taille des pores qui influent sur les propriétés chimiques. De plus, ils fournissent un environnement régulier, ce qui permet la création de sites actifs identiques. Cette caractéristique peut aussi devenir un inconvénient puisqu'elle devient alors limitée dans la nature du site réactionnel.

Les matériaux mésoporeux remontent au début de la dernière décennie du vingtième siècle, lorsque des matériaux tels que SBA-15 (Santa Barbara Amorphes), MCM-41 (Mobil Composition of Matter), FSM-16 (Folded Sheets Mesoporous materials) et les HDL (Hydroxydes Double lamellaires) furent synthétisés avec succès [3-6]. Ces synthèses ont suscité beaucoup d'intérêt vu leurs propriétés très intéressantes [7]. Ces matériaux mésoporeux sont les plus importants dans les recherches en cours, basés sur l'optimisation des procédés de synthèse et leurs applications en adsorption et en catalyse [8].

Les argiles existent en deux grandes classes: les argiles cationiques, en abondance dans la nature et les argiles anioniques plutôt rares mais simples à synthétiser au laboratoire et relativement peu coûteuses. Les argiles anioniques, composés bimétalliques les plus étudiées, sont les hydrotalcites connues également sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Dans la catalyse, leurs applications s'avèrent être très vastes et variées, en raison de leurs propriétés électrochimiques, d'échanges anioniques et d'adsorbants [9]. Dans le domaine pharmaceutique, ces matériaux sont utilisés comme support des principes actifs des médicaments [10].

Le nombre de réactions étudiées en présence d'un matériaux mésoporeux comme catalyseur augmente continuellement et implique des réactions comme la conversion du gaz de synthèse, la synthèse des acétals, la transformation de la biomasse, les réactions d'acylation, la réaction de Knoevenagel et Henry ou la condensation de Claisen-Schmidt [11, 12]. Ces réactions sont utilisées dans les préparations pharmaceutiques, la parfumerie, comme conservateurs, solvants et aussi comme agent réducteur de la viscosité dans plusieurs produits cosmétiques.

Le travail de thèse, présenté ici a pour but de développer de nouveaux matériaux hétérogènes basiques de structures hydrotalcites imprégnés par des métaux alcalins et les silices mésoporeuses SBA-15 fonctionnalisés par des amines, afin d'être appliqués dans les réactions de la chimie fine. Les systèmes obtenus ont été caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques.

Ce travail a également pour objectif d'une part, l'étude des réactions catalytiques telles que la réaction de Knoevenagel de la condensation des benzaldéhydes avec les esters maloniques sans solvant qui permet d'obtenir les coumarines et les dérivés des dihydropyridines et d'autre part, l'étude de l'influence des différents paramètres de réaction sur l'activité, la sélectivité et la stabilité des solides.

Le manuscrit sera organisé en trois grands chapitres :

Le premier chapitre comporte deux parties:

La première partie sera consacrée à la présentation de quelques rappels bibliographiques portant sur la structure et les propriétés des deux catégories de matériaux mésoporeux.

La deuxième partie de ce chapitre comportera un résumé succinct sur le déroulement et la faisabilité de la réaction de Knoevenagel qui permet l'obtention de la coumarine et les dérivés dihydropyridines.

Le second chapitre contient aussi deux parties:

Dans la première partie, comporte la méthode de préparation des hydrotalcites et leurs imprégnations par des métaux alcalins suivi des résultats de leurs caractérisations par différentes techniques physico-chimiques.

Dans la deuxième partie, description la méthode de synthèse des silices mésoporeuses SBA-15 et le mode de fonctionnalisation de ces matériaux par les amines, suivi des résultats de leurs caractérisations par différentes techniques physico-chimiques.

Le troisième chapitre contient aussi deux parties sera consacré à la présentation et la discussion des résultats de la réactivité aussi bien des hydrotalcites que des silices mésoporeuses SBA 15 vis-à-vis de la réaction ainsi que l'interprétation des résultats de l'étude théorique réalisée avec un logiciel informatique Gaussian 09.

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

Références bibliographies

- [1]. P.T. Anastas et T.C. Williamson Green chemistry; frontiers in benign chemicals syntheses and processus. Oxford University Press (1999).
- [2]. R.L. Lankey et P.T. Anastas, Advancing sustainability through green chemistry and engineering. ACS Symposium Series, 823 (2003).
- [3]. CT. Kresge, ME. Leonowicz, WJ. Roth, JC. Vartuli, JS. Beck, Nature, 359 (1992) 710.
- [4]. JS. Beck, JC. Vartuli, WJ. Roth, ME. Leonowicz, CT. Kresge, KD. Schmitt, Chu CTW, DH. Olson, EW. Sheppard, SB. McCullen, JB. Higgins, JL. Schlenker. J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 10834.
- [5]. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda. Bull. Chem. Soc. Jpn., 63 (1990) 988.
- [6]. J.H. Thomassin, J.C. Touray. Bull. Miner. 105 (1982) 312.
- [7]. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, BF. Chmelka, GD. Stucky. J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 6024.
- [8]. F. Schuth. Ann. Rev. Mater. Res. 35 (2005) 209.
- [9]. V. Zelenak, D. Halamova, L. Gaberova, E. Bloch, P. Llewellyn. Micropor Mesopor. Mater., 16 (2008) 4043.
- [10]. SE. Park, EA. Prasetyanto. Top. Catal. 52 (2009) 91.
- [11]. E. Pérez-Mayoral, RM. Martin-Aranda, AJ. Lopez-Peinado, P. Ballesteros, A. Zukal, J. Cejka. Top. Catal. 52 (2009) 148.
- [12]. OC. Navarro, A. Corma, CS. Iborra. Top. Catal. 52 (2009) 304.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES

PARTIE I

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR

LES MATERIAUX MESOPOREUX

Introduction

La découverte des silices mésoporeuses organisées au début des années 90 a offert de nouvelles perspectives grâce à des pores plus larges avec possibilité de fixer des molécules organiques sur le squelette inorganique mésostructuré du matériau [1].

D'après la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), trois types de matériaux sont distingués [2]:

- Les matériaux microporeux tels que les zéolithes dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- Les matériaux mésoporeux organisés ou non dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- Les matériaux macroporeux tels que les verres poreux dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

La figure 1 présente les trois catégories avec un exemple de solides poreux accompagnés de leur distribution en taille de pores.

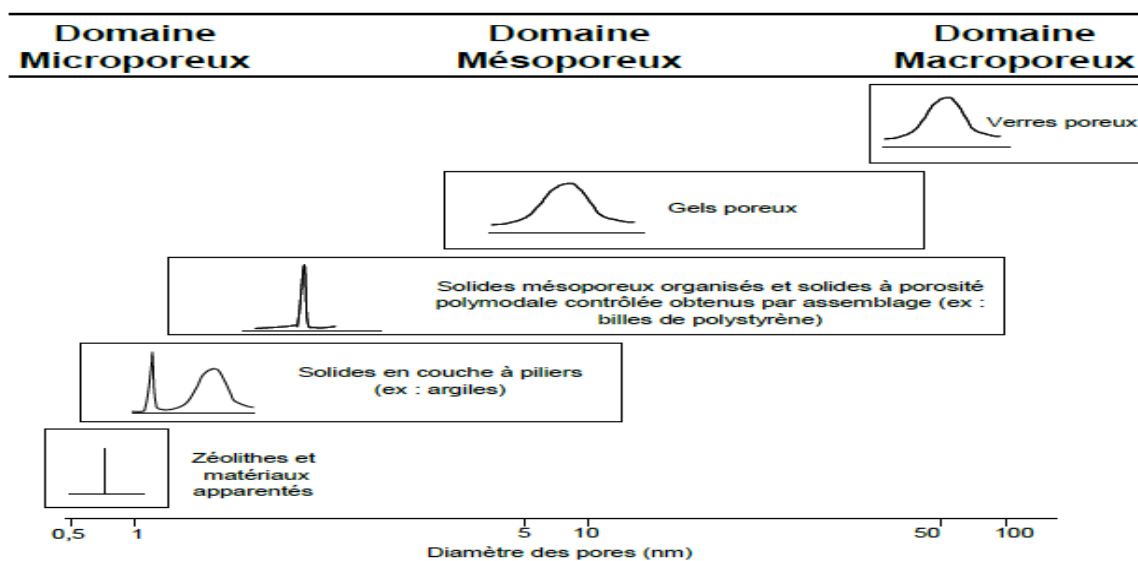


Figure 1: Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pores.

Les solides poreux présentent des distributions en taille de pores étroites, ce qui reflète une porosité contrôlée. De plus, leur porosité est spatialement organisée ce qui la rend régulière. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés aux silices mésoporeuses et hydrotalcites en raison de leurs caractéristiques poreuses importantes.

I. Matériaux mésoporeux

Bien que les zéolithes basiques ont été utilisés dans un large éventail de réactions, leur usage est limité dans certains cas, en raison des petites ouvertures de pores, qui empêchent les molécules encombrantes d'atteindre les sites actifs situés dans des cages zéolitiques. L'utilisation de supports mésoporeux peut offrir la possibilité d'éviter les problèmes de diffusion.

Une nouvelle famille de silicates et aluminosilicates, appelée M41S a été découverte [3]. Elle regroupe notamment les phases MCM-41 de structure hexagonale, MCM-48 de structure cubique et MCM-50 de structure lamellaire. En 1994, l'équipe de Stucky a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux organisés Santa Barbara Amorphes appelés famille des SBA-n. Ces matériaux ont suscité une attention considérable [4].

➤ Catalyseurs basiques hétérogènes

Les catalyseurs basiques hétérogènes ont l'avantage d'être facilement séparés du milieu réactionnel. En outre, elle offre la possibilité de réutiliser les matériaux solides employés comme catalyseurs du processus jusqu'à la diminution de son efficacité. Dans certains cas, la réactivation de ces solides est possible, ce qui permet leur utilisation dans de nouveaux procédés de synthèse sans aucune perte d'activité.

En comparaison avec une large application des catalyseurs acides solides dans la technologie chimique, beaucoup moins d'attention a été accordée aux matériaux microporeux et mésoporeux basiques. Au cours de la dernière décennie, une nouvelle classe de solides poreux basiques a été étudiée et examinée en profondeur par Weitkamp, Hattori et Barthomeuf contribuant sensiblement à une bien meilleure compréhension de la basicité des matériaux zéolitiques [5-7].

Plus récemment, les catalyseurs mésoporeux basiques ordonnés ont été étudiés dans la synthèse organique et la catalyse [8]. Afin d'obtenir des catalyseurs basiques solides avec une surface spécifique élevée, de nombreuses approches ont été étudiées pour la fabrication des oxydes poreux alcalino-terreux. Cependant, certains de ces catalyseurs ne sont pas encore suffisamment stables.

De nombreuses études ont été publiées et sont toujours en cours sur la conception et l'utilisation de nouveaux catalyseurs, procédés utiles en chimie fine, plus efficaces et compatibles avec l'environnement. Parmi eux les hydrotalcites, les zéolithes et les matériaux mésoporeux siliceuses MCM-41 et SBA-15 sont les plus étudiés [9-11].

L'utilisation de la silice mésoporeuse SBA-15 comme support pour les espèces basiques a été également proposée. Cela pourrait pallier aux inconvénients des zéolithes catalyseurs basiques supportés, dans lesquels les ouvertures de pores relativement petites empêchent les molécules encombrantes d'atteindre les sites actifs, bien que les supports microporeux ou mésoporeux fournissent une surface spécifique élevée aux catalyseurs solides basiques [12].

L'incorporation des amines par co-condensation de SBA-15 a été trouvée pour produire des catalyseurs de coopération acide-base avec des groupes silanol de surface. Les auteurs proposent une activité accrue de manière significative lorsque les groupes aminopropyles sont attachés près des groupes silanol. Plus récemment, Huang et al ont rapporté la préparation et l'application des amines greffés sur le support SBA-15 [13].

Les hydroxydes doubles lamellaires et plus particulièrement les oxydes mixtes résultant de leur calcination trouvent de nombreuses applications industrielles en catalyse hétérogène et sûrement d'autres dans le futur, dans des domaines encore inexplorés [14].

Les argiles anioniques, le plus souvent des hydrotalcites sont des précurseurs prometteurs de catalyseurs multi-composants pour des réactions catalytiques d'intérêt industriel.

Les hydrotalcites synthétiques ont été, à ce titre, souvent comparés à des solides de force basique modérée tels que les zéolithes Y, par exemple des systèmes CsY [15].

L'activité catalytique a été évaluée dans les réactions impliquant des substrats à la fois volumineux et petits, à savoir la condensation de Knoevenagel, de Claisen-Schmidt et la cyclisation acétonylacétone. La condensation de Knoevenagel est une clé dans la préparation de produits pharmaceutiques.

Il existe différents types de catalyseurs solides basiques rapportés dans la littérature, comme consignés dans le tableau 1.

Tableau 1: Types des catalyseurs basiques solides les plus étudiés [16].

Catégorie	Type de catalyseurs	Exemples Représentatifs
Oxydes métalliques simples	Oxydes des métaux alcalino-terreux. Oxydes des terres rares. Oxydes des métaux de transitions.	MgO, CaO, SrO, BaO La ₂ O ₂ , YbO ₂ , ZrO ₂
Oxydes mixtes	(Mg-Al-O) _x (Mg-Ti-O) _x	MgO-Al ₂ O ₂ MgO-TiO ₂
Zéolites	Les alcalins échangés. Métaux modifiés par oxydes des métaux alcalins.	Cs-zeolite X,Y CsO-zeolite X,Y
Matériaux Mésoporeux	Matériaux Mésoporeux	MgO/SBA-15 MCM-41 fonctionnalisé par un groupe Amine
Catalyseurs supportés	Supports: C, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ , MgO. Composes : Na, K, KF, KNO ₃ , K ₂ O.	KF/ Al ₂ O ₃ ;Na/NaOH K/Al ₂ O ₃ Na/MgO
Argiles ou Argiles modifiées	Hydrotalcites	Mg-Al hydrotalcites
Charbon actif	Modification par des alcalins et alcalino-terreux.	C-M ⁿ⁺
Autres	Phosphates naturels modifiés.	NaNO ₃ /NP

II. Description des matériaux catalytiques

A. Les matériaux hydroxydes doubles lamellaires

Introduction

Le premier composé hydrotalcite a été découvert en suède autour de 1842. Il s'agissait d'un minéral facilement réductible en poudre blanche semblable au talc (figure 2). C'est un hydroxyde de carbonate de magnésium et d'aluminium qu'on trouve dans la nature sous forme de plaquettes feuilletées, masses fibreuses ou tordues [17].

A la même période, un autre mélange d'hydroxyde de carbonate de magnésium et de fer a été trouvé, il est appelé pyroaurite à cause d'une ressemblance à l'or lors du chauffage (figure 3). Ce composé est isostructural de l'hydrotalcite.



Figure 2: Hydrotalcite.



Figure 3: Pyroaurite.

La première formule de l'hydrotalcite $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ a été établie et présentée en 1915 par Manasse [18]. Les résultats de la diffraction des rayons X réalisés par Aminoff et al. ont montré l'existence de polytypes d'hydrotalcites [19]: l'un ayant une structure rhomboédrique et l'autre une symétrie hexagonale appelé manasseite pour honorer Manasse.

Une étude réalisée par Frondel a permis d'expliquer les inter-relations entre les différents minéraux ainsi que leurs constitutions réelles [20]. La confusion, l'incertitude ainsi que la divergence des opinions des chercheurs à cette époque étaient dues au manque de données cristallographiques adéquates à la composition complexe et inhabituelle de ces nouveaux matériaux.

En 1942, Feitknecht synthétisa une série de composés ayant la structure de l'hydrotalcite et leur donna le nom "structure à double couche", ceci signifie que ces composés synthétiques étaient formés d'une couche d'hydroxyde d'un cation, intercalée avec une couche de l'autre cation [21]. Cette hypothèse a été refusée catégoriquement par Allmann et al. [22]. Taylor après avoir effectué une étude cristallographique sur un monocristal constata que les deux cations étaient localisés dans la même couche et que les ions carbonates et les molécules d'eau étaient logés entre les couches [23].

A cause du caractère non-stœchiométrique et de la non disponibilité de monocristaux assez larges pour des analyses structurales par rayons X. Il a fallu attendre, 1960, pour que Allmann et Taylor découvrent la structure de l'hydrotalcite [22, 23].

1. Propriétés structurales des hydrotalcites

a. Structure

Afin de mieux appréhender l'architecture des hydrotalcites (ce nom sera pris comme générique pour tous les composés isomorphes du composé référence de composition $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3, 4(\text{H}_2\text{O})$), rappelons les caractéristiques de la structure de type brucite (hydroxyde de magnésium, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) dont elle dérive. Celle-ci est constituée par un enchaînement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des ions Mg^{2+} et les sommets par des groupements hydroxyles. Les octaèdres partagent leurs arêtes et forment ainsi une chaîne infinie de feuillets. Les feuillets sont empilés les uns sur les autres et leur cohésion est assurée par des liaisons hydrogène. Pour les structures dérivées de l'hydrotalcite, une partie des ions Mg^{2+} de la brucite est remplacée par des cations trivalents (comme Al^{3+} dans le cas des hydrotalcites et Fe^{3+} pour les pyroaurites) générant ainsi une charge positive. Cette dernière est compensée par des anions (ions carbonates dans le cas de l'hydrotalcite naturelle par exemple) qui se répartissent de manière aléatoire dans le domaine interlamellaire, assurant ainsi la neutralité électrique de l'ensemble. Dans ce domaine interlamellaire se trouve également des molécules d'eau (figure 4).

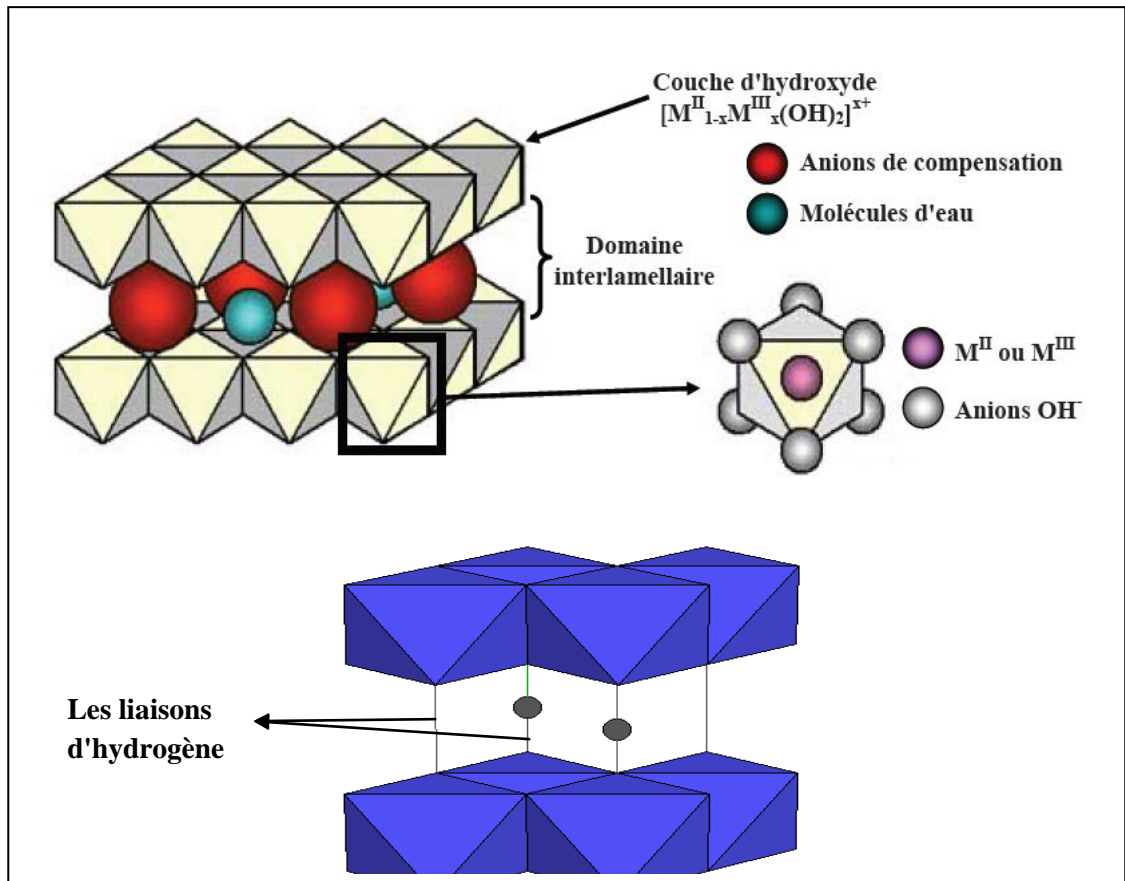
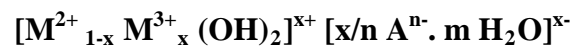


Figure 4: Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrothermalite d'après Roy et al. [24].

Les anions de compensation (organiques et inorganiques) et l'eau peuvent circuler librement dans le domaine interlamellaire après rupture des liaisons d'hydrogène. Les groupements hydroxyles des feuillettes de brucite sont directement liés aux anions par l'intermédiaire de l'eau de compensation par des liaisons hydrogène.

D'après l'ensemble de ces considérations, les HDL ayant une structure type hydrothermalite peuvent être alors définis par la formule suivante:



$$x = n (M^{3+}) / n (M^{2+} + M^{3+})$$

- M^{2+} : est un métal divalent tels Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}
- M^{3+} : est un métal trivalent comme Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}
- A^{n-} : étant l'anion de compensation CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- ,.....
- n : charge de la couche; m : nombre de molécules d'eau.

Cette formule générale montre clairement qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stœchiométries différentes, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents.

Pour obtenir une structure de type hydrotalcite, il est nécessaire que la valeur de x soit comprise entre 0,1 et 0,5, mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs x comprises entre 0,20 et 0,35 [25]. En effet, avec des valeurs x hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes (mélange de phases). La présence de l'ion trivalent Al^{3+} et l'ion divalent Mg^{2+} , pour des valeurs élevées ou faibles de x , entraîne respectivement la formation de phases $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

b. Le feuillet: Nature des cations M^{+2} et M^{+3}

Les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium peuvent conduire à la formation des hydroxydes doubles lamellaires. Ainsi, ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite.

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former des hydroxydes doubles lamellaires. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium (M^{+2}) et d'aluminium (M^{+3}), comme dans l'hydrotalcite naturelle (HT).

$\text{M}^{+2} = \text{Mg}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Zn}^{+2}, \text{Ca}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Mn}^{+2}, \text{Cr}^{+2} \dots\dots\dots \text{etc.}$

$\text{M}^{+3} = \text{Al}^{+3}, \text{Fe}^{+3}, \text{Cr}^{+3}, \text{Co}^{+3}, \text{V}^{+3}, \text{Ca}^{+3} \dots\dots\dots \text{etc.}$

Les rayons ioniques sont dans la gamme 0,65-0,80 Å pour les cations divalent et 0,62-0,69 Å pour les trivalents, avec l'exception notable pour Al: 0,53 Å.

c. Les valeurs de x

La valeur de x représente une partie de cations métalliques trivalents substitués dans des couches d'hydroxydes, elle est définie par le rapport suivant:

$$x = n \text{M}^{3+} / n (\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}).$$

L'obtention d'une structure hydrotalcite est possible pour des valeurs de x comprises entre 0.2 et 0.35 [26].

d. Les paramètres de maille

Les hydroxydes doubles lamellaires cristallisant en symétrie rhomboédrique sont généralement décrits dans une maille hexagonale de paramètres **a** et **c**.

Où : -« a » correspond à la distance entre les deux cations métalliques voisins.

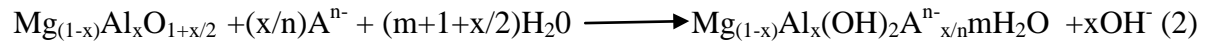
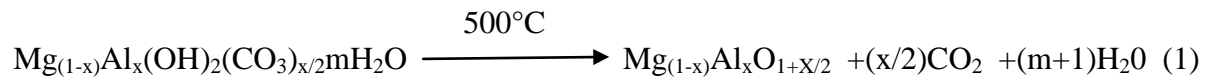
- « c » correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés.

2. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires

Après traitement thermique, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) présentent un certain nombre de propriétés:

- Des surfaces spécifiques relativement élevées (de l'ordre de 100-200 m²/g) [27].
- Des propriétés basiques des hydrotalcites contenant des cations différents apparaît comme liée à l'électronégativité de ces cations.
- Ces matériaux présentent par ailleurs d'excellentes propriétés d'échange anionique qui permettent l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganiques.
- La calcination des hydrotalcites conduit à leur déshydratation puis à la déshydroxylation et décarboxylation qui s'accompagne de l'effondrement de la structure lamellaire. Elle peut conduire aussi aux oxydes mixtes (comme les spinelles de formule $M^{+II} M_2^{+III} O_4$) pour une température suffisamment élevée.
- La nature de la décomposition thermique des composés de type hydrotalcite est d'un intérêt très important car elle aboutit à des oxydes métalliques de structure irrégulière et très actifs en catalyse. Lorsqu'on chauffe, l'hydrotalcite Mg-Al-HDL à environ 200°C, on constate la perte de l'eau interlamellaire. Quand l'hydrotalcite est chauffée sous air à environ 500°C, on a la perte simultanée des groupements hydroxyles et des carbonates, c'est à ce niveau qu'on parle « d'effet mémoire » (figure 5).

L'effet mémoire permet la reconstruction par hydratation de la structure originale d'hydrotalcite après calcination à une température ne dépassant pas 450°C [27, 28].



Pour la phase Mg-Al-CO₃, Carlino préconise une calcination lente de 1°C/min jusqu'à 500°C afin d'éviter la disparition rapide des molécules d'eau et des anions carbonates, qui conduirait après la reconstruction à une phase faiblement cristallisée [29].

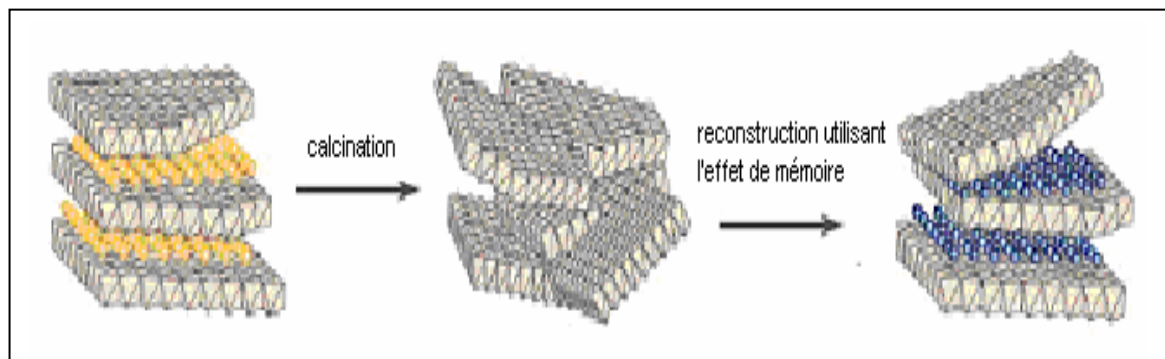


Figure 5: Processus de régénération des hydrotalcites.

Aux températures supérieures à 500°C, nous avons la formation de l'oxyde de magnésium MgO et le spinelle MgAl₂O₄. Si l'hydrotalcite est thermiquement traitée à des températures encore plus élevées (800°C), la reconstruction n'est plus possible et le composé principal s'avère être un spinelle (figure 6).

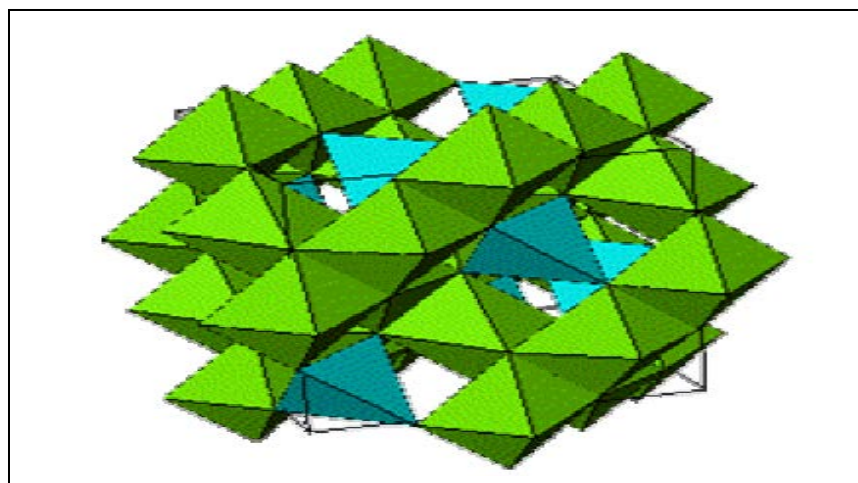


Figure 6: La structure du spinelle MgAl₂O₄.

3. Synthèse des matériaux hydroxydes doubles lamellaires

Les argiles anioniques sont moins répandues dans la nature que les argiles cationiques. Les travaux réalisés par Miyata, notamment sur la synthèse par chimie-douce des hydrotalcites de type HDL a permis leur développement [30]. Les principales méthodes de synthèse utilisées sont l'échange anionique et la coprécipitation.

a. Echange anionique

La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées.

Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions carbonates, chlorures ou nitrates en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler. Ensuite, amener la solution à pH souhaité tout en maintenant une agitation.

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- et CO_3^{2-} [31]. Cette affinité diminue dans l'ordre suivant:



Il existe d'autres méthodes moins utilisées que celles décrites précédemment comme la synthèse hydrothermique, la méthode d'hydrolyse, d'électrochimie, de précipitation, de sol-gel et d'imprégnation.

b. Coprécipitation

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un hydroxyde double lamellaire synthétisé (noté HDL_S). Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution des sels métalliques et la solution basique (généralement la soude et le bicarbonate de sodium) 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 [32].

La précipitation doit se faire sous atmosphère exempte de CO_2 , afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonates intercalés. Cependant, certains HDL ne peuvent être obtenus par coprécipitation, cela est dû notamment à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution, la préparation se fait alors par d'autres voies, comme l'échange anionique.

Dans notre travail, nous avons préparé les supports hydrotalcites par la méthode de coprécipitation suivie d'une imprégnation avec des métaux alcalins.

c. Imprégnation des métaux alcalins sur les supports hydrotalcites

L'imprégnation des métaux alcalins tels que Li, Na, K et Cs sur les supports hydrotalcites Mg-Al a été mise en application pour créer des sites catalytiquement actifs, dans la réaction de Knoevenagel. Ces métaux alcalins sont les éléments les plus étudiés en raison de leur grande mobilité et une forte basicité [33].

L'inconvénient de cette méthode est l'obtention des matériaux moins ordonnés dûe à la distorsion des sels par les ions métalliques au cours de la synthèse. Par ailleurs l'avantage de cette technique est qu'elle est moins onéreuse et à priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active. L'opération principale de cette préparation est le mouillage du support solide, par des solutions de sels précurseurs de la phase active suivi d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la texture du catalyseur.

4. Domaines d'applications des hydrotalcites

a. Catalyse basique

Les oxydes obtenus après traitement thermique (500°C) des hydrotalcites ont montré une activité intéressante, grâce à l'existence des sites O_2^- très basiques en surface.

Ces matériaux interviennent dans des réactions de polymérisation, condensation, déshydrogénation, alkylation et aldolisation [34].

b. Catalyse redox

Elle intervient pour le reformage des hydrocarbures, l'hydrogénation du nitrobenzène, la réaction de méthanation de CO (à partir d'hydrotalcite à base de nickel), la synthèse du méthanol à basse et haute pression ainsi que pour la réaction de Fischer-Tropsch et les réactions d'oxydation [27].

c. Environnement

Les hydroxydes doubles lamellaires ont été utilisés à des fins environnementales pour le piégeage de polluants chimiques organiques ou inorganiques, en raison de leur capacité d'échange. Les échangeurs anioniques sont parmi les plus forts [35]. L'utilisation des hydrotalcites calcinés pour éliminer les ions bichromates a été étudiée et a donné de bons résultats [36].

d. Pharmaceutique

La médecine a montré aussi son intérêt envers ces produits en les utilisant comme des antiacides lors des traitements des ulcères gastriques tout en montrant un faible taux d'absorption intestinal de l'aluminium [37]. Par ailleurs, la capacité d'absorption de ces composés a été mise à profit pour fabriquer des produits anti-inflammatoires. L'utilisation d'hydroxydes doubles contenant du fer a aidé à traiter les insuffisances en fer.

Les principes actifs des médicaments intercalés dans des hydroxydes doubles lamellaires sont pour la plupart des agents cardiovasculaires et anti-inflammatoires.

e. Electrochimie

Le domaine de l'électrochimie s'est beaucoup intéressé aux composés de type hydrotalcite. Ces derniers ont été utilisés pour modifier les électrodes afin d'améliorer et d'accélérer les transferts électroniques dans les réactions chimiques électrostatiques [38].

B. Matériaux mésoporeux de la famille SBAn

Introduction

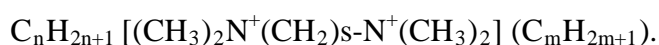
En 1994, l'équipe de Stucky a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux appelée famille des SBA-n (SBA: Santa Barbara Amorphes).

Huo et al, rapportent la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques [39]. Ces synthèses ont conduit à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3 [40].

En 1995, Tanev et al, proposent une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs neutres [41]. La première famille de matériaux obtenue a été nommée HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) synthétisée à partir d'amines primaires. Bagshaw et al, présentent par la suite, une deuxième famille de matériaux appelée MSU-n (Michigan State University) synthétisée à partir des oxydes polyéthoxylés [42].

En outre, Zhao et al, ont synthétisé à partir de tensioactifs non ioniques d'autres types de matériaux de la famille SBA-n comme les SBA-11 et SBA-12 en utilisant des tensioactifs polyoxyéthylés ou des matériaux mésoporeux de type SBA-15 et SBA-16 à partir des copolymères à blocs [43].

La synthèse des premiers matériaux de ce type repose sur l'utilisation de tensioactifs, noté Cn-s-m, contenant deux parties hydrophiles séparées par une partie hydrophobe. Leur formule est de type:



Les solides obtenus peuvent être de la phase SBA-1 de structure cubique, SBA-2 de structure 3D-hexagonale et SBA-3 de structure 2D-hexagonale. Cependant, toutes les phases SBA-n ne sont pas synthétisées à partir de ces tensioactifs.

Des tensioactifs polyéthoxylés ayant pour formule $C_m(OE)_nOH$ sont également utilisés et donnent lieu à la phase SBA-11 de structure cubique à partir du tensioactif $C_{16}(EO)_{10}$, SBA-12 de structure hexagonale tridimensionnelle à partir du $C_{18}(EO)_{10}$ et la phase SBA-14 de structure cubique à partir du $C_{12}(EO)_4$ [43].

Des copolymères amphiphiles à blocs ayant pour formule $(POE)_n(POP)_m(POE)_n$ avec $OE=(CH_2CH_2O)$ et $OP=(CH_2CH(CH_3)O)$ pour $0 \leq n \leq 120$ et $0 \leq m \leq 70$, ont été également utilisés [43]. En particulier, la synthèse de matériaux mésoporeux de type de SBA-15 de structure 2D-hexagonale réalisée à partir du Pluronic P123 de formule $(POE)_{20}(POP)_{70}(POE)_{20}$ alors que les matériaux mésoporeux de type SBA-16 de structure 3D-cubique sont obtenus à partir du Pluronic P127 de formule $(POE)_{106}(POP)_{70}(POE)_{106}$.

Les premiers matériaux mésoporeux de type SBA-15 ont été synthétisés par Zhao et al. en 1998 [43]. Ces matériaux ont été préparés à partir de copolymères triblocs neutres: le Pluronic P123 de formule $\text{POE}_{20}\text{POP}_{70}\text{POE}_{20}$ et de tétraéthylorthosilicate (TEOS) comme source de silice hydrolysée en milieu fortement acide .

Quelques structures mésoporeuses sont représentées sur la figure 7.

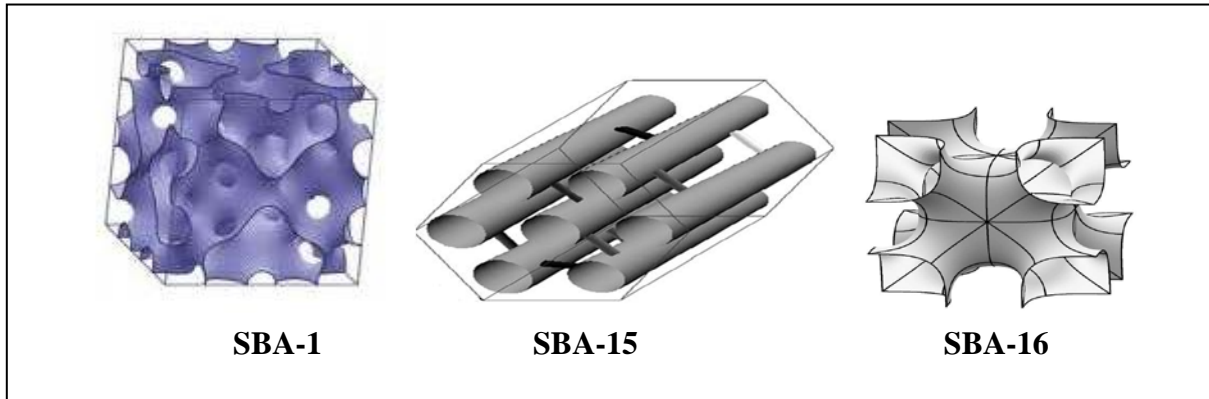


Figure 7: Représentation schématique de quelques phases mésostructurées de la famille SBA-n [43].

1. Interaction entre le tensioactif et la phase inorganique

Les interactions entre le tensioactif organique et le précurseur minéral sont responsables de la formation de la mésophase hybride. Ces interactions sont dépendantes de la nature du tensioactif.

Le tensioactif est une molécule amphiphile (figure 8) présentant une double affinité avec une partie hydrophobe (insoluble dans l'eau) et une partie hydrophile (soluble dans l'eau), reliées entre elles par une liaison covalente.

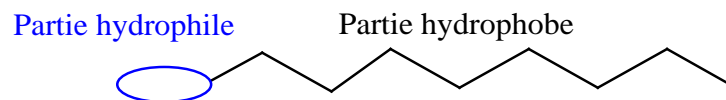


Figure 8: Schéma simplifié d'une molécule amphiphile.

- La partie hydrophobe non polaire, est généralement une chaîne carbonée linéaire ou ramifiée, ou fluorocarbonée contenant 8-18 atomes de carbone.
- La partie hydrophile non ionique ou ionique, est accompagnée par un ion X.

En solution aqueuse, ces molécules ont tendance à s'organiser en agrégats afin de minimiser les interactions répulsives existantes entre leur partie hydrophobe et la phase aqueuse. Les zones hydrophobes des tensioactifs ont tendance à s'assembler en solution aqueuse entraînant la formation de micelles. Celles-ci se forment spontanément à partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (CMC).

Les conditions expérimentales jouent un rôle déterminant sur la forme que prennent les micelles. En particulier, la charge de la tête des molécules de tensioactif a une influence sur le type de structuration adopté. Selon la nature de leur tête polaire, il est possible de classer ces tensioactifs en trois grandes familles:

- Les tensioactifs cationiques, qui sont généralement des sels d'ammonium quaternaires de type $\text{RNR}'_3 \text{ } ^-\text{X}^+$ (R = chaîne alkyle, $\text{R}' = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. X^+ = ion qui est le plus souvent Na^+ et K^+).
- Les tensioactifs anioniques, qui présentent des têtes polaires de type sulfate ($\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$), carboxylate ($\text{RCOO}^- \text{M}^+$) ou phosphate ($\text{ROPO}_3^{2-} \text{M}^{2+}$), (R = chaîne alkyle).
- Les tensioactifs neutres comme les amines à longue chaîne (R-NH_2) ou les tensioactifs à base de chaînes de type poly oxyde d'éthylène [$\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$], (R = chaîne alkyle).

2. Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux type SBA-15

La silice mésoporeuse de type SBA-15 est synthétisée selon le mécanisme d'auto assemblage coopératif ou CTM (Cooperative Templating Mecanism) [44]. Le principe du CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique (Si) autour de micelles de tensioactif dans une solution aqueuse très acide selon le procédé sol-gel. Le processus de formation des matériaux de type SBA-15 est représenté sur la figure 9.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont étudié le mécanisme de formation des matériaux mésoporeux de type SBA-15 en suivant l'évolution du système précurseur en fonction du temps à l'aide de techniques de caractérisation [45].

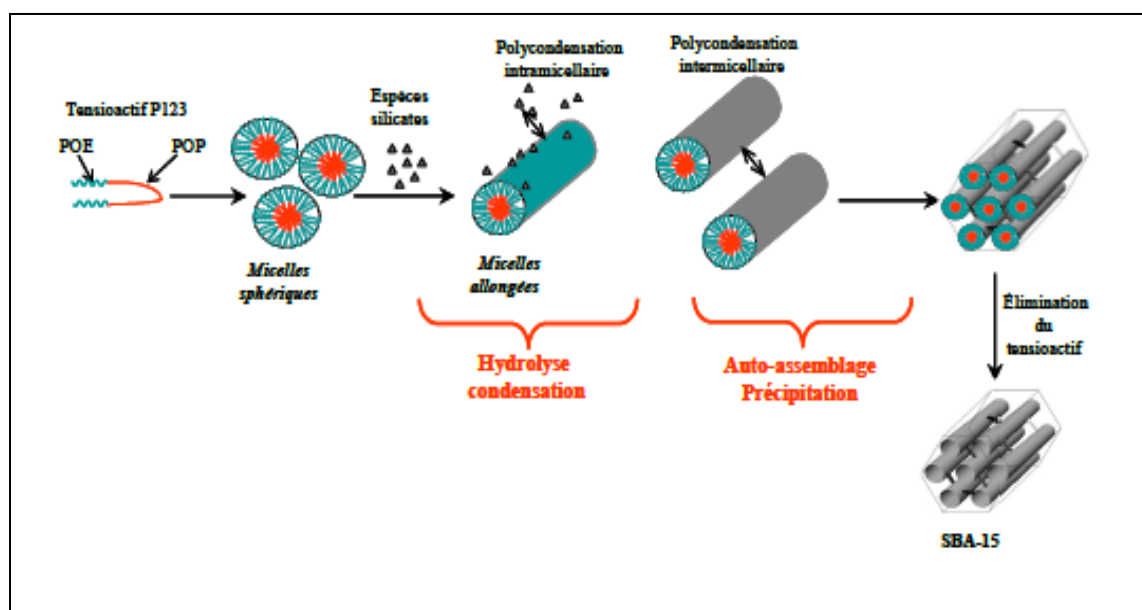


Figure 9: Schéma de synthèse d'un solide mésoporeux organisé de type SBA-15 [45].

Le mécanisme (figure 9) qu'ils proposent repose sur trois étapes majeures. Les expériences réalisées démontrent que seules des micelles sphériques sont présentes durant la première étape de la réaction. Dans la seconde étape, des micelles hybrides organique-inorganique se forment et deviennent cylindriques avant précipitation. Durant la troisième étape, l'agrégation de ces micelles pour former une structure hexagonale à deux dimensions a lieu, confirmant que la précipitation est le résultat de l'auto-assemblage de micelles cylindriques. Le processus est achevé par la condensation et la réticulation des espèces silicates conduisant à une mésostructure organisée de type SBA-15.

3. Domaines d'applications des matériaux mésoporeux type SBA-15

Les silices mésoporeuses ont reçu une grande attention grâce à leurs propriétés texturales très importantes. Ces matériaux possèdent une surface spécifique pouvant atteindre $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, des pores de diamètres élevés (50 à 300 Å) présentant une distribution en taille étroite et une grande stabilité hydrothermique grâce à des parois épaisses allant jusqu'à 40 Å.

Les matériaux mésoporeux de type SBA-15 sont utilisés principalement pour la catalyse, la séparation, l'immobilisation d'enzymes, la libération de médicament, l'adsorption ou encore en tant que phase stationnaire en chromatographie [46-51].

Des efforts importants ont été consacrés pour ajuster la porosité, la morphologie ou encore la nature des groupements fonctionnels présents au sein du matériau dans le but de l'adapter à des applications spécifiques.

Les propriétés structurales et texturales des silices mésoporeuses leur permettent d'être des supports de catalyseurs. En effet, leur grande surface spécifique couplée aux nombreux groupes actifs (groupements silanols) qui permet de les fonctionnaliser et donc de faire apparaître différentes propriétés catalytiques suivant le greffon utilisé.

Les SBA-15 et les MCM-41 par exemple, peuvent accueillir de l'oxyde de vanadium afin de catalyser la réaction de déshydrogénation oxydante du propane, ainsi que le palladium dans la combustion du méthane. Avec les nouveaux enjeux de protection de l'environnement les matériaux mésoporeux ont trouvé des applications dans la dépollution [52, 53]. Grâce à leurs tailles de pore modulables et à leurs parois épaisses, les SBA-15 ont été choisies comme une alternative aux zéolithes de façon à surmonter la limitation de la diffusion au cours du processus d'adsorption [54].

4. Fonctionnalisation des silices

Introduction

La fonctionnalisation d'une silice consiste en la modification de sa surface par l'introduction d'un groupement organique, afin de modifier de manière contrôlée ses propriétés chimique et physique. La fonctionnalisation permet dégénérer de nouveau matériaux aux propriétés choisies et constitue un enjeu majeur dans de nombreux domaines d'application.

En fonction de la nature de la liaison liant la molécule organique à la matrice inorganique, les matériaux hybrides organiques-inorganiques peuvent être divisés en deux catégories définies par Sanchez et Ribiot [55]:

- a) Les matériaux de classe I, dans lesquels le groupement est relié à la charpente inorganique par une liaison faible: Liaison type hydrogène électrostatique ou de Van der Waals. Le relargage de la partie organique observé lors de la mise en solution ou du lavage du solide par un solvant constitue le point faible de cette classe de matériau.
- b) Les matériaux de classe II, où le modifiant organique est maintenu à la surface du solide par une liaison chimique forte de type covalente.

Ces matériaux sont très attractifs en raison du caractère non hydrolysable de la liaison Si-C, qui permet de s'affranchir du relargage du composé organique en solution. Deux grandes voies de fonctionnalisation conduisent à ces silices: le procédé sol-gel et le greffage post-synthèse.

a. Co-condensation: Procédé sol-gel

Les conditions douces du procédé sol-gel sont compatibles avec les réactions impliquées en chimie organique, donnant ainsi la possibilité d'accéder à des matériaux hybrides par ce biais. Les silices modifiées synthétisées par cette voie sont alors appelées ORMOSILs (Organically Modified Silicates). Dans ce cas, la fonctionnalisation, de la silice est réalisée par co-condensation d'un alkoxyane et d'un organoalkoxyane porteur du groupement organique. Les processus d'hydrolyse et de condensation sont représentés sur les figures 10 et 11.

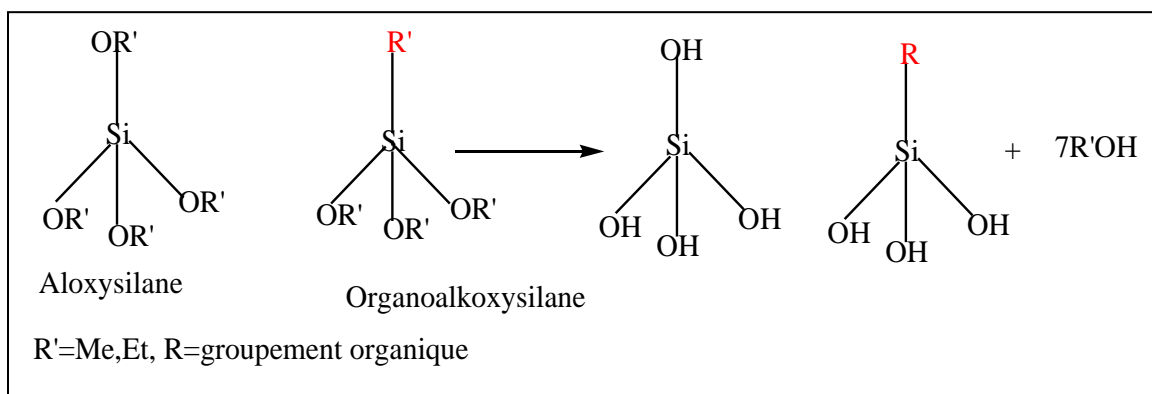


Figure 10. Hydrolyse des fonctions d'alkoxy silane et d'organoalkoxy silane.

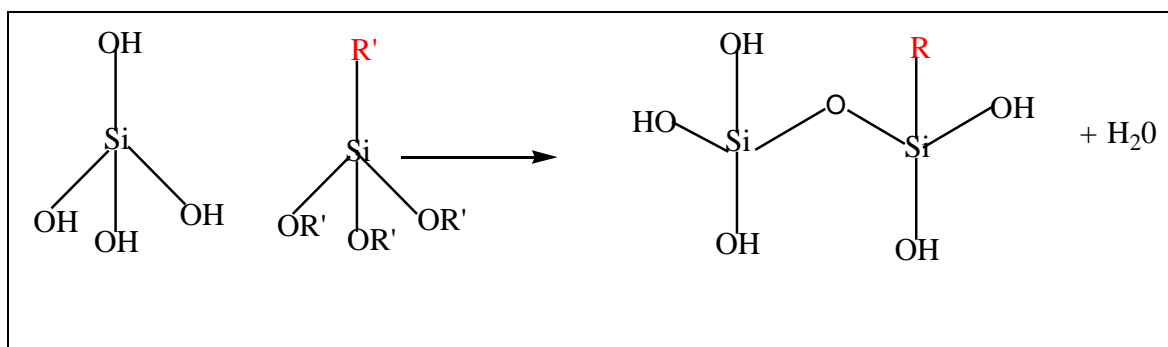


Figure 11. Co-condensation des molécules d'alkoxy silane et d'organoalkoxy silane: formation du réseau silique.

Contrairement à la fonctionnalisation par greffage post-synthèse, cette voie directe permet alors l'incorporation du groupement organique pendant la constitution du réseau silicaté. Cela donne lieu à une distribution plus uniforme des fonctions organiques à la surface de l'ensemble de la silice par rapport à la méthode de greffage [56, 57].

Elle permet également de contrôler la quantité de groupements introduits en modulant le rapport alcoxysilane / organoalcoxysilane employé [57].

Néanmoins, un taux de fonctionnalisation trop important des matériaux conduit dans le cas de silices mésostructurées à une perte de leurs organisations [58].

b. Greffage post-synthèse

Cette procédure consiste en l'attachement covalent du composé sur un support silicaté, organisé ou non, déjà formé. Elle repose sur la condensation des groupements silanol de la surface de la silice avec un organosilane, le plus souvent un chlorosilane ou un alcoxysilane.

Parmi les alcoxysilane, les composés porteurs des groupements éthoxy et méthoxy sont les plus utilisés en raison de leur grande réactivité. La réaction mise en jeu est présentée sur la figure 12.

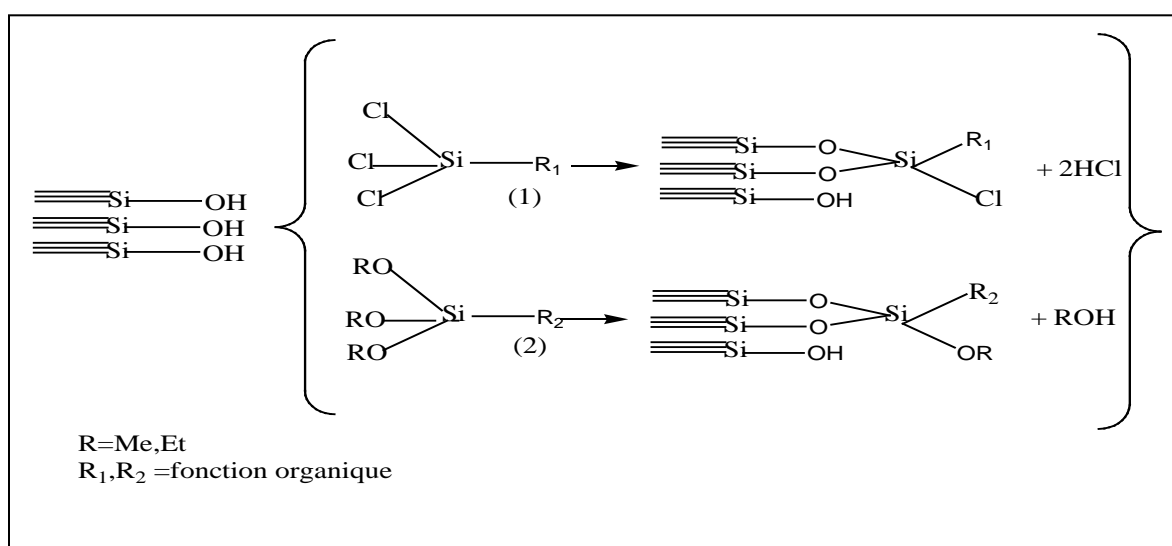


Figure 12: Procédure de modification de la surface de la silice par greffage à partir de chlorosilane (1) et d'alkoxysilane (2).

La fonction organique (R) introduite dans le matériau peut être quelconque du moment que les conditions du greffage n'engendrent pas sa dégradation ou une altération de sa réactivité et qu'elle est disponible sous la forme d'organosilane.

Néanmoins, en raison de la disponibilité des précurseurs commerciaux et de leur réactivité, les groupements organiques les plus fréquemment introduits sont des groupements alkyl, aryl ou des ligands amino, cyano, mercapto et chloropropylés.

La fonctionnalisation de silices par des groupements plus complexes, dont les précurseurs silylés ne sont pas commercialement disponibles, elle est réalisable en deux étapes par post-modification des silices aminées ou chlorées. Les fonctions $-NH_2$ et $-Cl$ jouent le rôle d'agent de couplage d'autres molécules [59].

Lors de la réaction de greffage, il est nécessaire de s'affranchir de la présence d'eau. En effet, celle-ci peut engendrer la polymérisation anarchique de l'organosilane, c'est à dire son auto-condensation. Celle-ci conduit à des greffages non reproductibles, mais aussi à des phénomènes de bouchage de pores du matériau.

La modification de la silice par greffage implique les étapes suivantes:

- Un prétraitement thermique de la silice à fonctionnaliser afin d'éliminer l'eau physiosorbée à la surface du matériau. Il est dans notre cas réalisé par mise à l'étuve de la silice entre 100 et 130°C pendant douze heures.
- La mise en solution sous agitation de la silice et de l'organosilane, dans un solvant organique anhydre, tel que le toluène.
- Un traitement thermique qui permet d'éliminer les traces résiduelles du solvant et de finaliser le processus de greffage.

Dans notre travail, nous avons préparé une série d'amines par greffage sur les matériaux mésoporeux de type SBA-15 basés sur une procédure post synthèse. C'est pourquoi l'étude bibliographique présentée dans le paragraphe précédent s'est concentrée sur la fonctionnalisation de ce type de matériaux.

PARTIE II

**RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA
REACTION DE CONDENSATION DE
KNOEVENAGEL**

Introduction

La réaction de Knoevenagel est la méthode la plus utilisée pour la synthèse des doubles liaisons C=C, en chimie organique [60]. Ces condensations se produisent entre les aldéhydes et les cétones réagissant avec les composés de méthylène qui deviennent actifs en présence d'une base faible et permettent ainsi d'obtenir des composés α, β -insaturés de dicarboxyle accompagnés de formation de molécules d'eau. Emil Knoevenagel a rapporté en 1894, la condensation catalysée par diéthylamine du malonate diéthylique avec du formaldéhyde dans lesquelles il a isolé le tétra-éthyle propane-1,1,3,3- tétra-carboxylate [61]. Deux ans après, il a réalisé la réaction de l'aldéhyde benzoïque avec l'acétoacétate éthylique en utilisant la pipéridine comme catalyseur. Il obtient alors de l'acétoacétate éthylique de benzylidène comme produit final avec des rendements intéressants comme le montre la figure 1 [62].

Dans le cadre de cette thèse, nous rapportons l'évaluation des performances catalytiques des catalyseurs basiques hétérogènes tels que les hydrotalcites Mg-Al et les silices mésoporeuses SBA15 favorisant la synthèse des coumarines et les dihydropyridines avec la réaction de Knoevenagel à partir de la condensation du benzaldéhyde et l'acétoacetate d'éthyle.

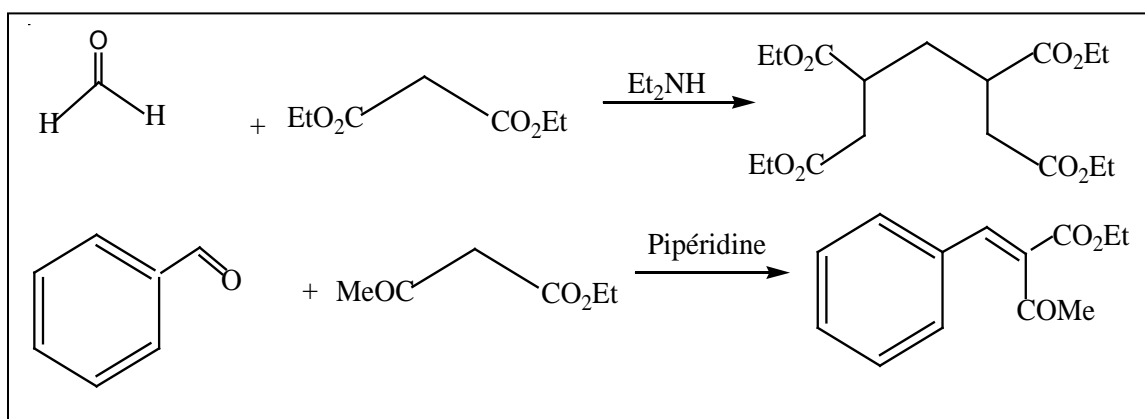


Figure 1: Exemples de la réaction de Knoevenagel.

Après la première description de la réaction de Knoevenagel, des changements ont été introduits, en utilisant la pyridine comme solvant et la pipéridine comme catalyseur, ceci est nommé le Doebner Modification [63]. La réaction d'Henry est une autre variante de la condensation de Knoevenagel qui utilise des composés à méthylène actif.

Le mécanisme général de la réaction de Knoevenagel illustré sur la figure 2 montre la déprotonation de la dérivée de malonate (2) par la pipéridine (1) suivi de l'attaque par le carbanion qui forme les composés (4) et (5) ainsi qu'une réaction d'aldolisation menant au produit (6). Après l'étape de transfert de protons entre la base protonée (3) et le composé (6), le composé intermédiaire (7) se forme, qui déprotoné mène au composé (8), ensuite au produit d'élimination (9) dans la dernière étape.

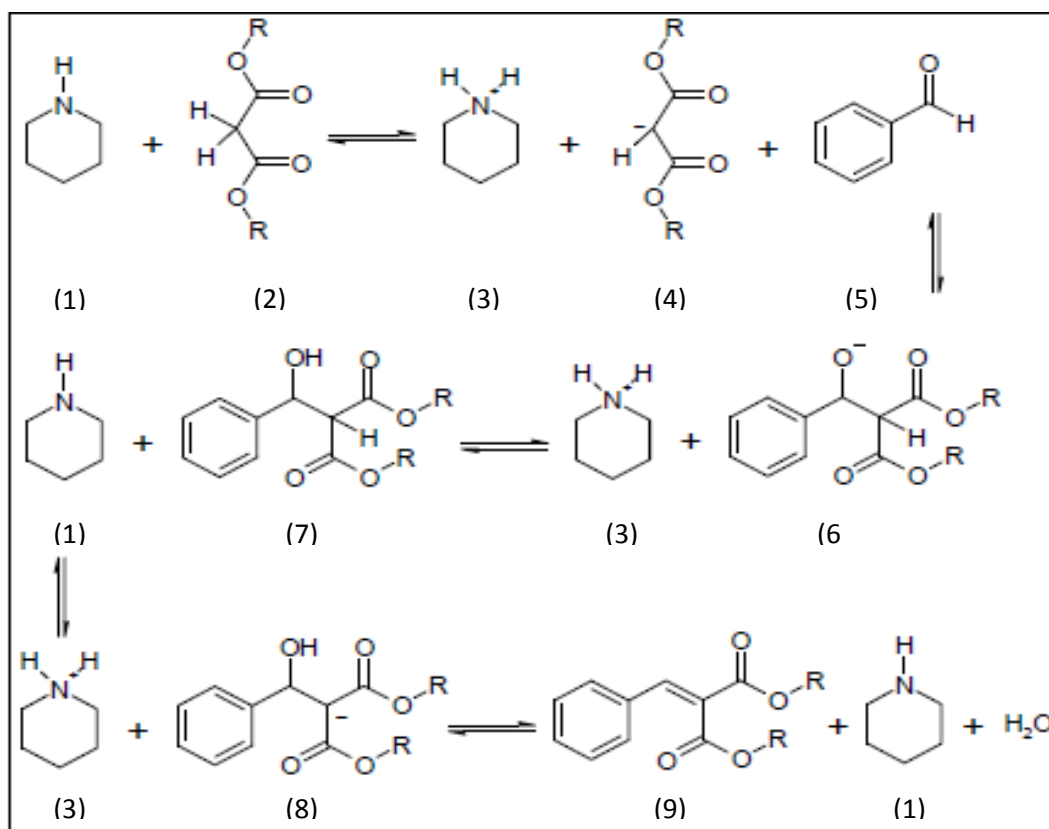


Figure 2: Schéma du mécanisme général de la réaction de Knoevenagel [61].

I. Réactions de Knoevenagel avec solvant

Dans des travaux antérieurs, la réaction de Knoevenagel a été étudiée en appliquant des conditions opératoires ne respectant pas la chimie verte, tels que l'utilisation de solvants organiques polluants, des températures de chauffage très élevées et un temps de réaction lent, approximativement vingt quatre heures [64]. Michel Guerro et al, ont utilisé la réaction de Knoevenagel, correspondant à la condensation entre le l'acétophénone (1) et cyanoacétate d'éthyle (2) qui conduit à la formation du dihydropyridone (3) avec l'éthanol saturé en ammoniac comme solvant, le temps de réaction était de 8 heures. La réaction a été moins efficace et son rendement était de 29 % (figure 3) [64].

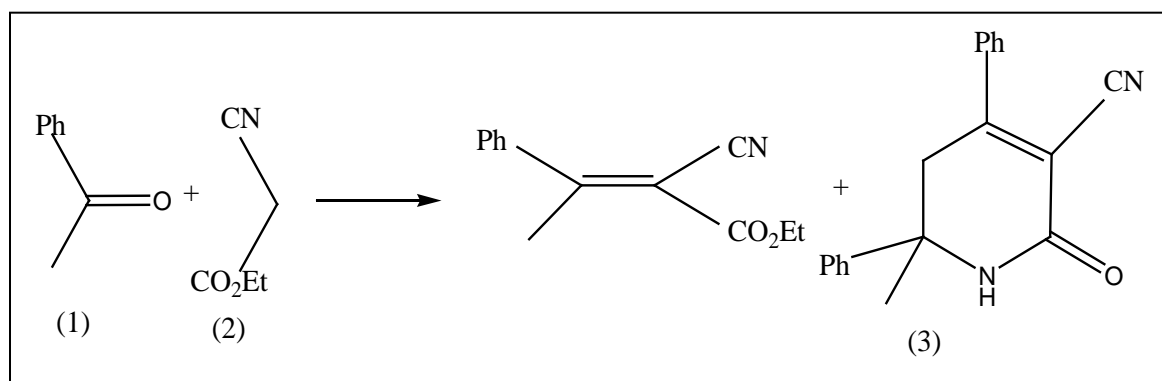


Figure 3: Schéma réactionnel de la réaction de Knoevenagel, condensation entre le cyanoacétate d'éthyle et l'acétophénone.

II. La chimie verte et de nouvelles approches synthétiques

Introduction

Tout au long des dernières décennies, les adeptes de la chimie organique classique n'ont cessé d'insister sur la nécessité d'une nouvelle approche de synthèse qui serait respectueuse de l'environnement [65, 66]. L'apparition du concept de chimie verte et de ces douze principes, en 1991 par Anastas a initié plusieurs axes de recherches dans le domaine de l'industrie chimique tournés vers la synthèse de molécules vertes et le développement de techniques de haute performance permettant d'éviter l'utilisation de produits dangereux pour l'environnement [67]. L'utilisation des produits chimiques non dangereux ne suffit pas pour faire de la chimie verte. Un travail assidu doit être réalisé pour améliorer les procédés industriels utilisés depuis des décennies, en prenant en compte les conditions opératoires.

1. Réactions de Knoevenagel sans solvant

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

Les réactions organiques sans solvants utilisées dans les synthèses sont plus simples et consomment moins d'énergie, ce qui réduit ou élimine les déchets des solvants, les dangers et la toxicité [68].

Une méthode de synthèse organique sans solvant utilise une pression élevée, comme indiqué sur la figure 4 [69]. La réaction catalysée entre pipéridine-2-butanone et cyanoacétate d'éthyle a été réalisée suivant deux procédés dans lesquels la formation des produits E (1) / Z (2) est observée [69].

Il a été observé aussi que lorsque la pression a été augmentée de 0,10 à 300 MPa, le rendement est passé de 28,1 à 99,0 % sans qu'il y ait des modifications dans le rapport E (1) / Z (2), produits de Knoevenagel de la réaction [69].

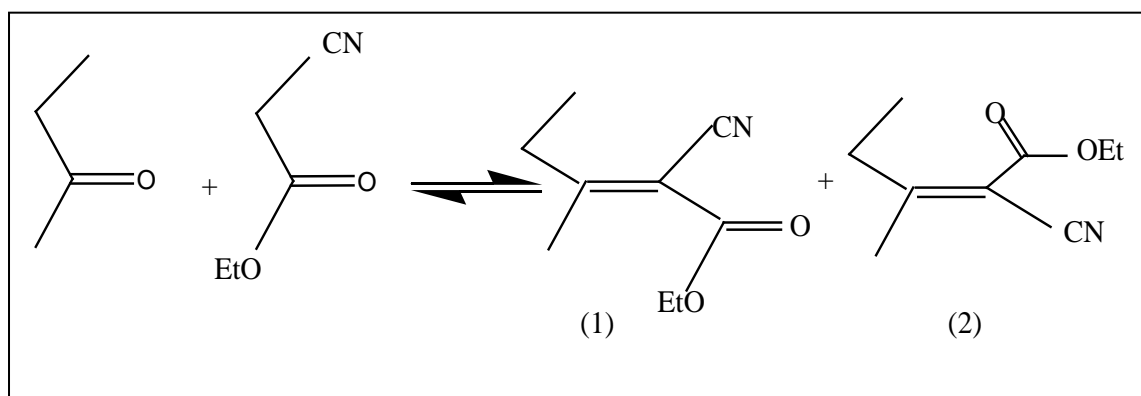


Figure 4: Exemples de réactions de Knoevenagel à haute pression.

2. Aspect catalytique de la réaction de Knoevenagel utilisée en biotechnologie

Historiquement, les micro-organismes ont été d'une grande importance sociale et économique [70]. Dans l'industrie pharmaceutique, les entreprises utilisent la biotechnologie pour développer 901 médicaments et vaccins ciblant plus de 100 maladies.

En 2010, 26 nouveaux traitements ont été approuvés et cinq de ces traitements sont basés sur la biotechnologie [71].

En se basant sur une approche biotechnologique, la coumarine (3) a été produite avec un rendement de 58,0 %.

La réaction entre l'hydroxybenzaldéhyde (1) et l'ester malonique (2) est catalysée par la protéase alcaline de *Bacillus licheniformis* (BLAP) dans le solvant DMSO: H₂O (9:1) à une température de 55°C (figure 5) [72].

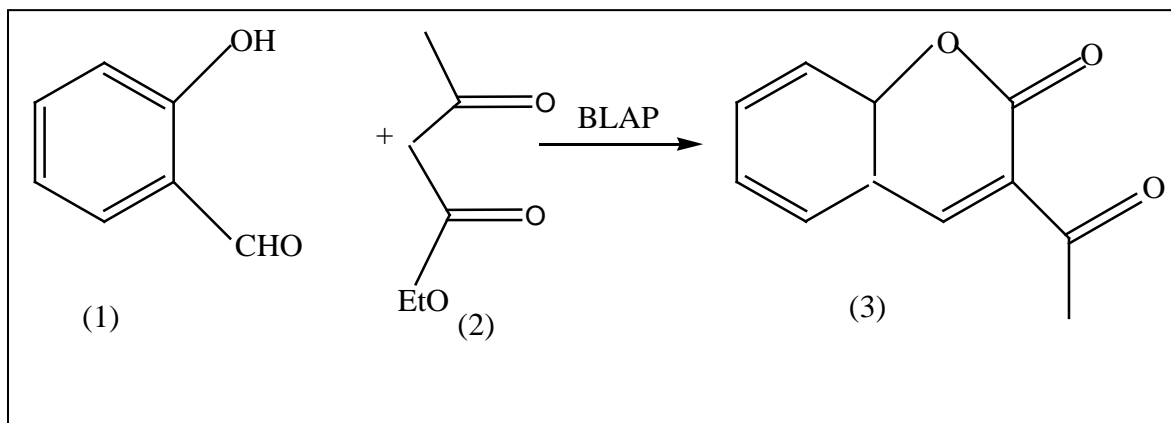


Figure 5: Schéma de synthèse de la coumarine en utilisant le BLAP.

3. Mécanisme de la condensation de Knoevenagel

La condensation de Knoevenagel est un type de réaction d'aldolisation et le mécanisme exact dépend du catalyseur utilisé [73]. Deux mécanismes sont rapportés dans la littérature:

a) Le premier est le mécanisme de Hann-Lapworth, (figure 6) proposé en 1904, il concerne l'utilisation des amines tertiaires comme catalyseurs, ce qui conduit à la formation d'un intermédiaire de β -hydroxydicarbonyl [74].

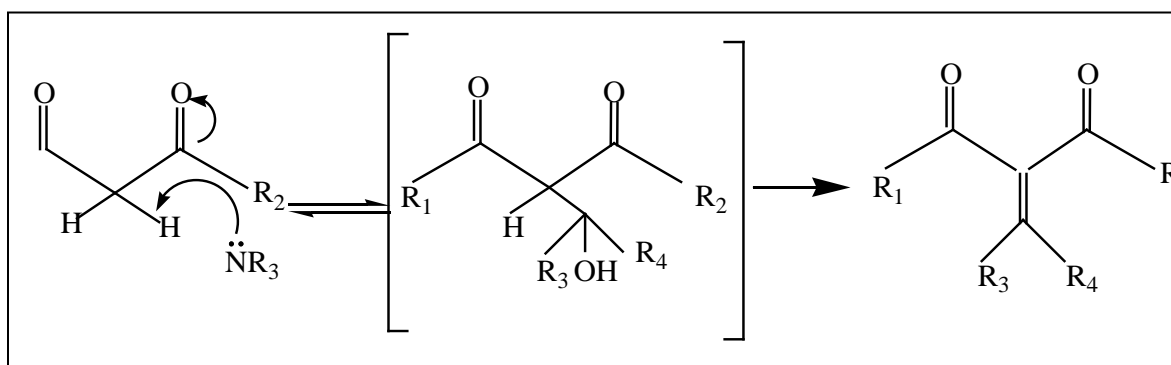


Figure 6: Schéma du mécanisme général de la condensation de Knoevenagel (en présence d'amines tertiaires).

b) Le deuxième mécanisme emploie des amines primaires ou secondaires comme catalyseurs. L'aldéhyde et l'amine se condensent pour former le sel d'iminium qui réagit avec l'énolate (figure 7). En conclusion, une élimination provoque le dicarbonyle insaturé désiré ou les composés intermédiaires [75].

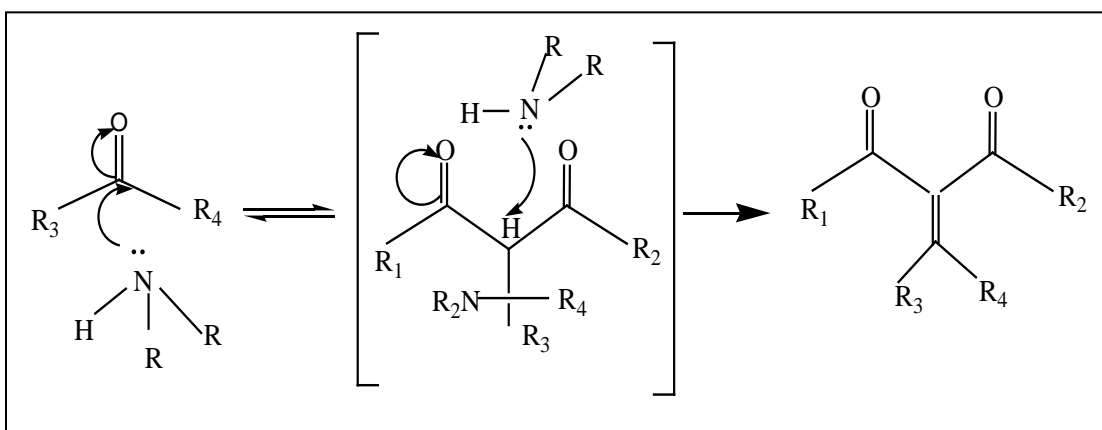


Figure 7: Schéma du mécanisme général de la condensation de Knoevenagel (en présence d'amines secondaires).

Cette réaction est très utile du point de vue de son importance, en raison de la production des acides, des esters, et des nitriles insaturés dans la synthèse de composés hétérocycliques et dans la préparation des noyaux aromatiques synthétiques. Les produits finaux issus de la réaction de condensation qui possèdent une double liaison α, β -insaturée peuvent être utilisés dans des additions de Michael ou cycloaddition de Diels-Alder.

La condensation de Knoevenagel permet l'obtention des composés contenant une double liaison C=C. Celle-ci pourrait être obtenue aussi par la simple réaction d'un aldéhyde ou cétones avec un composé de méthylène actif contenant deux groupes attracteurs d'électrons dans l'acide acétique en présence d'un catalyseur à caractère basique.

Les deux derniers mécanismes constituent l'essentiel de notre étude dans le présent travail.

4. Coumarine

Introduction

Historiquement le nom de coumarine vient de « cumaru » qui est le nom dans une langue amazonienne, de l'arbre de tonka dont les fèves contiennent 1 à 3 % de coumarine.

Les coumarines ont été isolées pour la première fois en 1820. Elles sont présentes dans plusieurs plantes (figure 8) comme le foin d'odeur, la fève tonka, l'herbe vanille, la cassia cannelle, le mélilot, la sauge sclarée et lavande, on les trouve aussi dans le miel, le thé vert, etc. [76].

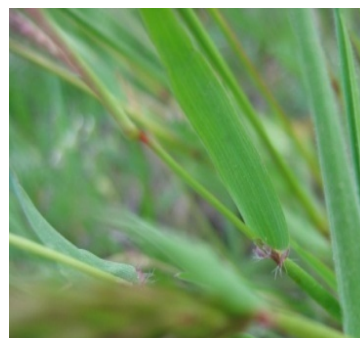
Les coumarines sont des substances naturelles et synthétiques connues depuis longtemps. Elles ont un grand intérêt en raison de leurs applications potentielles biologiques [76]. Il s'agit de composés à neuf atomes de carbone possédant le noyau benzo (2 H)-1 pyrannone 2. Ce composé dériverait de la cyclisation de l'acide cis cinnamique oxygéné en C-2 [77].



Foin d'odeur



Fève tonka



Herbe vanille



Aspérule odorante



Cassia cannelle

Figure 8: Exemples de composés coumariniques.

La première coumarine (figure 9) a été isolée à partir des graines de l'arbre de Coumarone Odorata Aube [78] et tire son nom de la famille de ces composés avec des structures plus au moins complexes.

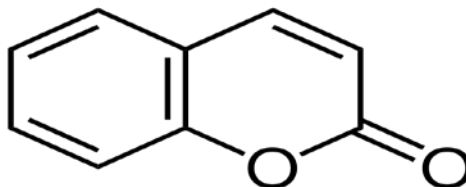


Figure 9: Coumarine de type 2H-chromen-2-one.

a. Propriétés physico-chimiques des coumarines

Les coumarines libres sont solubles dans les alcools et dans les solvants organiques tels que l'éther ou les solvants chlorés avec lesquels on peut les extraire. Les formes hétérosidiques sont plus ou moins solubles dans l'eau. Les coumarines ont un spectre UV caractéristique, fortement influencé par la nature et la position des substituants, profondément modifié en milieu alcalin (KOH, NaOCH₃) [79].

b. L'activité biologique des coumarines

En raison de leur grande diversité structurale, ces molécules possèdent beaucoup de propriétés pharmacologiques associées, y compris: antimicrobiennes, anti-inflammatoires antispasmodiques, antiviraux, antioxydants, ou inhibiteur enzymatique [80-82]. Il ya aussi des dérivés tricycliques ou tétra cycliques qui se comportent comme des coumarines. La carbocromène et la warfarine sont les deux actuellement utilisées dans la pharmacologie, des exemples connus de la famille des coumarines ont une activité cardiovasculaire, en raison de son action inhibitrice et vasodilatatrice [83].

c. Descriptif général des méthodes de synthèse des coumarines

Nous commençons cette partie par un bref survol de quelques méthodes couramment utilisées pour synthétiser des composés renfermant le noyau coumarinique, à savoir les réactions de Perkin, de Pechmann et de Knoevenagel.

➤ La réaction de Perkin

La réaction de Perkin (figure 10) correspond à une condensation aldolique de l'anhydride acétique avec le salicylaldéhyde (1) en présence d'un sel alcalin de l'acide acétique [84].

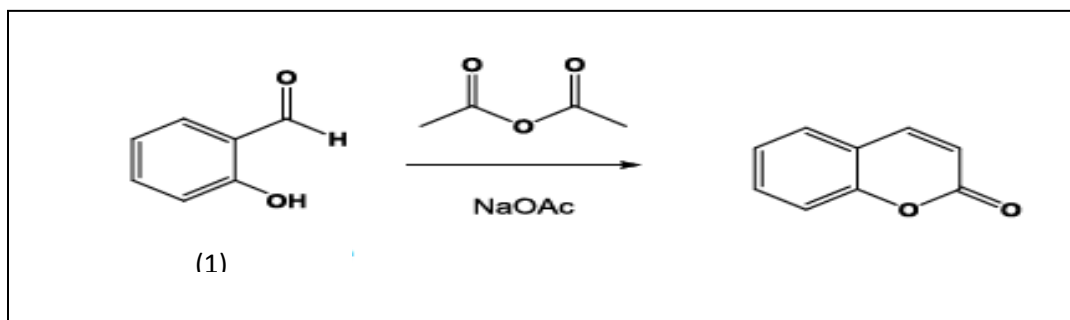


Figure 10: Schéma réactionnel de la réaction de Perkin.

➤ La réaction de Pechmann

La réaction de Pechmann (figure 11) consiste en une condensation d'un phénol (1) avec un cétoester (2) en milieu acide. Le mécanisme réactionnel implique une transestérification suivie d'une cyclisation en présence d' AlCl_3 (Friedel-Crafts) et d'une déshydratation [85].

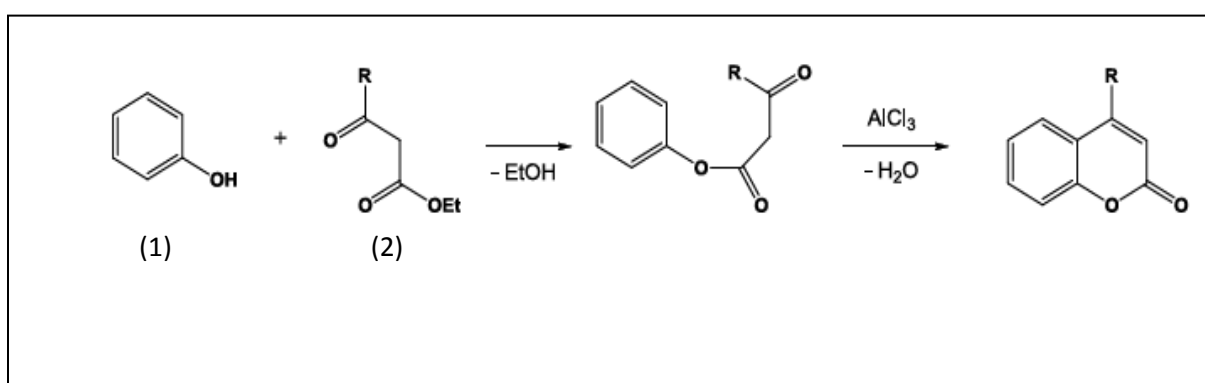


Figure 11: Schéma réactionnel de la réaction de Pechmann.

➤ La réaction de Knoevenagel

La condensation de Knoevenagel est une réaction apparentée à la condensation aldolique, faisant intervenir un aldéhyde (1) et un composé à méthylène actif, comme par exemple l'acide malonique (2) ou un ester de l'acide malonique, avec une base faible comme catalyseur [86]. Cette réaction conduit à la formation de produits insaturés (3) par déshydratation intra moléculaire. Avec l'acide malonique comme réactif à méthylène actif, le bilan de la réaction se présente comme suit (figure 12).

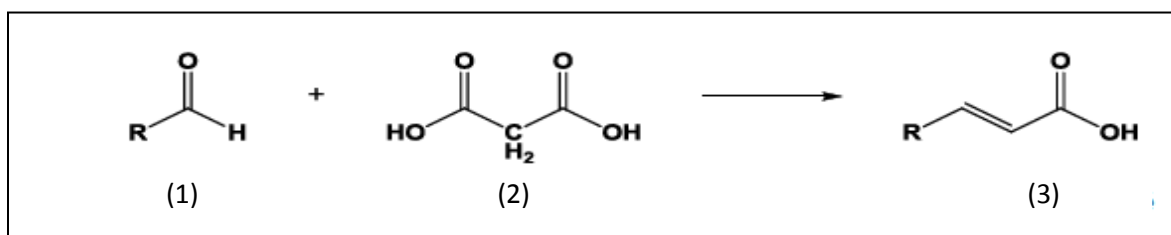


Figure 12: Schéma réactionnel de la condensation de Knoevenagel.

De nombreuses variantes de la réaction de Knoevenagel sont utilisées et décrites, notamment en ce qui concerne la nature du réactif à méthylène actif. Ceux-ci peuvent être représentés par $Z-CH_2-Z$, $Z-CHR-Z$ ou $Z-CHR_1R_2$, où Z constitue un groupement électro-attracteur suffisamment puissant pour permettre une éventuelle déprotonation du méthylène. L'acide malonique et ses esters sont les plus fréquemment utilisés, mais la réaction peut s'effectuer également avec d'autres réactifs tels que le malononitrile, l'acide de Meldrum, l'acétoacétate d'éthyle (figure 13) [87-89]. Cette réaction est souvent catalysée en présence d'amine ou de l'ammoniaque. L'utilisation conjointe d'une amine et d'un acide carboxylique en tant que catalyseur est aussi fréquente.

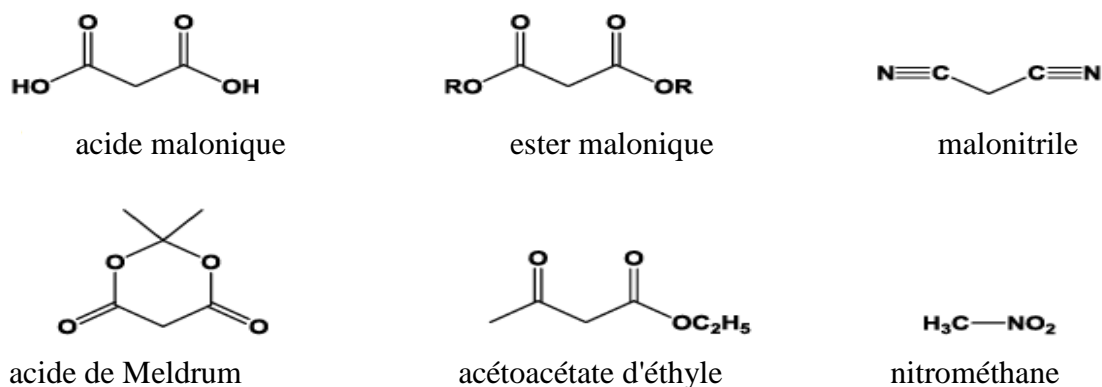


Figure 13: Dérivés possédant méthylène actif.

Cependant, le mécanisme réactionnel de la condensation de Knoevenagel a fait l'objet de certaines controverses par le passé. Effectivement, pendant de nombreuses années, on pensait que la pipéridine servait uniquement à la déprotonation du méthylène actif, qui à son tour effectuait une attaque nucléophile sur la fonction carbonyle de l'aldéhyde. Mais des doutes se sont installés quant à la réactivité de l'aldéhyde et la capacité de la pipéridine à déprotoner le méthylène d'un malonate [90]. On favorise à l'heure actuelle un mécanisme selon lequel il se forme un ion iminium par réaction entre l'aldéhyde et la pipéridine.

La réactivité de l'iminium envers le malonate est en effet largement supérieure à celle de l'aldéhyde. De même, le malonate n'est pas nécessairement déprotoné, mais se retrouve sous une forme « énol » par catalyse acide ou basique. Le mécanisme de la réaction de Knoevenagel se subdivise dès lors en plusieurs étapes (figure 14):

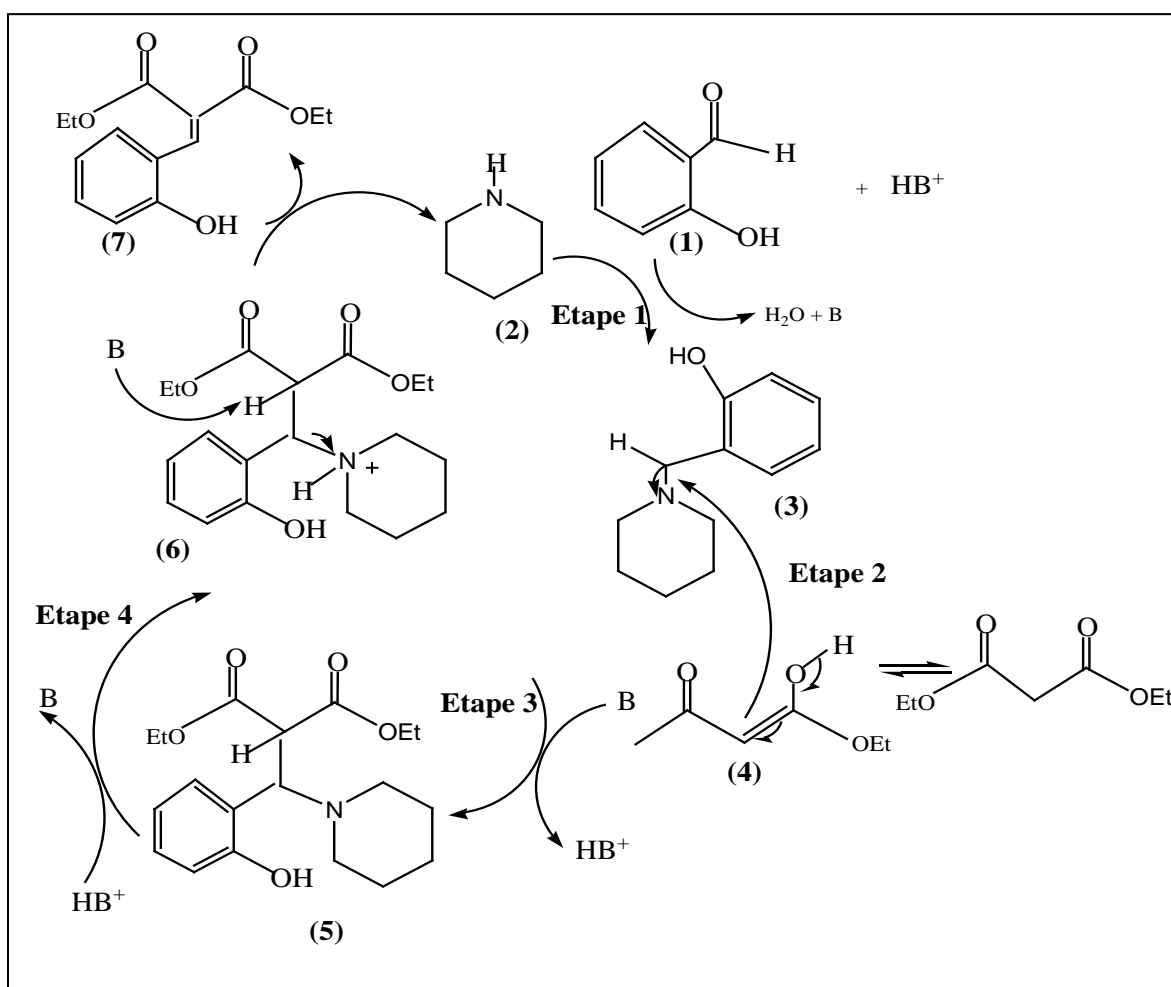


Figure 14: Schéma du mécanisme réactionnel de la condensation de Knoevenagel proposé par Crowell [90].

- **Etape 1:** Formation d'un ion iminium (3) par réaction entre 2-hydroxybenzaldéhyde (1) et la pipéridine (2) en présence d'un acide (HB^+) avec élimination d'une molécule d'eau,
- **Etape 2:** Enolisation du malonate de diéthyle par catalyse acide (HB^+) ou basique (B) pour former l'énol (4).
- **Etape 3:** Attaque nucléophile de l'énol (4) sur l'iminium (3) pour former l'intermédiaire (5).
- **Etape 4:** Protonation de l'azote pipéridinique sur l'intermédiaire (5), suivie d'une déprotonation de l'intermédiaire (6) menant à la formation de l'intermédiaire (7) et à la régénération de la pipéridine (2).

La condensation de Knoevenagel est en principe terminée avec l'obtention de l'intermédiaire (7). Cependant, dans l'exemple que nous avons choisi, une étape supplémentaire s'ajoute. Il s'agit d'une trans-estérification intramoléculaire se traduisant par une fermeture de cycle lactonisation, ce qui permettrait d'obtenir le noyau coumarinique (figure 15).

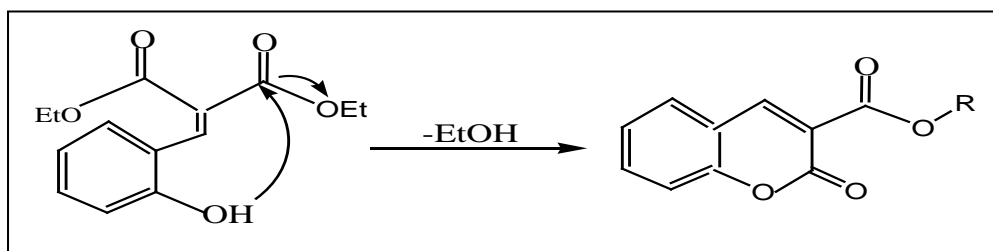


Figure 15: Schéma de la réaction de lactonisation.

La condensation de Knoevenagel entre le 2-hydroxybenzaldéhyde et un ester de l'acide malonique est largement utilisée pour la synthèse des esters de l'acide coumarine-3-carboxylique (figure 16) [91].

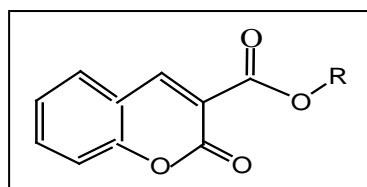


Figure 16: Esters de l'acide coumarine-3-carboxylique.

En ce qui nous concerne, les voies de synthèse mettant en œuvre la condensation de Knoevenagel ont été majoritairement utilisées.

5. La réaction de Hantzsch

Introduction

La synthèse de la 1,4-dihydropyridine (DHP) a été rapportée pour la première fois par Arthur Hantzsch en 1882 où il décrit la préparation de 1,4-dihydro-2,6-diméthylpyridine-3,5-dicarboxylate de diéthyle (3) [92].

Cette réaction implique une cyclocondensation d'un aldéhyde (1), avec l'acétoacétate d'éthyle (2) en présence de l'ammoniac et l'éthanol. Ces composés sont portés au reflux pendant plusieurs heures. La réaction est illustrée par la figure 17.

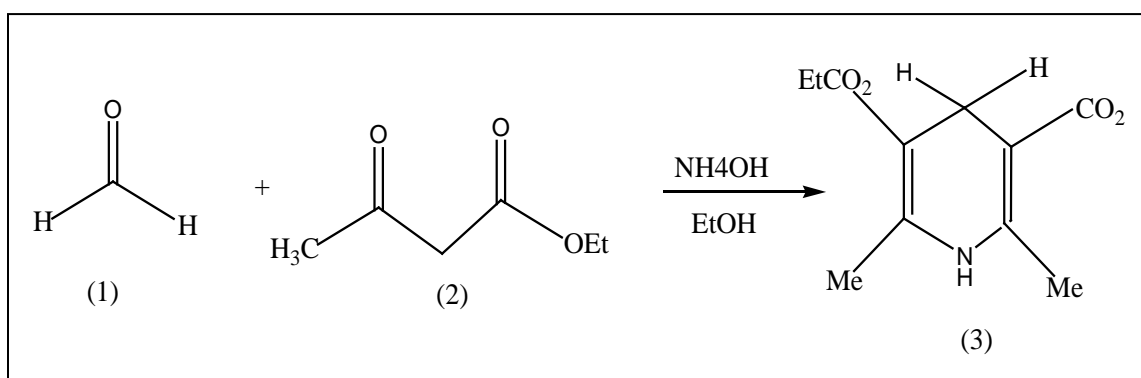


Figure 17: Exemple de la réaction de Hantzsch.

La synthèse de Hantzsch a connu un développement considérable, élargissant ainsi le domaine d'application à la synthèse de molécules relativement complexes.

a. Eude et analyse de la réaction de Hantzsch

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. Les principaux accès à ces dérivés sont illustrés par la figure 18.

- **Méthode A:** Une énamine secondaire réagit avec un composé à méthylène activé conduit aux dérivés de 1,4-dihydropyridine.
- **Méthode B:** Le 3-aminocrotonate est une amine primaire, qui peut remplacer l'acétate d'éthyle et l'ammoniac.

- **Méthode C:** Une énamine combinée avec un composé à méthylène activé, peut être utilisée pour la préparation de 1,4-dihydropyridine.
- **Méthode D:** La condensation de Hantzsch est de type Knoevenagel entre l'aldéhyde et l'acétoacétate d'alkyle pour donner la cétone α,β -insaturée, qui réagit avec une énamine et conduit aux dérivés 1,4-dihydropyridiniques.
- **Méthode E:** Plusieurs composés à méthylène actif réagissent avec les aldéhydes pour produire la 1,5-dicétone, qui par condensation avec l'ammoniac donne la 1,4-DHP.
- **Méthode F:** L'utilisation des dérivés acétyléniques avec les aldéhydes et l'ammoniac (ou amine primaire) est une autre voie de synthèse des 1,4-dihydropyridine-2,6-insaturées.

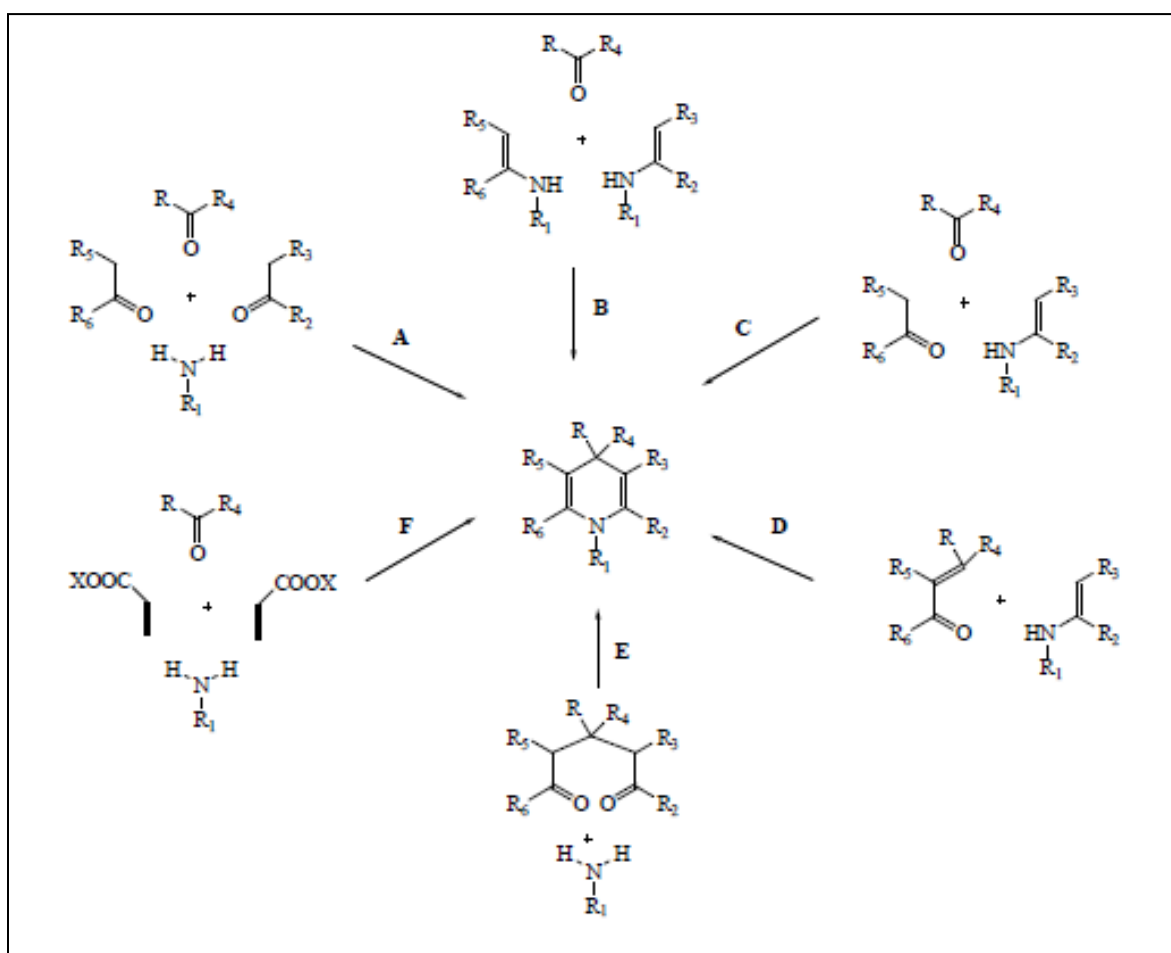


Figure 18: Différentes réactions de Hantzsch.

Synthétiquement, la réaction de Knoevenagel est très utile et constitue une étape primordiale dans la synthèse de Hantzsch pyridine et dans la réaction de Gewald [93] (figure 19).

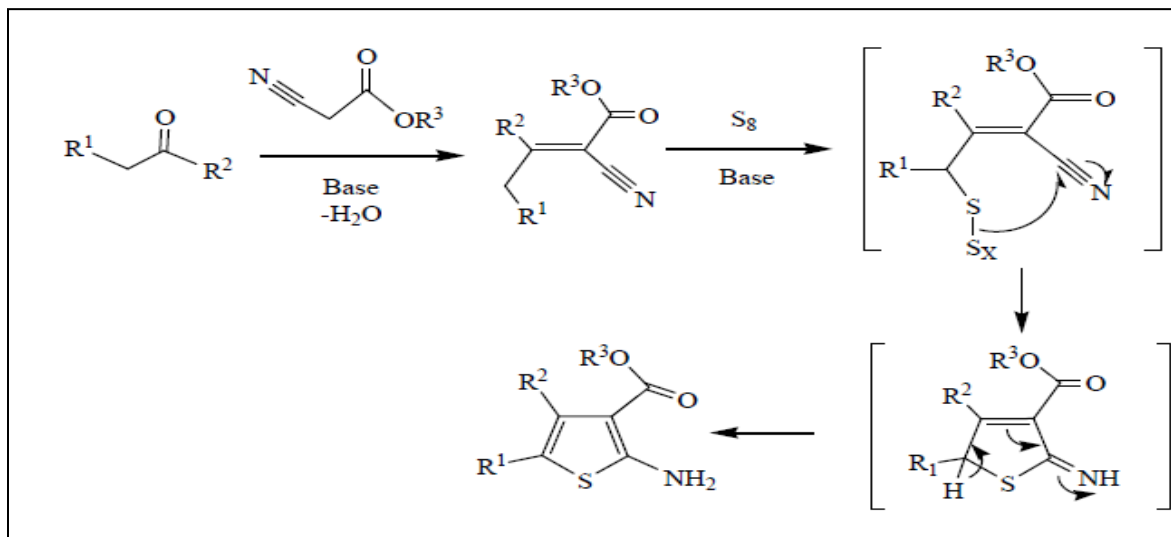


Figure 19: Schéma du mécanisme de la réaction de Gewald.

b. Réaction de Hantzsch et aspects catalytiques

L. Nagarapu et al. ont étudié pour la première fois l'utilisation de nouveaux matériaux mésoporeux, essentiellement les MCM-41 et les SBA-15 pour la synthèse des dérivés de la polyhydroquinoléine (1) [94]. La condensation de type de Hantzsch est réalisée en une seule étape sans l'emploi de solvant à 90°C, selon la figure 20.

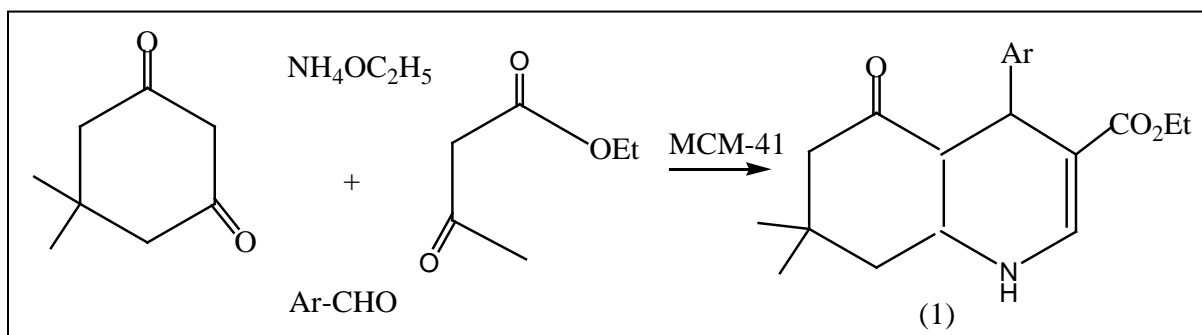


Figure 20: Réaction de Hantzsch catalysée par MCM-41.

les hydrotalcites solides, pour leur nature basique, ont été utilisés pour la première fois dans la synthèse des dihydropyridines (1) [95].

Ces matériaux se sont ainsi révélés très efficaces dans les réactions de condensation avec un rendement élevé. Il a été ainsi démontré que les hydrotalcites $MgAl_2$ -HT présentent des performances catalytiques très intéressantes, utilisés avec l'acétate d'ammonium ($NH_4OC_2H_5$) comme source d'ammoniaque dissous dans l'acétonitrile à température ambiante (figure 21).

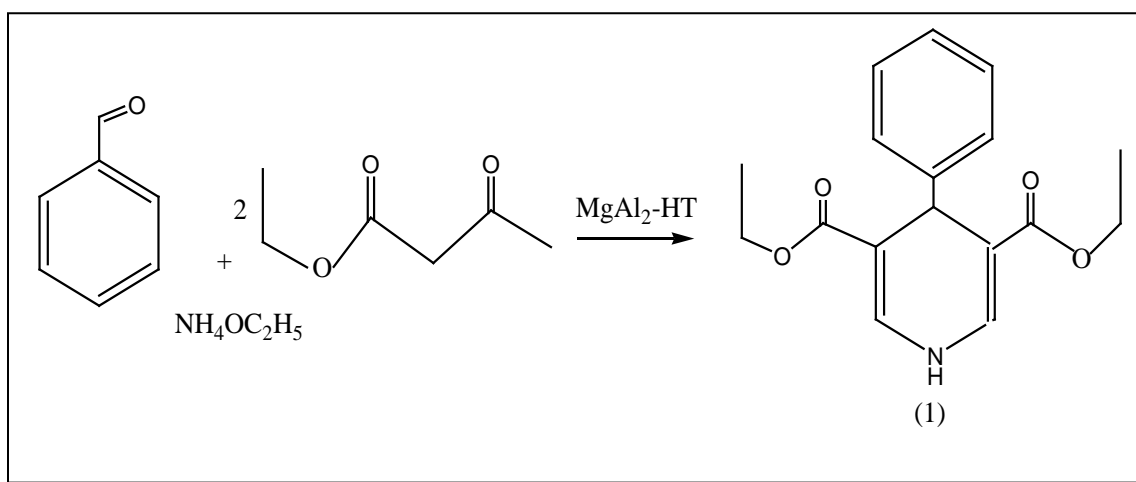


Figure 21: Réaction de Hantzsch catalysée par Mg-Al-HT.

6. Les dérivés dihydropyridines

Introduction

La dihydropyridine (DHP) est un motif structural appartenant aux hétérocycles à six chaînons dont l'atome d'azote occupe l'un de ses sommets. C'est une substance synthétique qui a trouvé des applications dans divers domaines notamment en biologie et en médecine.

Après la synthèse de A. Hantzsch, les études pharmacologiques ont montré que la dihydropyridine et ses dérivés possèdent le pouvoir de contrôler l'influx du calcium aux cellules, ce qui a mené à les utiliser dans le traitement de l'hypertension artérielle et les angines de poitrine [96, 97]. Récemment, d'autres activités pharmacologiques des dihydropyridines (DHP) ont été prouvées, et sont utilisées comme des agents anti-amnésiques, anti-convulsants, antidiabétiques, anti-inflammatoires, ..., etc [98].

En plus de leur importance biologique, ils sont considérés comme des partenaires clés en synthèse organique, on les retrouve aussi comme intermédiaires dans plusieurs réactions d'oxydation, de réduction, condensation et d'alkylation [99].....etc.

a. Propriétés chimiques et réactivité des 1,4-dihydropyridines

Les premières 1,4-dihydropyridines (ou esters de Hantzsch) (figure 22) ont été synthétisées en 1882 par l'allemand Arthur Rudolf Hantzsch. Elles ont été introduites en thérapie une centaine d'années plus tard par la firme pharmaceutique Bayer [100].

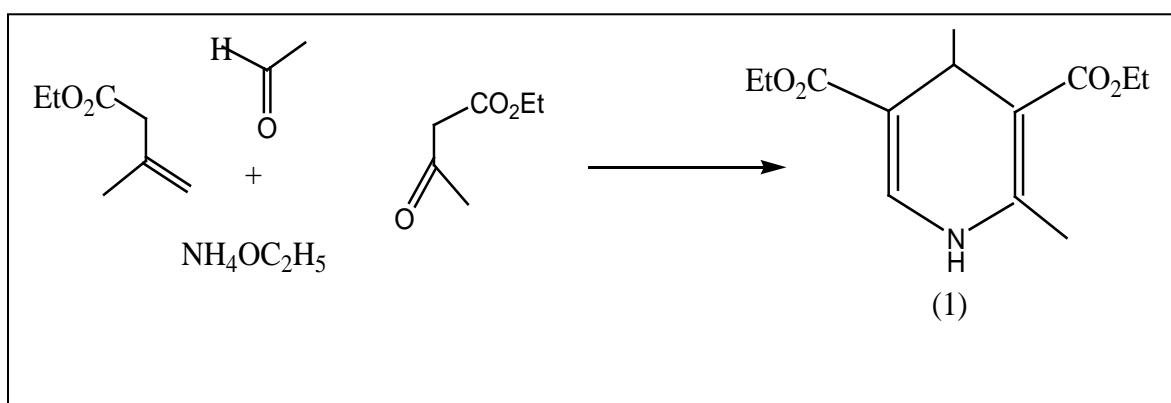


Figure 22: Schéma de synthèse de la première 1,4-dihydropyridine de Hantzsch.

Hantzsch a préparé la première 1,4-dihydropyridine (1) par chauffage au reflux dans l'éthanol de deux moles de β -cétoesters en présence d'une mole d'acétaldéhyde et d'ammoniaque.

A l'heure actuelle de nouvelles méthodologies de synthèse de 1,4-dihydropyridines sont apparues et continuent de susciter un certain engouement auprès des chimistes organiciens, comme l'atteste le nombre de publications correspondantes parues au cours de ces dix dernières années [101]. Parmi ces méthodes, on peut citer la réduction de pyridines ou de sels de pyridinium par les métaux des dérivés de lithium [101, 102]. Ces différentes voies de synthèse ainsi que les propriétés pharmacologiques des 1,4-dihydropyridines ont fait l'objet de plusieurs revues, dont la plus récente a été publiée en 2002 par Rodolfo Lavilla [103, 104].

b. Intérêt Biologique des dihydropyridines

Les dérivés du noyau 1,4-dihydropyridine méritent une attention spéciale, non seulement pour leurs propriétés chimiques, mais particulièrement pour leur importance pharmacologique croissante.

La Diludine, le Foridone, le Cérébrocrast et la Glutapirone sont des substances représentatives (figure 23) de l'utilisation des dérivés du 1,4-dihydro-2,6-diméthylpyridine-3,5-dicarboxylate de diéthyle dans le domaine médical [105].

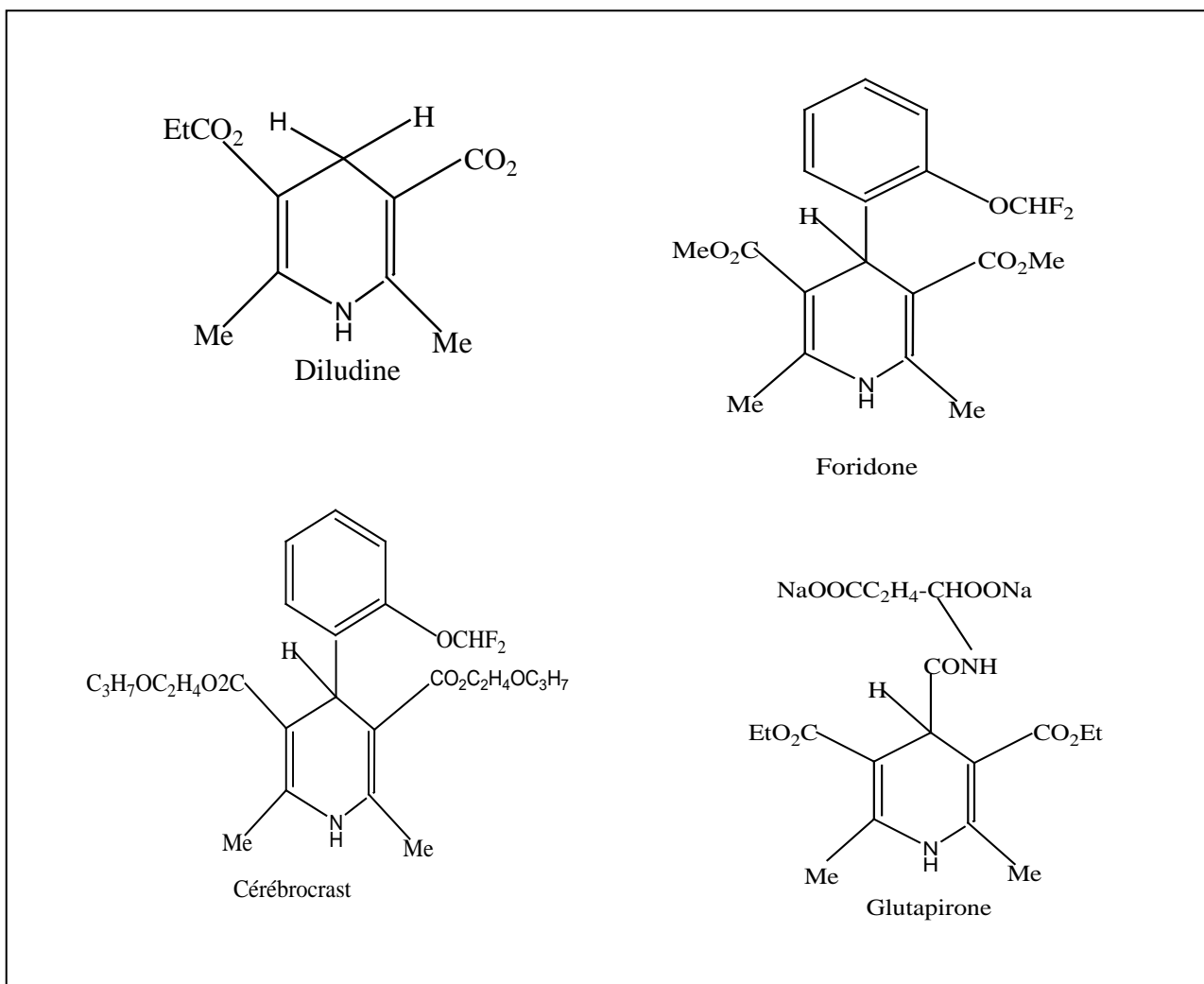


Figure 23: Les dérivés des dihydropyridines.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1]. T. Yanasigawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63 (1990) 988.
- [2]. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska. Pure Appl. Chem., 57 (1985) 603.
- [3]. J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Sheppard. Chem. Mater, 6 (1994) 2317.
- [4]. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck. Nature, 359 (1992) 710.
- [5]. J. Weitkamp, M. Hunger, U. Rymas. Micropor. Mesopor. Mater, 48 (2001) 255.
- [6]. H. Hattori. Chem Rev., 95 (1995) 577.
- [7]. D. Barthomeuf. Catal Rev., 38 (1996) 521.
- [8]. J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M.S. Wong. Angew, Chem. Int. Ed, 38 (1999) 56.
- [9]. A Taguchi, F Schuth. Micropor. Mesopor. Mater., 77 (2005) 953.
- [10]. E. Manasse, Atti. Soc. Toscana. Sc. Nat. Proc. Verb., 24 (1915) 92.
- [11]. Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky. Chem. Mater., 6 (1994) 1176.
- [12]. T. Yanasigawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63 (1990) 988.
- [13]. C.H. Huang, W. Klinthong, C.S. Tan. J. of Supercritical Fluids, 77 (2013) 117.
- [14]. A. Vaccari. Chem. Ind., 74 (1992) 174.
- [15]. A. Corma, R. M. Martín-Aranda. Appl. Catal. A, 105 (1993) 271.
- [16]. Li. Z. "Novel solid base catalysts for Michael addition". Tesis Doctoral, Universidad Humboldt, Berlín (2005).
- [17]. J.H. Thomassin, J.C. Touray. Bull, Miner. 105 (1982) 312.
- [18]. E. Manasse. "The International Catalogue of Scientific Literature". 92 (1915) 24.
- [19]. G. Aminoff, B. Broome, Kungl. Sven. Vetensk. Handl, 9,3,5 (1930) 23.
- [20]. C. Frondel. Amer. Miner, 26 (1941) 295.
- [21]. W. Feitknecht, Hel. Chim. Acta, 25 (1942) 131.
- [22]. R. Allmann. Acta Cryst., B24 (1968) 972.
- [23]. H.F.W. Taylor. Miner. Mag., 37 (1969) 338.
- [24]. A. Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, M. L. Ocelli, H. E. Robson. Ed. Clays and Micropor. Solids, 2 (1992) 108.

- [25]. F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette. *Clays and Clay Miner*, 37 (1989) 396.
- [26]. R. Roto, G. Villemure. *J. elec. Anal. chem.*, 588 (2006) 140.
- [27]. A. Vaccari. *Catal. Today*. 41 (1998) 53.
- [28]. D. Wan, H.Liu, X. Zhao, J. Qu, S. Xiao, Y. Hou, J. *Colloid. Sci*, 332 (2009) 151.
- [29]. S. Carlino. *Solid State Ionics*, 98 (1997) 173.
- [30]. S. Miyata. *Clays and Clay Miner*, 23 (1975) 369.
- [31]. A. De Roy. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 311 (1998) 173.
- [32]. A. Mendiboure, R. Schöllhom. *Rev. Chim. Miner*, 23 (1986) 819.
- [33]. R.P. Bontchev, S. Liu, J.L. Krumhansl, J. Voigt, T.M. Nenoff. *Chem. Mater*, 15 (2003) 3669.
- [34]. V.J. Bulbule, V.H. Deshpande, S. Velu, A. Sudalia, S. Sivasankar, V.T. Sathe, *Tetra.*, 55 (1999) 9325.
- [35]. S.P. Newman, W. Jones. *J. Solid State Chem.*, 148 (1999) 26.
- [36]. A. Bakheti, M.S. Ouali. *Can. Water Qual. Res. J.*, 40 (2005) 177.
- [37]. B. Hepburn and B. Goldlust. *Brevet Wo Patent*, 2004-US 5170 (2004).
- [38]. Z. Ming Ni, G.X. Pan, L.G. Wang, W.H. Yu, C.P. Fang, D.Li. *J. Chem. Phys.* 19 (2006) 3.
- [39]. Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, J. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky. *Nature*, (1994) 317.
- [40]. Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky. *Chem. Mater*, 6 (1994) 1176.
- [41]. P. T. Tanev, T. J. Pinnavia, *Science*, 267 (1995) 865.
- [42]. S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavia, *Angew. Chem. Int. Ed*, 35 (1996) 1102.
- [43]. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science*, (1998) 548.
- [44]. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W.Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, J. *Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
- [45]. V. L. Zholobenko, A. Y. Khodakov, D. Durand, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 24 (2003) 147.
- [46]. J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M.S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38 (1999) 56.
- [47]. A. Stein, *Adv. Mater.*, 15 (2000) 763.
- [48]. E. Serra, E. Diez, I. Diaz, R.M. Blanco. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 132 (2010) 487.
- [49]. R. Mellaerts, C.A. Aerts, J. Van Humbeeck, P. Augustijns, G. Van den Mooter, J.A.

Martens. Chem. Commun, 13 (2007) 1375.

[50]. E. Van Bavel, V. Meynen, P. Cool, K. Lebeau, E.F. Vansant. Langmuir, 21 (2005) 2447.

[51]. H. Wan, L. Liu, C. Li, X. Xue, X. Liang, J. Colloid. Interface Sci., 337 (2009) 420.

[52]. A. Dinse, S. Khennache, B. Frank, C. Hess, R. Herbert, S. Wrabetz, R. Schlogl, R. Schomacker. J. Mol. Catal. A-Chem., 307 (2009) 43.

[53]. Y. Park, T. Kang, J. Lee, P. Kim, H. Kim, J. Yi. Catal. Today, 97 (2004) 195.

[54]. Q. Hu, J. Li, S. Qiao, Z. Hao, H. Tian, C. Ma, C. He, J. Hazard. Mater, 164 (2009) 1205.

[55]. C.Sanchez, F.Ribot. New J. Chem., 18 (1994) 1007.

[56].M.E.Mahmoud, S.S.Haggag, T.M.Abdel-Fattah. Polyhedron, 26 (2007) 3962.

[57]. P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra. Talanta, 62 (2004) 1005.

[58]. M.H.Lim, A. Stein. Chem. Mat., 11 (1999) 4090.

[59]. L.Mercier, T.J. Pinnavaia. Chem. Mat., 12 (2000) 188.

[60]. T.Laue , A. Plagens. Named Org. Chem., (2005) 470.

[61]. E. Knoevenagel, 27 (1894) 345.

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

[63]. B Smith. Adv. Org. Chem., (2001) 471.

[64]. M. Guerro, A. Robert, G. Michelot, N. Valenti. C. R. Chimie, 5 (2002) 171.

[65]. O. Doebner, "Formation of substituted cinch", 33 (1900) 2140.

[66]. R. A. Sheldon, Green Chem., 9 (2007). 1273.

[67]. P. T Anastas, , J.C Warner. Green Chem: Theory and Practice, Oxford University Press., (2000) 19.

[68]. K. Tanaka. Solvente-free Org. Synth., (2003) 527.

[69]. G. Jenner. Lett., 42 (2001) 243.

[70]. A. Liese, K. Seelbach, C. Wandrey. Industrial Biotransformations, 3 (2006) 527.

[71]. J. J. Castellani. Medicines in development Biotechnology, (2011).

[72]. B. Alberts, A. Johanson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, P. Walter. Molecular Biology of The Cell, Garland Science, 10 (2002) 8153.

[73]. Z. Xiongfu, E. Sau. Man. Lai, R. M.Aranda, K. Yeung. Appl. Catal. A: General, 261 (2004) 109.

[74]. K. C. Majumdar, A. Taher, K. Ray. Tetra Lett., 50 (2009) 3889.

[75]. S. Kinastowski.; W. Mroczyk. Pol. J. Chem., 58 (1984) 179.

- [76]. L. Santana, E. Uriarte; Gonzalez-Diaz, H.;Zagotto, G. Soto-Otero, R. Mendez Alvarez, E. J. Med. Chem., 49 (2006) 1118.
- [77]. F. Borges, F. Roleira, N. Milhazes, L. Santana, Uriarte, E. Curr. Med. Chem., 12 (2005) 887.
- [78]. T. O. Soine. J. Pharm. Sci. 53 (1964) 231.
- [79]. A. V Kalinin, V. Snieckus,.Tetra. Lett. 39 (1998) 4999.
- [80]. A. M Periers. Tetra Lett. 41 (2000) 867.
- [81]. L. Xie.,; Y. Takeuchi, L. M. Cosentino, K. H. Lee. J. Med. Chem. 42 (1999) 2662.
- [82]. T. Kaneko, N. Baba, M. Matsuo. Cytotechnology, 35 (2001) 43.
- [83]. M. Campos-Toimil; F. Orallo; L. Santana, E. Uriarte. Med. Chem., 12 (2002) 783.
- [84]. WH. Perkin. J. Chem., Soc., (1868) 21.
- [85]. Hv.Pechmann. J. Chem., Soc., 17 (1884) 929.
- [86]. E Knoevenagel. Biochem., 31 (1898) 2596.
- [87]. F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo. J. Org. Chem., 15 (2003):2331.
- [88]. A. Song, X. Wang, KS. Lam. Tetra. Lett, 44 (2003) 1755.
- [89]. WN. Lau, KL. Yeung R. Martin-Aranda. Micropor. Mesopor. Mater, 115 (2008) 156.
- [90]. TI. Crowell, DW. Peck. J. Am. chem. soc., 75 (1953) 1075.
- [91]. EC. Horning, MG. Horning, DA. Dimmig. Org. Synth., 3 (1955) 165.
- [92]. A. Hantzsch. Justus Liebigs Ann. Chem., (1882) 215.
- [93]. M. Duque, C.Allais, N.Isambert, T.Constantieux, J.Rodriguez. Top Heterocycl Chem, 23 (2010): 227.
- [94]. L. Nagarapu, M.D. Kumari, N.V. Kumari, S. Kantevari. Cat. Commun. 8 (2007) 1871.
- [95]. A. Churchil, S. Antonyraj, Kannan. App. Catal., 338 (2008) 121
- [96]. R. Peri, S. Padmanabhan, A. Rutledge, S. Singh, D. J. J. Trigg. J. Med. Chem., 43 (2000) 2906.
- [97]. R.A. Arin, J. J. Vaquero, J. Alvares-Builla, M. Pastor, C. Sunkel, M. F. Casa-Juana, J. Priego, P. R. Statkow, J. S. Aparicio, I. Fonseca, J. Med. Chem., 38 (1995) 2830.
- [98]. A. Klegeris, E. Liutkevicius, G. Mikalauskiene, G. Duburs, P. L. Mc.Geer, V. Klusa, Eur. J. Pharmacol, 441 (2002) 203.
- [99]. J. Khutane, A. Kurfurst. Ind. Eng. Chem. Pro. Res. Dev., 21 (1982) 191.
- [100]. A. Fleckenstein Circ. Res., 52 (1983) 13.
- [101]. H. Konno, K. Sakamoto, O. Ishitani Angew. Chem., Int. Ed., 39 (2000) 4061.

- [102]. R. Lavilla, X. Baron, O. Coll, F. Gullon, C. Masdeu, J. Bosch. *J. Org. Chem.*, 63 (1998) 10001.
- [103]. U. Eisner, J. Kuthan. *J. Chem. Rev.*, 72 (1972) 1.
- [104]. R. Lavilla *Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1 (2002) 1141.
- [105]. G. Tirzitis, I. Koslov, R.A. Ivanova, G.J. Duburs, *Fat. Sci. Technol.*, 90 (1988) 411.

CHAPITRE II

PREPARATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX MESOPOREUX:

PARTIE I

DES SOLIDES A BASE D'HYDROTALCITE

Mg-Al

PARTIE II

DES SOLIDES A BASE DE LA SILICE

MESOPOREUSE SBA-15

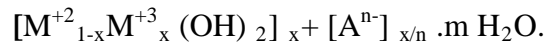
PARTIE I

**PREPARATION ET CARACTERISATION
DES SOLIDES A BASE D'HYDROTALCITE**

Mg-Al

Introduction

Les hydrotalcites sont des argiles anioniques de formule générale:



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

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons le protocole de synthèse de nos matériaux catalytiques. Dans la seconde partie, nous exposerons les résultats des caractérisations obtenues par les différentes techniques physico-chimiques d'analyse.

I. Conditions et synthèse des hydrotalcites

La technique de préparation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) la plus utilisée est la méthode de coprécipitation. Cette méthode consiste à précipiter simultanément au moins deux éléments en milieu aqueux, le premier élément doit être divalent (M^{2+}) et le second un élément trivalent (M^{3+}). Il faut d'abord choisir le rapport molaire x entre les deux métaux qui coexisteront dans la structure du composé final. La valeur de ce rapport est:

$$[x = n(M^{+3}) / n(M^{+2}+M^{+3})]$$

Tel que x doit être: $0,2 \leq x \leq 0,35$

Lorsque ce choix est effectué, nous devons déterminer le domaine du pH de précipitation. Ce critère est très important dans la synthèse de ces composés. En effet, il faut opérer à un pH supérieur ou égal au pH de précipitation du métal le plus soluble.

La précipitation peut se faire de deux manières différentes :

➤ Dans un domaine de pH entre 7 et 10, les réactifs sont de faibles concentrations et la température entre 60°C et 80°C. La précipitation est effectuée pendant une période de temps variant entre 2 et 4 heures. La température de séchage est d'environ 100°C pendant 24 heures.

➤ Dans le cas où les réactifs sont à concentration élevée, l'addition des réactifs à la solution basique se fait à très grande vitesse (pendant 3 à 10 minutes). La température est maintenue à 60°C pendant une période de 30 minutes. Le séchage du précipité se fait généralement entre 100 et 125°C en 24 heures.

II. Synthèse des matériaux catalytiques

1. Préparation des supports hydrotalcites par la méthode de coprécipitation

Dans ce travail, nous avons préparé un support hydrotalcite Mg-Al avec un rapport molaire $Mg^{2+}/Al^{3+} = 2$.

- Le solide Mg-Al a été préparé par la méthode de coprécipitation à pH constant (pH≈10). Cette méthode consiste à mélanger deux solutions.
- Une solution (A): Contenant un mélange de sels de nitrates du métal divalent $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et de nitrates de l'élément trivalent $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ dissous dans 50 ml d'eau bidistillée. Le rapport molaire M^{2+} / M^{3+} étant fixé égal à 2.
- Une solution (B): Contenant du carbonate de sodium (Na_2CO_3) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) dissous dans 50 ml d'eau bidistillée, afin d'assurer la basicité du milieu de synthèse.

Le mélange ainsi obtenu subit une agitation mécanique pendant 90 minutes environ à température ambiante. Lorsque la réaction de coprécipitation est achevée, le gel résultant est mis à reflux à 60°C pendant 15 heures afin de permettre la croissance des cristaux. Une fois le traitement thermique terminé, le produit est filtré, lavé plusieurs fois avec l'eau bidistillée (jusqu'à l'élimination complète des ions excédentaires sur le solide: NO_3^- , Na^+ , ...etc) puis séché à l'étuve à 100°C pendant une nuit. Le produit final est sous forme d'un solide qui doit être broyé dans un mortier, afin d'obtenir une poudre très fine ressemblant au talc. Enfin, la calcination du solide est effectuée à 500°C dans un four pendant quatre heures selon une montée en température de 5°C / min.

La figure 1 résume les différentes étapes de la préparation.

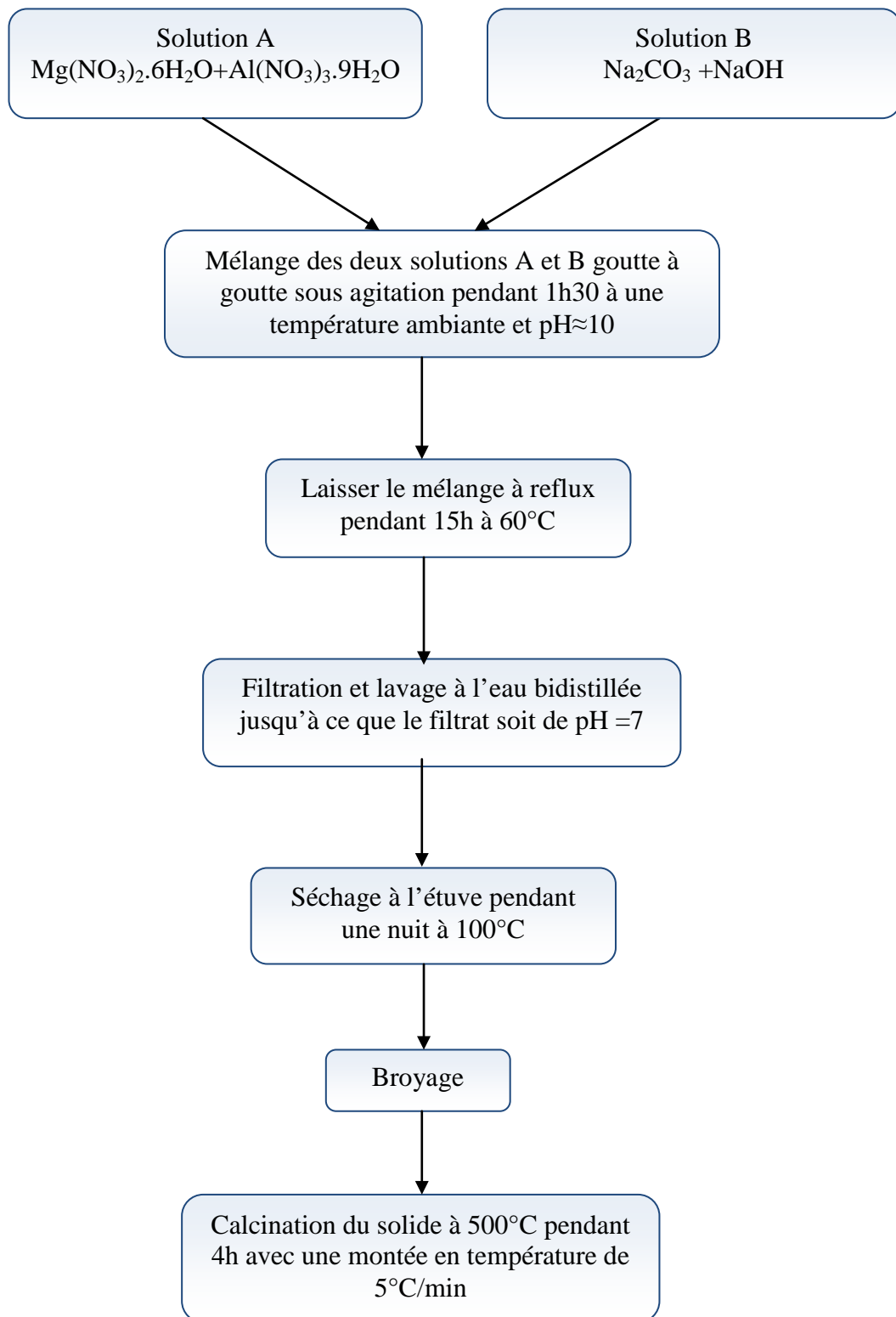


Figure 1: Les étapes de préparation des hydrotalcites par la méthode de coprécipitation.

2. Préparation de catalyseurs par la méthode d'imprégnation

Nous avons préparé deux séries de catalyseurs à base de métaux alcalins où nous faisons varier le pourcentage massique du métal.

Il est connu que l'imprégnation des métaux alcalins (Li, Na, K et Cs) à base de carbonates ou de nitrates sur les oxydes tels que MgO et Al₂O₃ peut générer des catalyseurs fortement basiques. Ces derniers sont en mesure d'améliorer l'activité pour des réactions de condensation [1-4]. Il est donc intéressant d'étudier l'effet de la basicité et le rendement catalytique en présence de métaux alcalins sur les supports hydrotalcites.

Les systèmes préparés sont destinés à catalyser la réaction de Knoevenagel de condensation du benzaldéhyde sur les esters maloniques qui conduit aux intermédiaires des dihydropyridines.

Nous avons synthétisé nos catalyseurs par la méthode d'imprégnation. L'opération principale de cette préparation est le mouillage du support solide, par des solutions de sels précurseurs de la phase active suivi d'un séchage à 110°C dans une étuve pendant 24 heures. Les solides obtenus sont calcinés à 500°C pendant 5 heures avec une montée de température de 5°C par minute.

Ainsi nous avons mis au point deux séries de catalyseurs nommées série 1 et série 2.

Les solides Mg-Al ont été imprégnés par les nitrates de lithium, potassium, sodium et césium à 1 % et 5 % en poids. Les catalyseurs obtenus ont été séchés à 110°C pendant une nuit puis calcinés sous air à 500°C pendant 5 heures avec une montée de température de 5°C par minute.

Série 1: Cette série est composée de catalyseurs à base de (Li, Na, K et Cs) supportés par Mg-Al calciné. La charge massique des métaux est de 1 %. Les solides catalytiques préparés sont:

M (1%) / Mg-Al, avec M= Li, Na, K et Cs.

Série 2: Cette série est composée de catalyseurs à base de (Li, Na, K et Cs) supportés par Mg-Al calciné. La charge massique des métaux est de 5 %. Les solides catalytiques préparés sont:

M (5%) / Mg-Al, avec M= Li, Na, K et Cs.

III. Caractérisations physico-chimiques des hydrotalcites et des catalyseurs obtenus par imprégnation

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

1. Analyse chimique par absorption atomique

Afin de déterminer la teneur en métal de nos catalyseurs, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption atomique. La mise en solution de ces solides est effectuée grâce à une attaque par l'acide nitrique jusqu'à dissolution totale. Le tableau 1 regroupe les résultats obtenus.

avec $x = n(M^{+3}) / n(M^{+2} + M^{+3})$.

Tableau 1: Analyse chimique par absorption atomique.

Solide	Rapport molaire théorique M^{2+}/M^{3+}	Rapport molaire expérimental M^{2+}/M^{3+}	X	Formule chimique proposée
Mg-Al	2	1,960	0,270	$Mg_{0,730}Al_{0,270}(OH)_2(CO_3)_{0,135}$

Les résultats de l'analyse élémentaire par absorption atomique montrent que les rapports molaires M^{2+}/M^{3+} des matériaux sont en bon accord avec les valeurs calculées et fixées auparavant, compte tenu des concentrations initiales en sels (rapport théorique $Mg^{2+}/Al^{3+} = 2$). De plus, la valeur de x obtenue de 0,270, relativement proche des valeurs optimales qui permettent une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite qui est en accord avec les travaux de Cavani et Miyata [5, 6].

2. Détermination des surfaces spécifiques par la méthode (BET)

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) [7, 8]. Dans ce travail, nous avons utilisé cette méthode pour la détermination des aires spécifiques et du volume poreux de nos échantillons.

Les résultats regroupés dans le tableau 2 font apparaître la surface spécifique des hydrotalcites préparés par la méthode de coprécipitation suivie d'une imprégnation.

Il ressort des valeurs mentionnées dans le tableau 2, que les surfaces spécifiques des systèmes étudiés: (Mg-Al non calciné, Mg-Al calciné et M / Mg-Al, avec M= Li, Na, K et Cs. varient de 7 à 78 m²/g.

Tableau 2: Surfaces spécifiques des hydrotalcites non calcinés, calcinés et imprégnés.

Catalyseurs	S _{BET} des catalyseurs (m ² /g)	Rayon de pore (nm)	Volume total poreux(cm ³ /g)
Mg-Al non calciné	58	6-7	0,238
Mg-Al calciné	78	6-7	0,397
Cs (1%) / Mg-Al	65	6-7	0,384
K (1%) / Mg-Al	51	6-7	0,351
Na (1%) / Mg/Al	43	5-6	0,236
Li (1%) / Mg-Al	33	4-5	0,103
Cs (5%) / Mg-Al	38	4-5	0,189
K (5%) / Mg/Al	27	4-5	0,090
Na (5%) / Mg/Al	13	-	0,060
Li (5%) / Mg-Al	7	-	-

Nous constatons que la calcination du support Mg-Al à 500°C a provoqué l'augmentation de la surface spécifique, de 58 m²/g à 78 m²/g. Ces résultats rejoignent ceux rapportés dans la littérature, qui stipulent qu'après calcination, les échantillons de type hydrotalcites voient leur surface spécifique augmenter [9].

L'imprégnation du support Mg-Al par des métaux alcalins entraîne une diminution de surface BET, suite à l'occupation des pores par les particules métalliques. D'ailleurs quelque soit la charge du métal 1 % ou 5 % en poids, les surfaces spécifiques des Mg-Al imprégnés diminue. Notamment les surfaces spécifiques des supports imprégnés à 1 % en poids par des métaux alcalins varient entre 33 à 65 m²/g de Li à Cs.

Nous avons constaté. que la plus grande valeur de la surface spécifique est attribuée à Cs, cela peut être expliqué par la taille des particules de Cs sachant qu'il possède le rayon atomique le plus grand dans la famille des alcalins, ce qui conduit à une faible occupation des pores.

De même, pour les solides imprégnés à 5 % en poids, la surface spécifique diminue lorsque la charge du métal augmente ce qui favorise l'élévation importante du diamètre de cristallite. En effet, cette diminution de la surface spécifique peut être attribuée à l'obstruction partielle des pores par les espèces métalliques les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption de l'azote. Cette observation est en accord avec celle d'autres auteurs [10].

Les résultats trouvés confirment que l'augmentation de la charge massique des métaux alcalins induit à une baisse importante de la surface spécifique comme l'indique la séquence suivante:

$$\text{Cs (5\%)} / \text{Mg-Al (38 m}^2/\text{g)} > \text{K (5\%)} / \text{Mg-Al (27 m}^2/\text{g)} > \text{Na (5\%)} / \text{Mg-Al (13 m}^2/\text{g)} > \\ \text{Li (5\%)} / \text{Mg-Al (7 m}^2/\text{g)}.$$

Les valeurs des rayons des pores sont comprises entre $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$ pour les échantillons étudiés, ce qui confirme que ces solides sont des matériaux mésoporeux [8].

Il est à noter, que les isothermes d'adsorption physique présentent cinq types principaux classés de I à V. Concernant les hydrotalcites Mg-Al calcinés et non calcinés, les isothermes obtenues sont du type IV comme le montre la figure 2.

Les isothermes de type IV présentent un palier au voisinage de la saturation. Ceci correspond à des solides possédant des pores des diamètres compris entre 2 et 50 nm. Cette constatation confirme ainsi la nature mésoporeuse de nos matériaux.

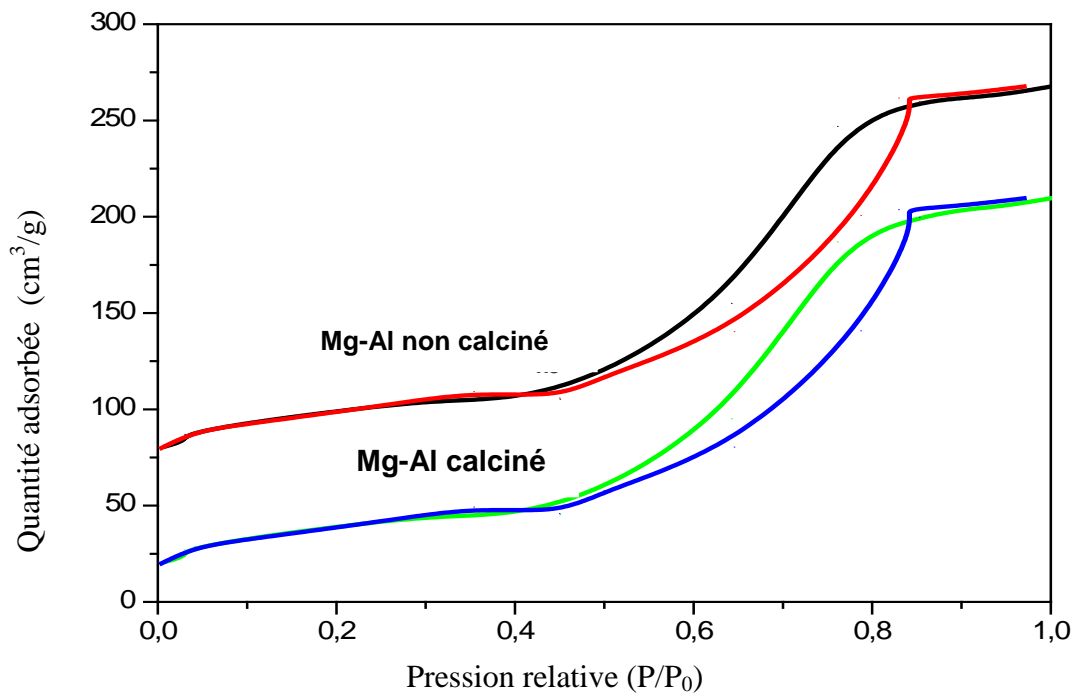


Figure 2: Isothermes d'adsorption-désorption de Mg-Al non calciné et Mg-Al calciné.

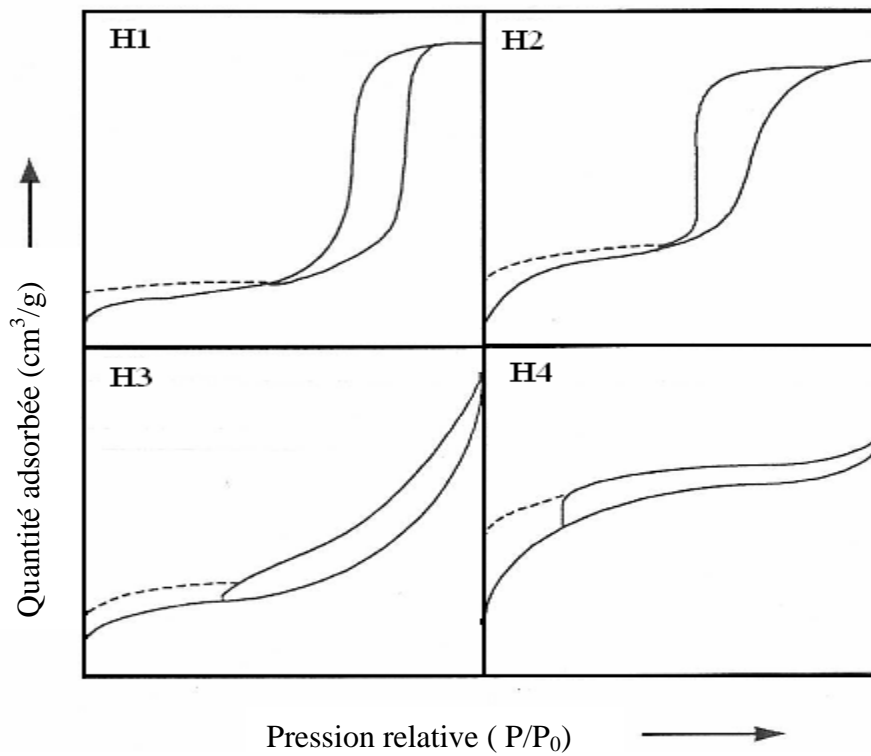


Figure 3: Classification des boucles d'hystérésis d'échantillons.

La boucle d'hystérésis d'adsorption-désorption que nous observons sur les différentes figures (figure 3) est souvent obtenu dans le cas des systèmes doubles lamellaires que nous examinons dans cette étude. Notons, par ailleurs, que l'ensemble de ces isothermes présentent des hystérésis de type H₂ selon la description rapportée dans la littérature [11].

3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est naturellement un des outils le mieux adapté à la caractérisation des échantillons du même type que nos systèmes catalytiques. Afin de confirmer d'une façon directe leurs morphologies, la présence des grains et leur porosité et d'avoir une première estimation des particules obtenues, nous avons effectué une étude par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les micrographies de nos échantillons calcinés, non calcinés et imprégnés à des charges massiques respectivement 1 % et 5 % par différents métaux alcalins (Li, Na, K et Cs) révèlent que nos solides possèdent des morphologies plus au moins semblables, sphériques avec des contours poreux, légèrement irréguliers se présentant sous forme d'agglomérats avec différentes tailles des grains.

La micrographie d'hydrotalcites non calcinés présente des particules de formes irrégulières réparties d'une manière aléatoire et une porosité bien visible (figure 4).

D'après la figure 5, nous observons de nombreux petits pores sur les surfaces d'hydrotalcites calcinés à 500°C.

D'autre part les morphologies des échantillons imprégnés montrent la présence de particules de formes irrégulières. Les micrographies des solides Na (1%) / Mg-Al et Li (1%) / Mg-Al sur les figures 8 et 9 présentent de gros pores, contrairement aux échantillons Cs (1%) / Mg-Al et K (1%) / Mg-Al illustrés sur les figures 6 et 7 qui présentent de nombreux petits pores.

Cependant, nous constatons une variation de la porosité pour tous les échantillons, ce qui est en accord avec les surfaces spécifiques calculées par la méthode de BET.

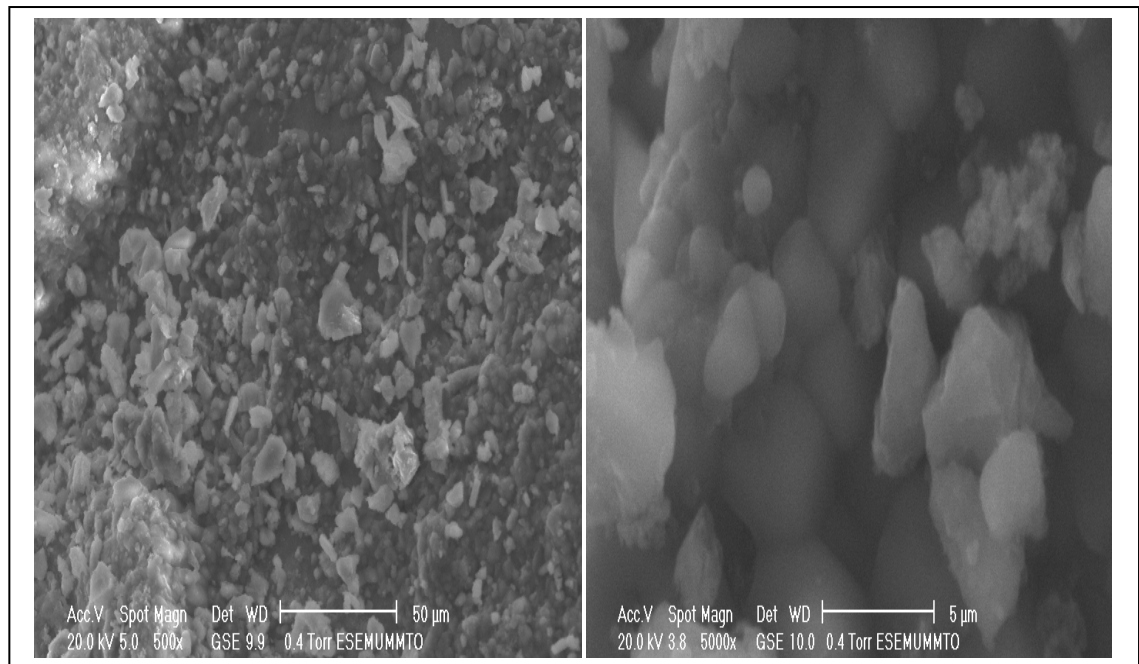


Figure 4: Micrographie du solide Mg-Al non calciné.

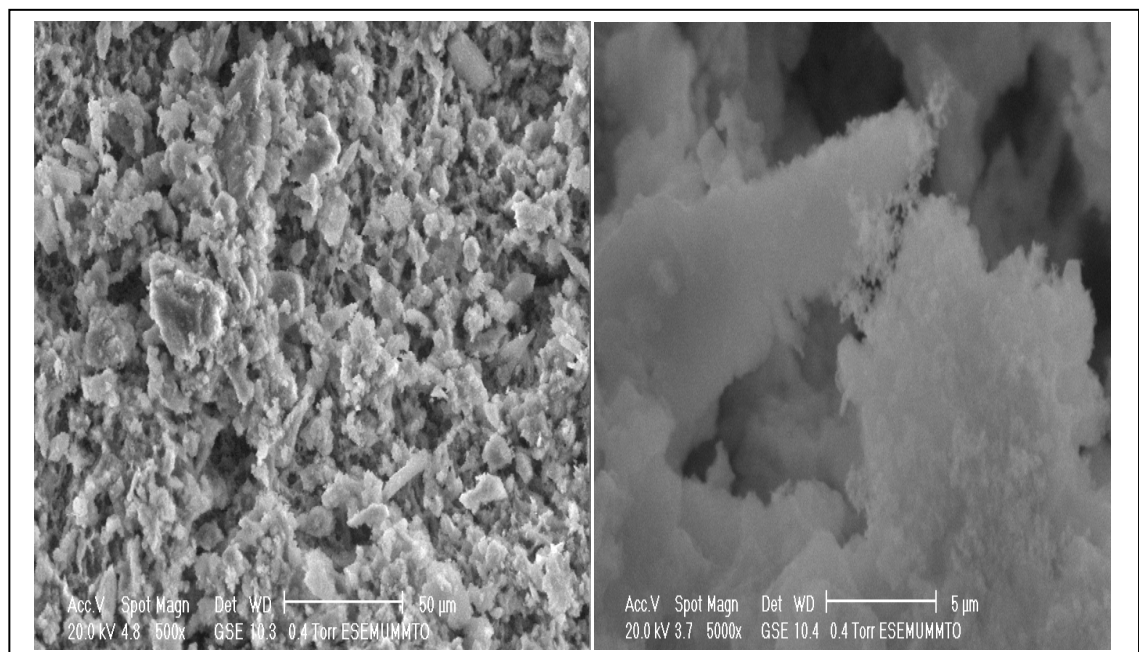


Figure 5: Micrographie du solide Mg-Al calciné.

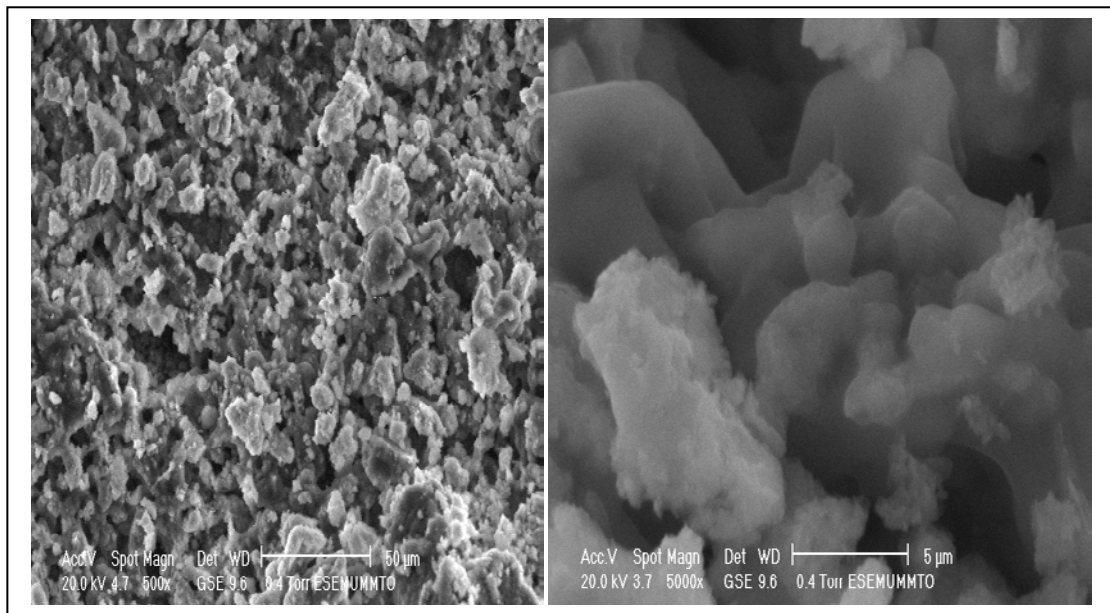


Figure 6: Micrographie du solide Cs (1%) / Mg-Al.

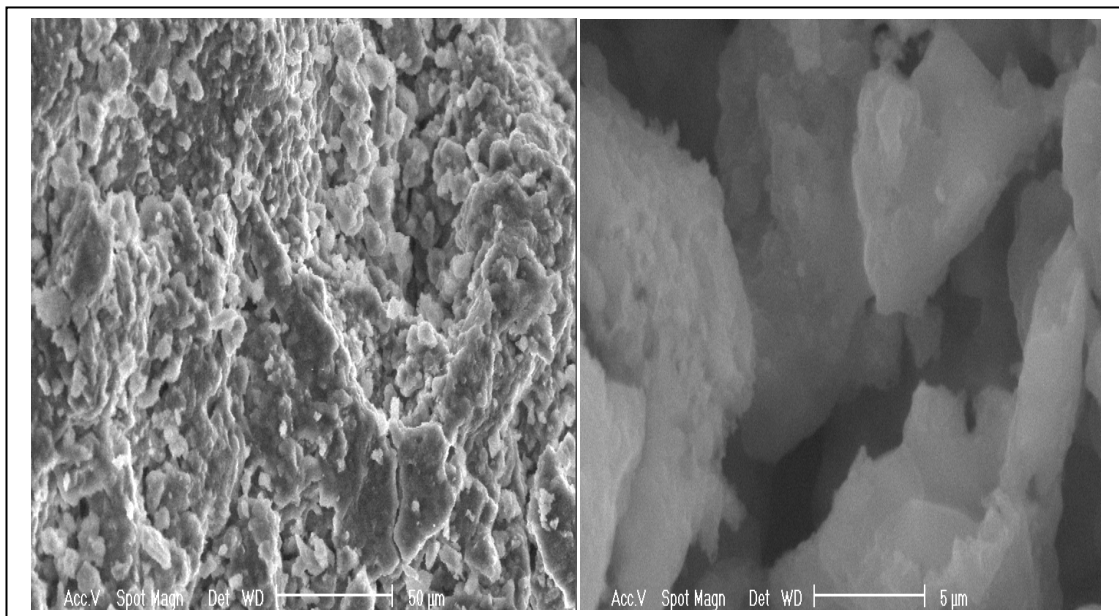


Figure 7: Micrographie du solide K (1%) / Mg-Al.

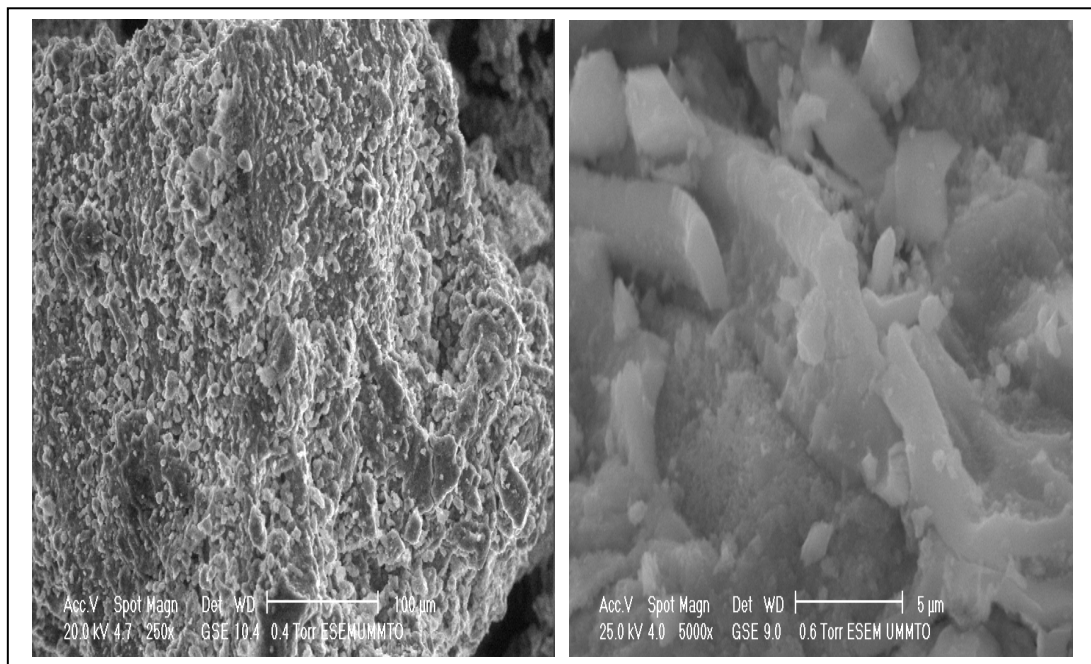


Figure 8: Micrographie du solide Na (1%) / Mg-Al.

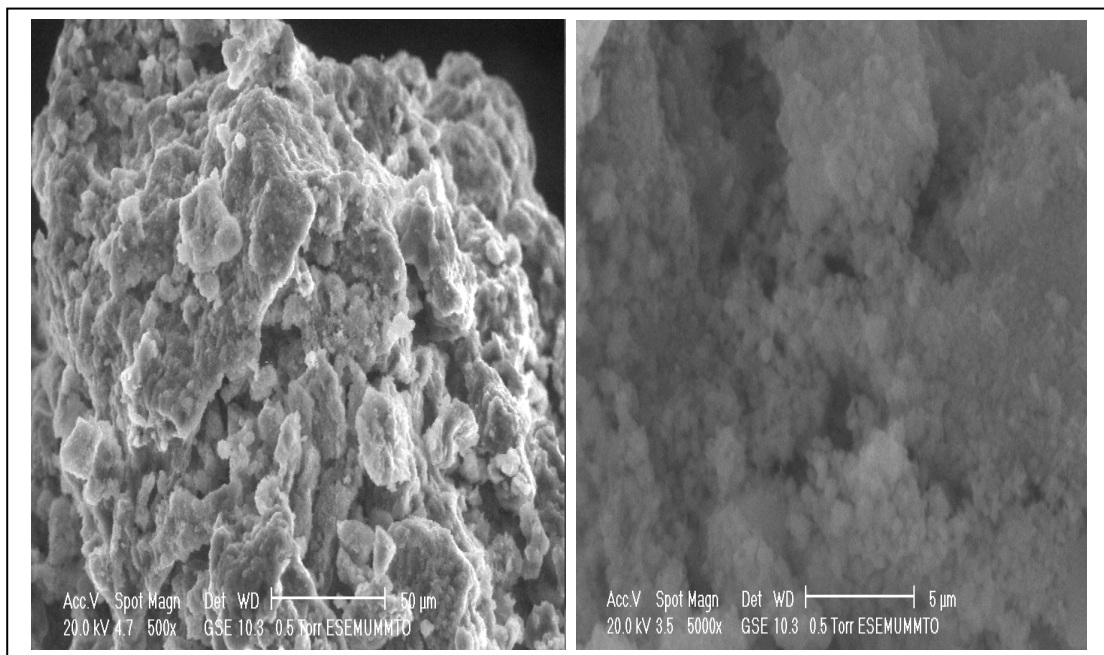


Figure 9: Micrographie du solide Li (1%) / Mg-Al.

4. Diffraction des rayons X (DRX)

Nous présentons les diffractogrammes de rayons X obtenus de l'ensemble de nos échantillons calcinés, non calcinés et imprégnés avec des métaux alcalins.

Nous reportons dans la figure 10, le diffractogramme d'une hydrotalcite Mg-Al non calcinée avec Mg / Al = 2. Celui-ci révèle une allure générale correspondant au spectre typique des composés hydrotalcites. Nous observons de nombreuses réflexions fines ce qui signifie que nos matériaux possèdent une bonne cristallinité. Les pics détectés sont énumérés ci-dessous [12].

- Des pics intenses et symétriques: (003), (006), (012).
- Des pics larges asymétriques: (015), (018), (110) et (113).

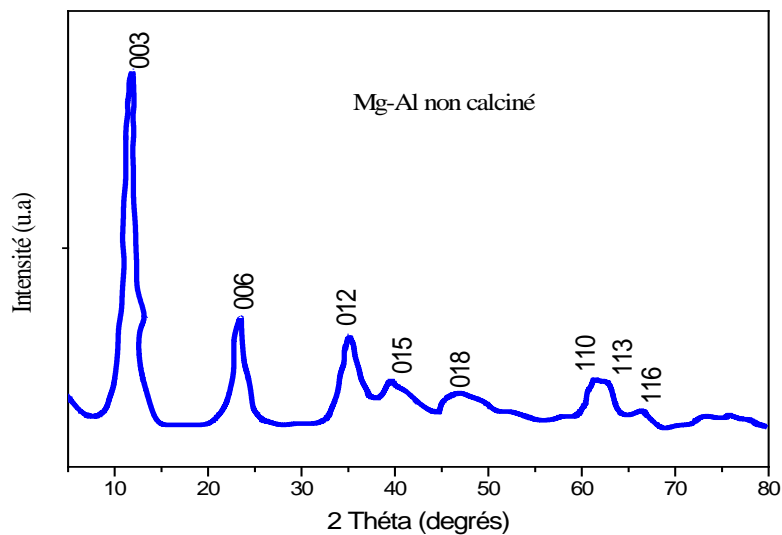


Figure 10: Spectre DRX du solide Mg-Al non calciné.

Le premier pic situé à $2\theta \approx 11^\circ$ a été indexé comme étant le plan (003). La réflexion obtenue à environ $2\theta \approx 60^\circ$ a été indexée comme étant le plan (110).

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

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

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

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

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

-« c » correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés. La valeur de ce dernier paramètre dépend par contre de la nature du cation M^{2+} et aussi du taux de substitution du métal divalent par le métal trivalent [13, 14].

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 3.

Tableau 3: Paramètres cristallographiques de l'échantillon Mg-Al non calciné

L'échantillon	d_{110} (nm)	d_{003} (nm)	a(nm)	c(nm)
Mg-Al non calciné	0,15	0,80	0,30	2,40

Dans notre cas, la valeur du paramètre a (0,30nm) est inférieure à celle de la brucite $Mg(OH)_2$ ($a = 0,314nm$). Ceci s'explique par le fait que le rayon ionique de l'aluminium est inférieur à celui du magnésium, la substitution isomorphique des ions magnésium par des ions aluminium entraîne alors une diminution du paramètre a .

Nos valeurs sont proches de celles rapportées par Cavani et al. confirmant ainsi l'obtention effective et réelle de la structure hydrotalcite [5].

La calcination des hydrotalcites provoque une déshydratation (perte des molécules d'eau interstitielles) et une déshydroxylation (perte des anions) qui peut conduire, en outre, aux oxydes mixtes quand la température est suffisamment élevée. Les conditions expérimentales de ce traitement thermique confèrent aux matériaux obtenus certaines propriétés à savoir [15]:

- Une surface spécifique relativement importante .
- Des propriétés acido-basiques et même redox.
- Meilleure dispersion de la phase active.
- Enfin ces oxydes présentent une propriété intéressante en catalyse qu'est « l'effet de mémoire » leur permettant de retrouver par hydratation sous certaines conditions, leur structure lamellaire initiale.

la figure 11 présente le spectre d'hydrotalcite calciné à 500°C. Les résultats obtenus révèlent la disparition des différents pics caractéristiques de la structure hydrotalcite, cette dernière s'est décomposée pour former des oxydes métalliques.

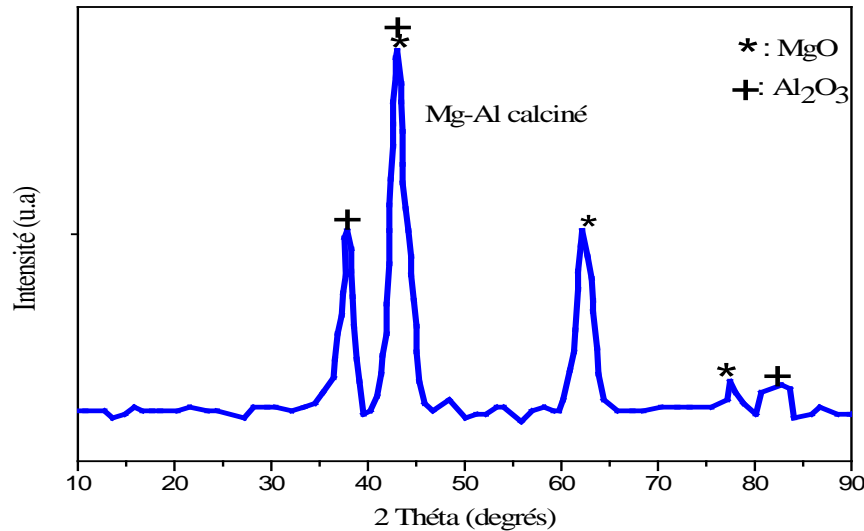


Figure 11: Spectre DRX du solide Mg-Al calciné.

Sur le solide étudié, certains auteurs ont confirmé par DRX, la formation dès 400°C des oxydes métalliques (MgO et Al₂O₃), ils ont montré que l'intensité des pics correspondant aux différents oxydes formés dépend de la température de calcination [16-18]. Plus la température augmente plus les pics sont symétriques et intenses conduisant à l'accroissement de la taille des particules.

Le diffractogramme enregistré pour l'hydrotalcite calciné est sensiblement différent du solide non calciné qui présentait de nombreux pics fins caractéristiques du solide double lamellaire. Les larges raies observées dans le cas d'hydrotalcite calciné est caractéristique de composés faiblement cristallisés.

Nous pouvons proposer un schéma (figure 12) qui expliquerait l'obtention des oxydes susceptibles d'être formés à partir de l'hydrotalcite :

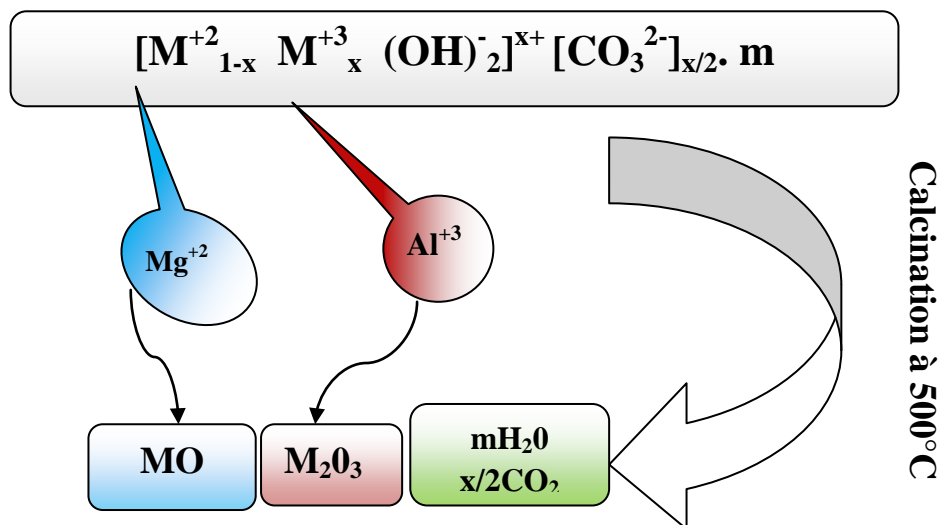


Figure 12: Schéma des oxydes formés à partir de calcination des hydrotalcites.

Les phases obtenues correspondent aux réflexions principales d'oxydes de magnésium MgO et d'aluminium Al₂O₃.

Par ailleurs nous remarquons que la phase MgO se trouve être majoritaire. Ceci était prévisible, vue que le solide Mg-Al a été synthétisé avec un rapport Mg / Al=2.

Les spectres DRX obtenus dans le cas des quatre catalyseurs de cette première série sont regroupés dans la figure 13.

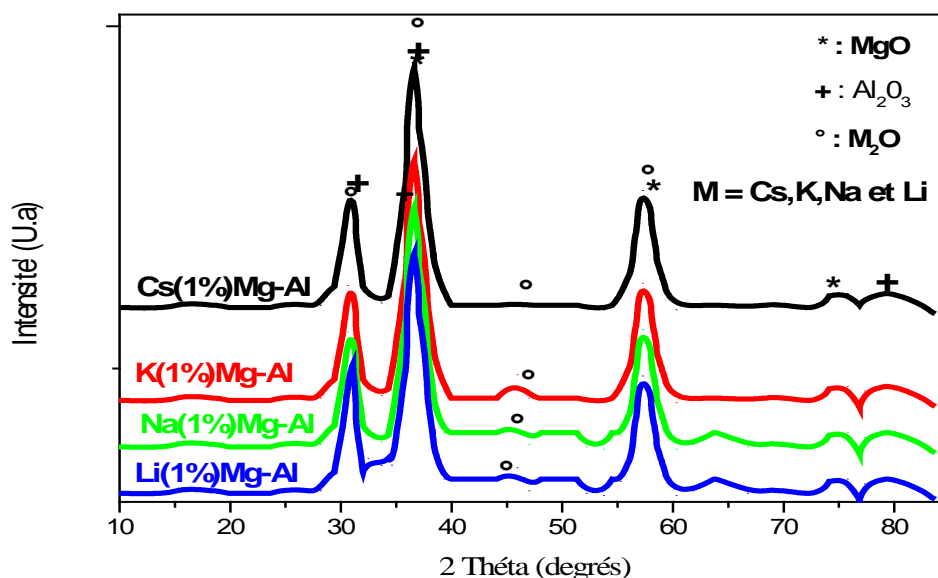


Figure 13: Spectres DRX des solides M (1%) / Mg-Al calcinés (M=Cs, K, Na et Li).

Comme il apparaît sur ces spectres, l'imprégnation du support hydrotalcite Mg-Al par 1 % en poids de métal M (M = Cs, K, Na et Li) influe très peu sur l'allure des spectres de diffraction de rayons X. Ce résultat est en parfait accord avec la déduction de Tittabut et al [19]. Ces auteurs ont étudié la variation de la charge massique des catalyseurs à base de métaux alcalins supportés par les hydrotalcites pour la réaction de transestérification de glycéryl-tributyrate et l'huile de palme, ils ont montré que la charge massique des catalyseurs n'influe guère sur la cristallinité des solides catalytiques.

Notons toute fois, l'apparition, de nouveaux pics sur les spectres de diffraction de rayons X de non solides, au voisinage de $2\theta = 30^\circ, 35^\circ, 58^\circ$ et 81° (correspondant respectivement à $d_{hkl} = 0,29; 0,25; 0,16$ et $0,11$ nm) sous forme de raies fines et symétriques caractéristiques des réflexions d'oxydes bien cristallisés tels que MgO (PDF45-0946); Al_2O_3 (PDF49-0347); Cs_2O (PDF43-1005); K_2O (PDF47-1701); Na_2O (PDF23-0528) et Li_2O (PDF12-0254).

La figure 14 représente les spectres DRX obtenus pour les quatre échantillons de la deuxième série qui sont préparé à 5 % en poids de métaux alcalins.

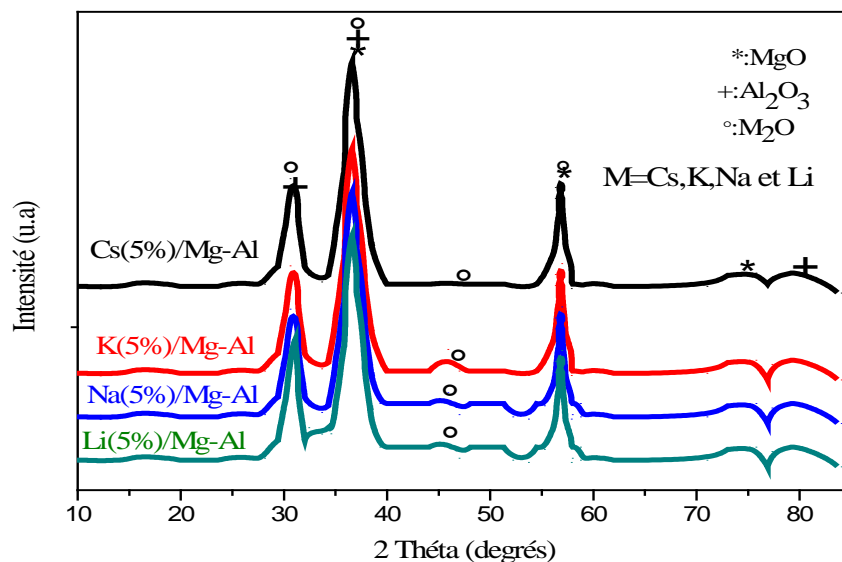


Figure 14: Spectres DRX des solides M (5%) / Mg-Al calcinés (M=Cs, K, Na et Li).

Les diffractogrammes obtenus ont permis d'identifier la présence des phases telles que: MgO, Al_2O_3 et M_2O d'où M = (Cs, K, Na et Li) comme le montre la figure 14.

Les tailles moyennes des particules calculées par la relation debye-Scherrer [20] sont reportées dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4: Tailles moyennes des particules et les rayons ioniques des cations alcalins.

Les catalyseurs	Taille des particules (nm)	S _{BET} des catalyseurs (m ² /g)	Cations alcalins	Rayons ioniques (nm)
Cs (1%) / Mg-Al	4,60	65	Césium (Cs ⁺)	0,169
K (1%) / Mg-Al	6,20	51	Potassium (K ⁺)	0,133
Na (1%) / Mg-Al	7,30	43	Sodium (Na ⁺)	0,095
Li (1%) / Mg-Al	9,15	33	Lithium (Li ⁺)	0,060
Cs (5%) / Mg-Al	10,20	38		
K (5%) / Mg-Al	11,70	27		
Na (5%) / Mg-Al	14,30	13		
Li (5%) / Mg-Al	19,00	7		

Il ressort des valeurs mentionnées dans le tableau 4 que la taille des particules croît lorsque l'ion varie sur la même colonne de Cs à Li et ce quelque soit la charge massique (1 % ou 5 %) en poids. Nous constatons que la surface spécifique est inversement proportionnelle à la taille des particules.

5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Afin de compléter ces premières données de caractérisation des hydrotalcites, une analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) a été engagée.

C'est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les espèces chimiques présentes à la surface du solide.

Dans cette étude, les spectres infrarouges sont enregistrés à la température ambiante, dans un domaine vibrationnel allant de 4000 à 400 cm⁻¹.

Les spectres infrarouges des échantillons calcinés et non calcinés sont présentés sur la figure 15.

L'allure des spectres est similaire à celle des hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions carbonates intercalés. Les bandes de vibrations identifiées sur ces spectres sont similaires à celles mentionnées dans la littérature, [5,13,14,21].

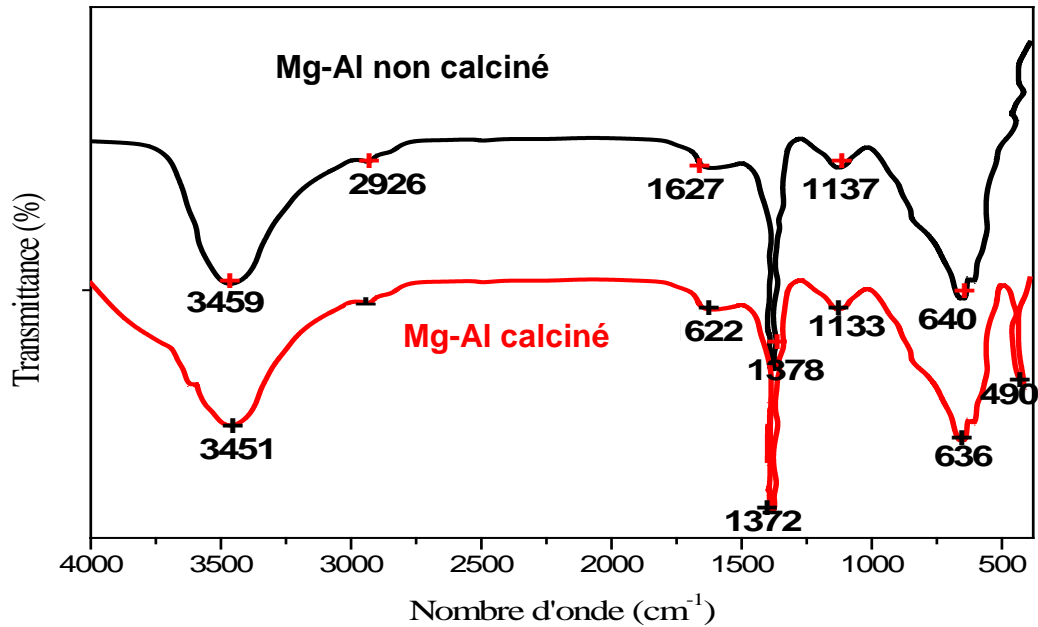


Figure 15: Spectres infrarouge des solides Mg-Al non calciné et Mg-Al calciné.

Le spectre infrarouge de l'échantillon non calciné montre la présence d'une large bande de vibration au voisinage de 3459 cm^{-1} qui correspondrait à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles lamellaires liés aux différents cations métalliques $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$ ainsi qu'aux molécules d'eau insérées dans l'espace interlamellaire ou physisorbées à la surface comme confirmé par la littérature [17, 22, 23].

Une bande de vibration observée au voisinage de 1627 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation des molécules d'eau intercalées. D'après la littérature l'apparition de cette bande sur les spectres FTIR pourrait indiquer que les molécules d'eau sont fortement liées par les atomes d'hydrogène aux ions carbonates et également aux hydroxyles de surfaces. [22, 23].

Il a été noté l'existence d'une forte bande d'absorption à 1378 cm^{-1} que nous pouvons associer aux espèces carbonates CO_3^{2-} résiduels non éliminées pendant la calcination [22, 23].

Le traitement thermique des échantillons à 500°C influe de manière significative sur l'intensité des bandes de vibrations précédemment enregistrées (avant calcination) de sorte que celles-ci diminuent de manière plus au moins apparente.

Il apparaît, essentiellement, une bande de vibration dans la zone 480-540 cm^{-1} que nous pouvons associer à l'oxyde métallique MgO [24].

Les spectres FTIR obtenus pour la première série (1 % en poids) sont regroupés dans la figure 16.

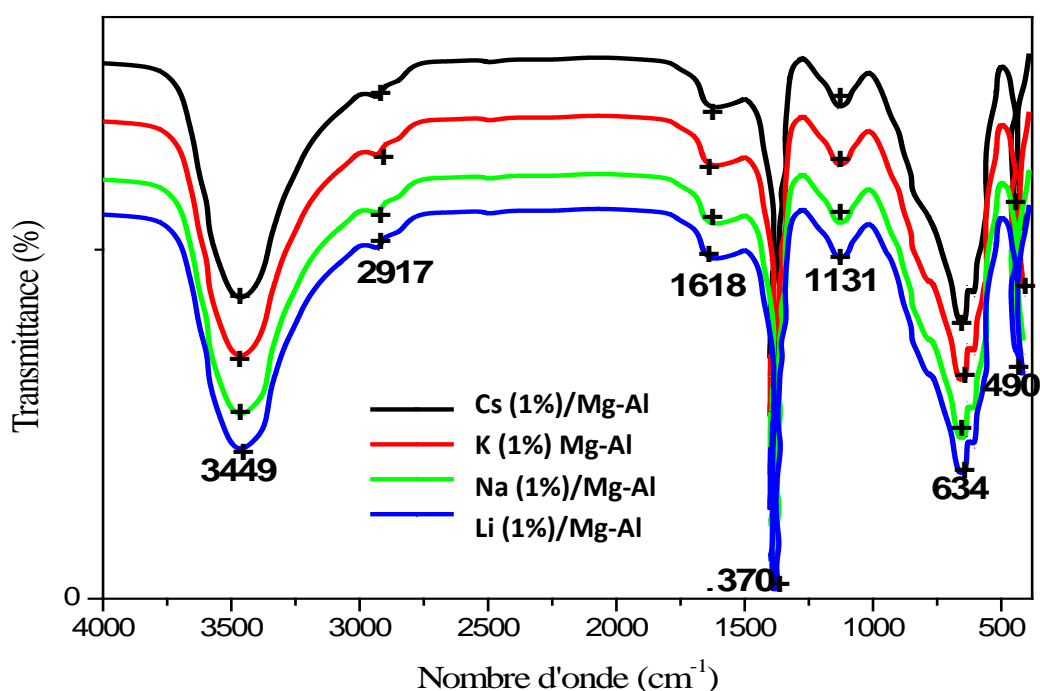


Figure 16: Spectres infrarouge des solides M (1 %) / Mg-Al calcinés (M=Cs, K, Na et Li).

Les spectres FTIR révèlent le même type de bandes de vibration pour les hydrotalcites calcinés (figure 15) et imprégnés (figure 16).

Par ailleurs les bandes concernant les oxydes métalliques (Cs_2O , K_2O , Na_2O et Li_2O) ne sont pas observées sur la figure 16. Ceci peut s'expliquer par la faible quantité du précurseur utilisé pendant l'imprégnation.

Les spectres FTIR obtenus pour la deuxième série (5 % en poids) sont regroupés dans la figure 17.

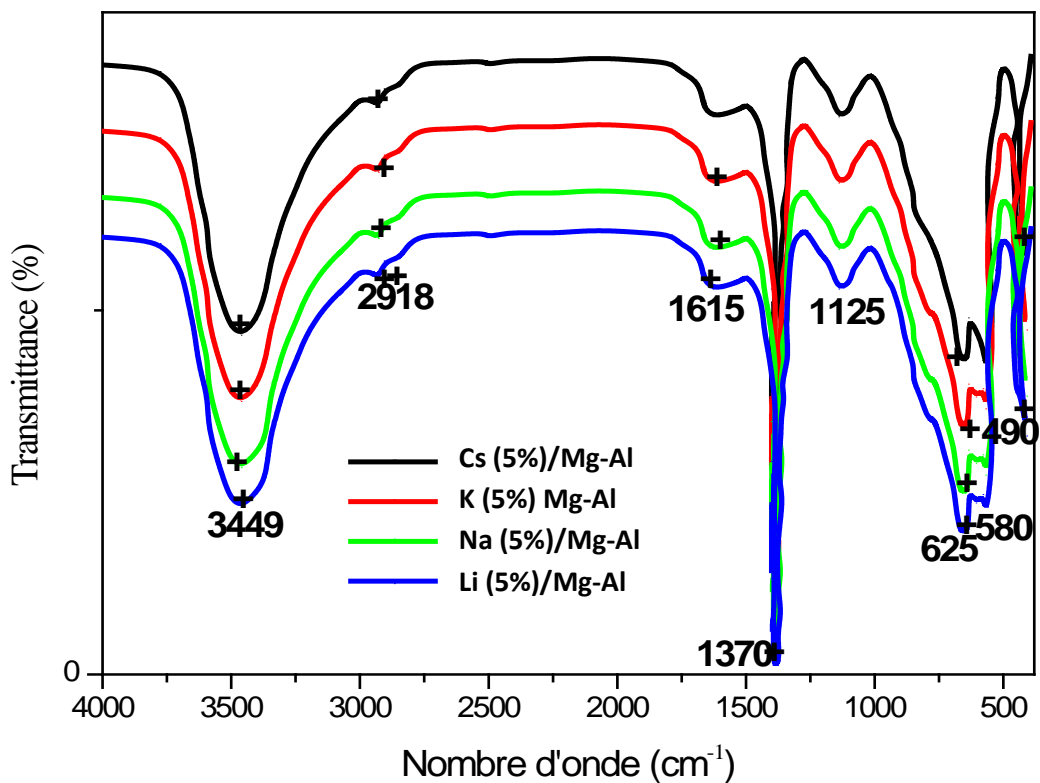


Figure 17: Spectres infrarouge des solides M (5 %) / Mg-Al calcinés
(M=Cs, K, Na et Li).

Le même type de bandes de vibration a été observé pour les deux séries 1 % et 5 % en poids. Cependant la bande de vibration de faible intensité observé dans la région proche de 580 cm^{-1} , qui correspond selon la littérature au mode de vibration de la liaison M-O qui est plus importante dans la série à 5 % où M représente les métaux alcalins M = (Li, Na, K et Cs) [5, 25].

Conclusion

Au cours de l'étude présentée dans ce chapitre, nous avons synthétisé les hydrotalcites de formule générale $([M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot m H_2O)$, que nous avons examiné par différentes techniques physico-chimiques.

✓ L'analyse chimique par absorption atomique a permis de vérifier que les rapports molaires M^{2+} / M^{3+} des échantillons sont en bon accord avec ceux calculés, compte tenu des concentrations initiales en sels (rapport théorique $M^{2+} / M^{3+} = 2$) et les valeurs de x obtenues sont relativement proches des valeurs optimales pour une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite.

✓ La technique BET montre des surfaces spécifiques relativement importantes pour ces échantillons et la distribution des rayons des pores confirme que ces solides sont des matériaux mésoporeux.

✓ La microscopie électronique à balayage montre que les micrographies des catalyseurs calcinés à 500°C et non calcinés et imprégnés par différents métaux alcalins (Li, Na, K et Cs) possèdent une morphologie plus au moins semblable, sphérique et poreuse qui se présente sous forme d'agglomérats dont la taille des grains est différente.

✓ L'analyse structurale par diffraction des rayons X des échantillons non calcinés, confirme l'obtention de la structure hydrotalcite par la présence de pics caractéristiques avec notamment, la raie (003) qui correspond à l'espace interfeuille et la raie (110) qui représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet. L'analyse DRX des supports imprégnés à 1 % et 5 % en poids et calcinés à 500°C montre la disparition des différents pics caractéristiques de la structure hydrotalcite qui conduit à l'effondrement de la structure et la formation des oxydes métalliques (M_2O).

✓ L'analyse par spectroscopie infrarouge a confirmé l'obtention des bandes caractéristiques d'hydrotalcite .

PARTIE II

PREPARATION ET CARACTERISATION

DES SOLIDES

A BASE DE LA SILICE

MESOPOREUSE SBA-15

Introduction

Après examen de la structure, texture et propriétés physico-chimiques des hydrotalcites, nous nous sommes penchés sur l'étude d'autres solides mésoporeux basiques comme les silices mésoporeuses de type SBA-15 spécifiques à la réaction de Knoevenagel.

Les silices mésoporeuses sont des matériaux basiques ordonnés fonctionnalisés avec des groupes amines. Ces matériaux sont greffés selon la méthode post-synthèse [26, 27].

Plusieurs travaux publiés au cours de ces dernières années présentent la synthèse et l'étude des amines mésoporeuses ordonnées greffés dans les matériaux MCM-48, les MCM-41, SBA-15 ou même avec les MCF [28-34]. Ces matériaux, ont été largement utilisés pour la synthèse de composés hétérocycliques qui ont d'un intérêt synthétique, biologique et pharmacologique.

Dans cette partie, nous présentons le protocole de synthèse des matériaux mésoporeux de type SBA-15 fonctionnalisés par la méthode post-synthèse avec des groupes amino propyl triethoxy-silane (APTES) à savoir:

Amine secondaire: 3-methyl amino propyl trimethoxy silane (MAPS).

Amine tertiaire: 3-diethyl amino propyl trimethoxy silane (DEAPS).

Nous exposerons également les résultats des caractérisations obtenues lors de l'analyse de nos échantillons par différentes techniques physico-chimiques.

I. Synthèse des matériaux de type SBA-15

Les matériaux mésoporeux de type SBA-15 ont été synthétisés en suivant le mode opératoire (figure 1) proposé par Zukal et al. [35].

Dans un flacon de 250 ml, 8 g de pluronic (P123) de formule $(\text{POE})_{20}(\text{POP})_{70}(\text{POE})_{20}$, sont dissous dans l'acide chlorhydrique concentré HCl (37 %). La solution est maintenue sous agitation vigoureuse pendant 3 h à la température 40°C, le flacon reste fermé tout au long de la réaction de synthèse.

Après dissolution complète du pluronic (P123), 12 g de tétraéthylorthosilicate (TEOS) sont ajoutés. L'agitation est maintenue pendant 24 h à 40°C. Par la suite, le flacon est placé dans une étuve à 90°C pendant 24 heures, c'est l'étape de vieillissement.

La phase solide est récupérée par filtration sur Büchner et lavée avec l'eau distillée. Une poudre blanche est obtenue après séchage à 70 °C pendant 2 jours. La masse du produit brut de synthèse obtenu est en moyenne de 4 g. Pour libérer la porosité, les échantillons vont subir une calcination à 500°C dans un four avec une montée de 6°C/min pendant 7h. Après calcination, les échantillons sont stockés dans des flacons fermés jusqu'à l'analyse.

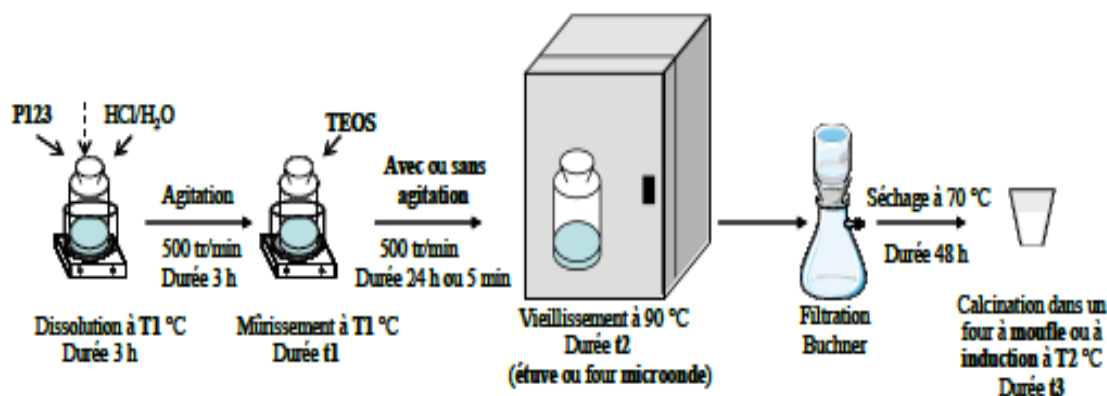


Figure 1: Protocole et matériel de synthèse d'une silice mésoporeuse de type SBA-15 selon le protocole décrit par Zukal et al. [35].

II. Greffage de groupements amino propyl triethoxy silane (APTES)

L'objectif de cette partie est de fonctionnaliser les matériaux mésoporeux de type SBA-15 par un greffage post-synthèse avec amino propyl triethoxy silane, de groupements suivants :3-methyl amino propyl trimethoxy silane (MAPS) et 3-diethyl amino propyl trimethoxy silane (DEAPS), (figure 2) afin de rendre la surface des silices mésoporeuses hydrophobe [36, 37].

Catalyseurs	R ¹	R ²
MAPS/SBA-15	H	Me
DEAPS/SBA-15	Et	Et

Figure 2: Fonctionnalisation par greffage post-synthèse de la silice mésoporeuse SBA-15.

Quelle que soit la nature du matériau de départ ou la température de calcination utilisée, la procédure de greffage est toujours la même.

Dans un ballon de 100 ml, surmonté d'un réfrigérant, 2 g de SBA-15 calcinées ont été introduites dans une solution de toluène anhydre et 6.65 mmol de 3-méthyl amino propyl triméthoxy silane (MAPS). Le mélange réactionnel est mis sous agitation à température ambiante pendant 5 h.

Le produit est ensuite filtré sur Büchner et lavé avec du toluène anhydre filtré et séché durant une nuit à l'étuve à 70 °C.

Nous avons également suivi la même procédure de greffage pour le deuxième greffon 3-diéthyl amino propyl triméthoxy silane (DEAPS).

Dans la partie qui suit, les échantillons seront notés comme suit: MAP/ SBA-15 et DEAP/SBA-15.

III. Caractérisation physico-chimique des solides

Différentes analyses physico-chimiques ont été réalisées sur les catalyseurs siliciques précédemment synthétisés telles que la mesure de la surface spécifique, la détermination de la taille des pores par la méthode (BET), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermique (ATG) et la microscopie électronique (MEB et MET).

1. Diffraction de rayons X (DRX)

Le diffractogramme de rayons X du matériau SBA-15 représenté sur la figure 3, présente trois pics de diffraction, indexables en symétrie hexagonale. Ces pics indiquent la périodicité des pores, la charpente restant amorphe.

Les pics de diffraction se situent généralement dans un domaine restreint aux bas angles. L'intensité et la largeur des pics caractérisent la cristallinité du matériau. La position du pic le plus intense correspond à la diffraction provoquée par le plan réticulaire (100). Il apparaît trois raies correspondant aux familles de plan (100), (110) et (200) aux faibles angles entre 0,5 et 4 [38].

Les diffractogrammes DRX aux petits angles des trois matériaux de type SBA-15 MAP/SBA-15 et DEAP/ SBA-15 sont présentés sur les figures 3 et 4.

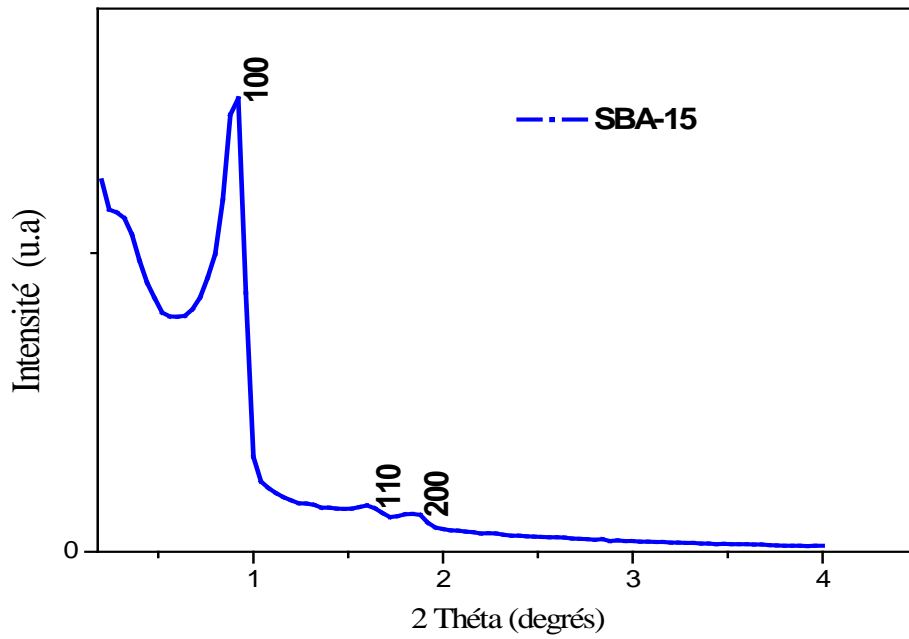


Figure 3: Diffractogramme de rayons X du matériau SBA-15 aux petits angles.

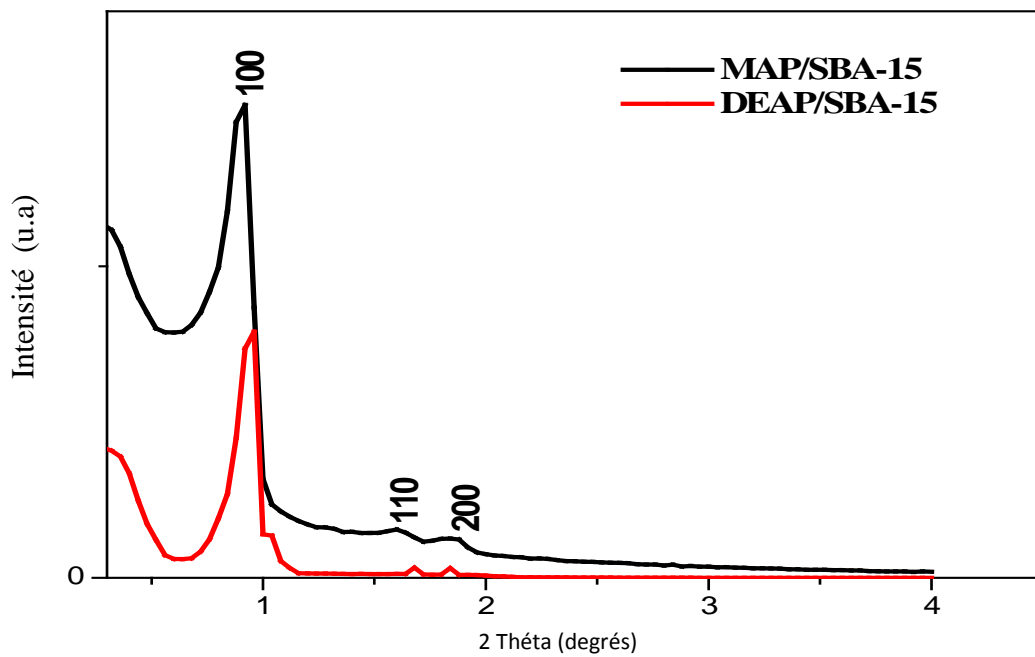


Figure 4: Diffractogrammes des rayons X des matériaux MAP / SBA-15 et DEAP / SBA-15 aux petits angles.

Les diffractogrammes des matériaux SBA-15, MAP/SBA-15 et DEAP/SBA-15 montrent que la raie (100) est intense et correspond à des pics à $2\theta = 0,92, 0,99$ et $1,02$. Cette réflexion indique une symétrie hexagonale des échantillons, et les réflexions secondaires (110) et (200) indiquent un agencement régulier des canaux dans l'espace.

Ce type de structuration, permet de calculer, par approximation, la distance entre les plans réticulaires (100) notée (d_{100}) par la relation du Bragg:

$$d_{100} = \lambda / 2 \cdot \sin \theta$$

en prenant $\lambda = 0,154051$ nm (raie $K\alpha$ de cuivre) et la distance correspondante (d_{100}) est reliée au paramètre de maille « a » pour un réseau hexagonal par la relation suivante:

$$a = 2 d_{100} / \sqrt{3}$$

De la figure 5, en soustrayant le paramètre de maille « a » du solide à son diamètre de pore calculé à partir des mesures de porosité, on peut déterminer l'épaisseur des murs « t » de la matrice inorganique avec:

$$t = a - 2r$$

« t » correspond à l'épaisseur de la matrice inorganique.

« a » paramètre de maille du solide.

« 2r » correspond à diamètre de pore.

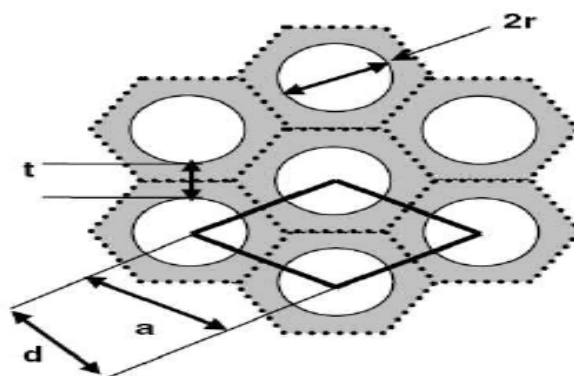


Figure 5: Schématisation de l'arrangement des pores [39].

Les valeurs de (d_{100}) et des paramètres de maille « a » et « t » calculées sont rapportées dans le tableau 1.

Tableau. 1: Paramètres DRX des matériaux SBA-15, MAP / SBA-15 et DEAP / SBA-15.

Echantillons	d_{100} (nm)	a (nm)	t (nm)
SBA-15	9,62	11,11	5,55
MAP / SBA-15	8,92	10,30	5,15
DEAP / SBA-15	8,66	10,00	5,00

Il a été constaté que ces valeurs sont proches de celles rapportées par Zukal et al [35]. Le diagramme de diffraction des rayons X, du matériau SBA-15 fournit une preuve claire de leur structure hexagonale et la pureté de phase de l'échantillon.

2. Détermination des surfaces spécifiques par la méthode (BET)

Les isothermes d'adsorption / désorption d'azote des matériaux mésoporeux de type SBA-15 fonctionnalisés par greffage post-synthèse par deux types de greffons (MAP et DEAP) sont présentées sur la figure 6.

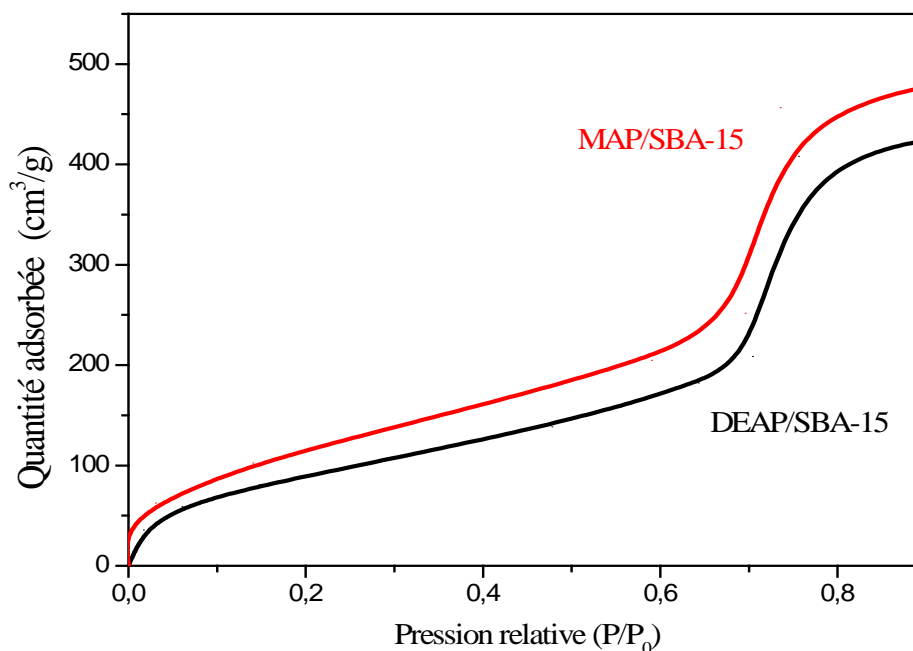


Figure 6: Isothermes d'adsorption / désorption d'azote des matériaux MAP / SBA-15 et DEAP / SBA-15.

Selon la classification de l'IUPAC, ces isothermes appartiennent au type IV, type caractéristique des matériaux mésoporeux [40].

Une augmentation rapide de la quantité d'azote adsorbée pour des pressions relatives très faibles allant de 0,1 à 0,7 correspondant à l'adsorption d'une monocouche d'azote a été observée. Pour des pressions relatives plus élevées, l'augmentation progressive du volume adsorbé correspond à une adsorption de type multimoléculaire, la couche adsorbée s'épaissit progressivement. A partir d'une certaine pression, l'augmentation plus rapide du volume adsorbé traduit un phénomène de condensation capillaire à l'intérieur des mésopores. Dans notre cas cette condensation est totalement réversible. L'absence des hystérésis habituellement observés dans les isothermes de type IV est liée à une distribution de taille étroite des matériaux SBA-15 greffés.

L'exploitation des isothermes permet d'accéder aux valeurs de surface spécifique, de volume poreux et diamètre des pores caractérisant les matériaux.

La détermination de la surface spécifique s'effectue selon la méthode dite BET (Brunauer-Emmet-Teller) [41]. Les caractéristiques structurales et texturales des matériaux déduites des isothermes sont rassemblées dans le Tableau 2.

Tableau 2: Caractéristiques structurales et texturales des matériaux SBA-15, MAP / SBA-15 et DEAP / SBA-15.

Catalyseurs	S_{BET} (m^2/g)	Diamètre de pore (A)	Volume mésopore (Cm^3)	C (mmole/g)	N (mmole/g)
SBA-15	834	56	0,97	-	-
MAP / SBA-15	370	63	0,68	6,60	1,50
DEAP / SBA-15	388	58	0,60	9,60	1,30

Les matériaux synthétisés présentent une taille de pore allant de 56 à 63 Å et développent une surface spécifique importante jusqu'à 834 m^2/g pour le matériau SBA-15.

Les matériaux greffés MAP/ SBA-15 et DEAP/ SBA-15 ont montré une diminution considérable de la surface spécifique S_{BET} (tableau 2), comparativement au matériau de référence SBA-15. Cependant, de petites différences sur les paramètres texturales ont été observées dans le cas des solides MAP / SBA-15 et DEAP / SBA-15. Ceci pourrait être d'abord attribué à un nombre de mole d'azote légèrement faible, mais aussi à la teneur en carbone plus élevée pour le matériaux DEAP / SBA-15.

En outre, la légère baisse de surface spécifique S_{BET} et du diamètre des pores observés dans le cas du solide MAP / SBA-15 pourrait être due à l'interaction du groupe amine secondaire NHMe avec des groupes silanol (liaison d'hydrogène) présentant une propriété d'un acide faible [42]. Ce type d'interactions est totalement inhibé en raison de l'absence de protons dans DEAP / SBA-15.

3. Analyses thermogravimétriques (TG)

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées pour les matériaux greffés MAP / SBA-15 et DEAP / SBA-15, sachant que les échantillons ont été stockés dans les meilleures conditions.

On peut ainsi suivre l'évolution des deux matériaux après greffage et calcination en fonction de la température, (figure 7).

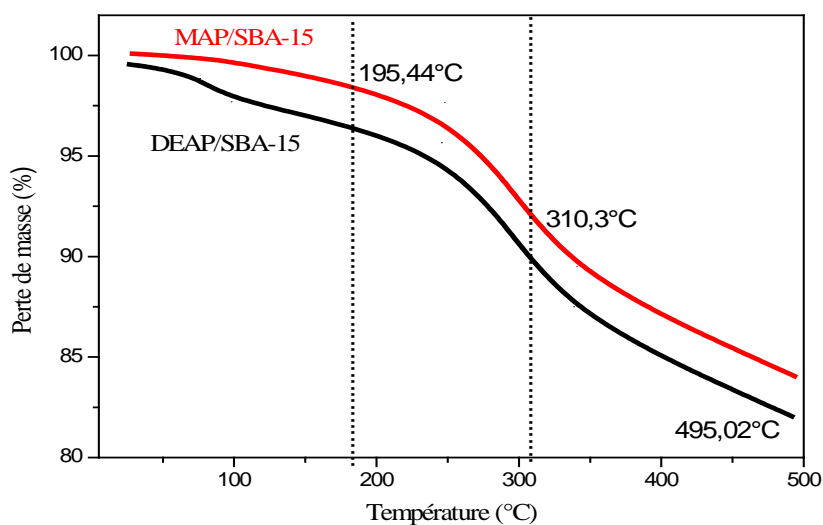


Figure 7: Courbe thermogravimétrique (TG) des matériaux MAP / SBA-15 et DEAP / SBA-15.

L'analyse thermogravimétrique des matériaux MAP / SBA-15 et DEAP / SBA-15 met en évidence la perte des molécules d'eau. Avant 200 °C, la première perte de masse équivalente à 3,67 mg représente l'eau physisorbée dans les pores. Ensuite, entre 200 °C et 310°C, la seconde perte de masse de 3,63 mg est due à la décomposition du pluronic (P123) et la dégradation des molécules de tensioactif résiduel utilisé lors du greffage.

Enfin, au-delà de 310 °C, la perte en masse de 3,11 mg correspond à la condensation de deux silanols pour former une liaison siloxane.

Les analyses thermogravimétriques confirment que les échantillons MAP / SBA-15 et DEAP / SBA-15 sont stables dans le domaine allant de la température ambiante à 453 °C.

4. Microscopie électronique à balayage et en transmission (MEB/MET)

Les techniques de microscopie électronique sont des méthodes de caractérisation directe des matériaux mésoporeux à la différence des techniques précédemment présentées, qui nécessitent une exploitation des données. La morphologie des particules de silice mésoporeuse ainsi que leurs états de surface sont obtenus par microscopie électronique. Cependant la microscopie électronique en transmission (MET) permet une observation en volume du matériau.

Les images MEB du matériau SBA-15, obtenues en suivant le protocole de synthèse, représentent des agrégats allongés ($35 \times 5 \mu\text{m}^2$) constitués à partir de particules primaires en forme de bâtonnets de dimension, ($1,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$) présentés sur la figure 8.

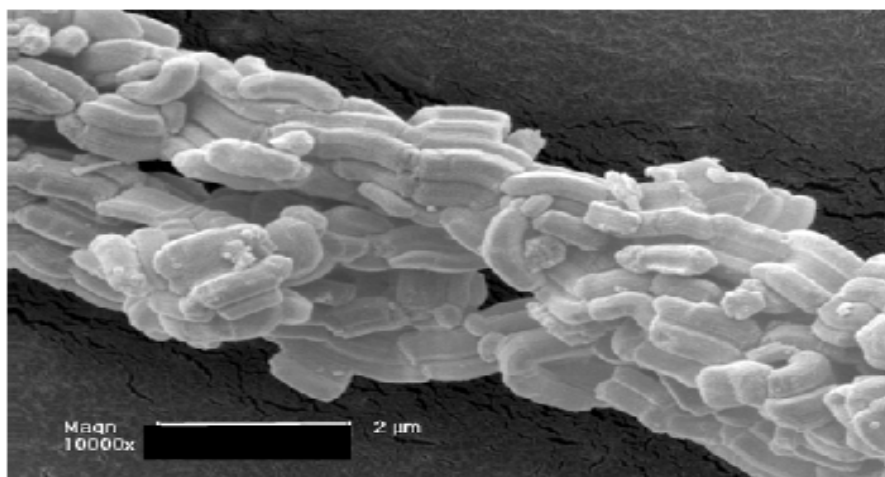


Figure 8: Cliché MEB d'un matériau mésoporeux SBA-15.

Les clichés microscopie électronique en transmission MET (figure 9), montrent un arrangement uniforme des pores présentant une structure hexagonale de type "nid d'abeille".

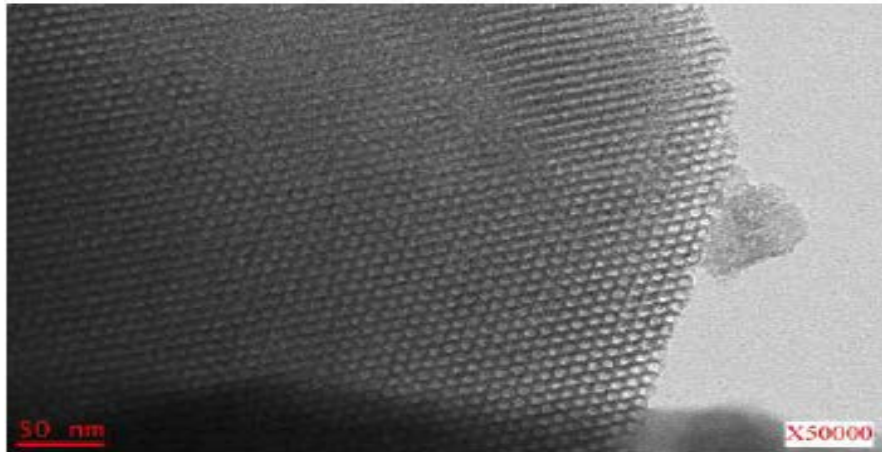


Figure 9: Cliché MET d'un matériau mésoporeux SBA-15.

Il a été observé pour le matériau SBA-15 (figure 10), l'existence d'un réseau micropores d'un diamètre compris entre 0,5 et 1,5 nm, reliant les mésopores, la quantité dépend des conditions de synthèse [43, 44]. Il est connu que la formation des micropores dans les matériaux SBA-15 se produit lorsque la synthèse est effectuée à basse température [45].

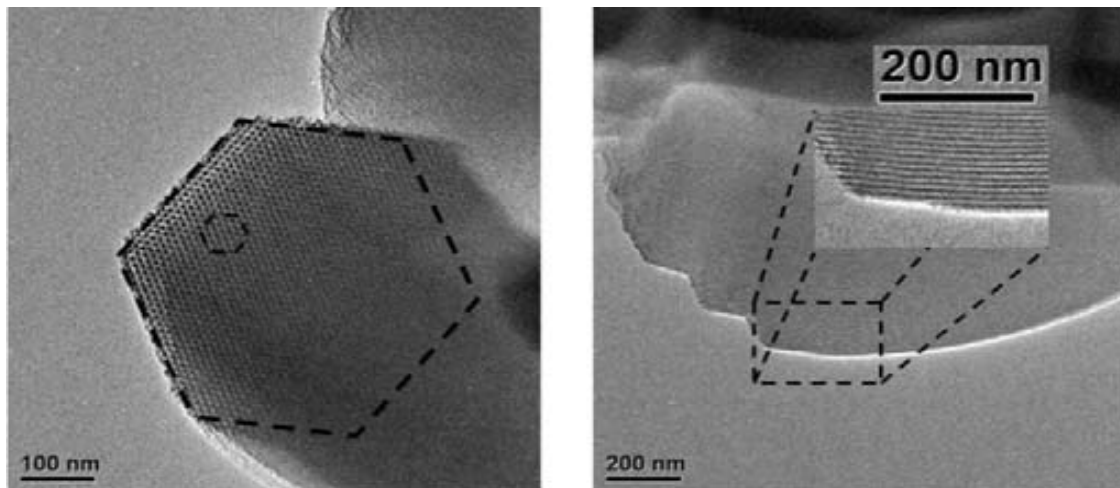


Figure 10: Images MET de la structure de SBA-15.

Conclusion

Les matériaux mésoporeux de type SBA-15 ont été synthétisés en suivant le mode opératoire décrit dans la littérature.

La fonctionnalisation des matériaux de type SBA-15 a été réalisée par un greffage post-synthèse de groupements aminopropyl secondaire et tertiaire, respectivement MAP / SBA-15 et DEAP / SBA-15. avec différentes propriétés basiques.

Ces échantillons ont été caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques sont les suivantes:

✓ Les matériaux SBA-15 greffés par des amines secondaire et tertiaire ont montré une diminution de la surface spécifique S_{BET} considérable. Cependant, de petites différences de paramètres de texture ont été observées pour MAP / SBA-15 et DEAP / SBA-15.

✓ L'analyse thermogravimétrique a montré que les silices mésoporeuses sont stables dans le domaine allant de la température ambiante à environ 453 °C.

✓ Les diagrammes de diffraction des rayons X, des matériaux SBA-15, MAP / SBA-15 et DEAP / SBA-15, confirment leur structure hexagonale et leur pureté.

✓ Les images MEB du matériau SBA-15, montrent des agrégats allongés ($35 \times 5 \mu\text{m}^2$) constitués à partir de particules primaires en forme de bâtonnets ($1,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$).

✓ Les clichés MET montrent un arrangement uniforme des pores présentant une structure hexagonale de type "nid d'abeille".

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1]. T. Yamaguchi, Y. Wang, M. Komatsu, M. Ookawa. *Catal. Surv. Jpn.*, 5 (2002) 81.
- [2]. H. Matsushashi, M. Oikawa, K. Arata. *Langmuir*, 16 (2000) 8201.
- [3]. J.I. Di Cosimo, C.R. Apestegui. *J. Mol. Catal., A* 130 (1998) 177.
- [4]. S. Abello, F. Medina, D. Tichit, J. Perez-Ramirez, X. Rodriguez, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros. *Appl. Catal. A: General*, 281 (2005) 191.
- [5]. F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari. *Catal. Today*, 11 (1991) 173.
- [6]. S. Miyata. *Clays Miner.*, 31 (1983) 305.
- [7]. S. Brunauer, P. H. Emmet et E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- [8]. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquarol et T. Siemienniewska. *Pure and Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [9]. A. Vaccari. *Catal. Today.*, 41 (1998) 53.
- [10]. A. Khodakov, A.G. Constant, R. Bechara, V.L. Zholobenko. *J. Cata.*, 206, (2002) 230.
- [11]. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola et B. Venturelli. *Catal. Today*, 40 (1998) 207.
- [12]. R. L. Frost, H. J. Spratt, S. J. Palmer. *Spectrochimica Acta Part A: Mol. And Biomol. Spectr.*, 72 (2009) 984.
- [13]. F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette. *Clays and Clay Miner.*, 37 (1989) 396.
- [14]. I. Pausch, H. H. Lohse, K. Schurmann, R. Allmann. *Clays and Clay Miner.*, 34 (1986) 5.
- [15]. L. Obalova, M. Valaskova, F. Kovanda, Z. Lancy, et K. Kolinova. *Chem. Pap.*, 58 (2004) 40.
- [16]. F. Kovanda , K. Jiratova, J. Rymes, D. Kolousek. *Appl. Clay Sci.*, 18 (2001) 71.
- [17]. S. Albertazzi, F. Basile, P. Benito, P. Del Gallo, G. Fornasari, D. Gary, V. Rosetti, A. Vaccari. *Catal. Today*, 128 (2007) 258.
- [18]. Z. Yu, D. Chen, M. Ronning, T. Vralstad, E. Ochoa-Fernandez, A. Holmen. *Appl. Catal.A: General*, 338 (2008) 136.
- [19]. T. Tittabut et W. Trakarnpruk. *J. Am. Chem. Soc.*, 7 (2008) 2176.
- [20]. D.Scherrer. "Properties of crystals X-ray structural analysis" LEYBOLD Physics Leaflets, P.7.1.2.3.
- [21]. J.M. Fernandez, M.A. Ulibarri, F.M. Labajos, V. Rives. *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 2507.
- [22]. L. Castoldi,., R. Matarrese, L Lietti, P. Forzatti. *Appl. Catal. B:Environmental*, 90, (2009) 278.

- [23]. X. Yu, J. Wang, M. Zhang, P. Yang, L. Yang, D. Cao, J. Li, *Solid State Sci.*, 11 (2009) 376.
- [24]. S. D. Ross. "Inorganic Infrared and Raman Spectra". Mc Graw-Hill, UK (1972) 414.
- [25]. L. Obalova, M. Valaskova, F. Kovanda, Z. Lancy, K. Kolinova. *Chem. Pap.*, 58 (2004) 40.
- [36]. F.Y. Changa, K.J. Chao, H.H. Cheng, C.S. Tan, *Separation Purification Technology*, 70 (2009) 87.
- [27]. S.-N. Kim, W.-J. Son, J.-S. Choi, W.-S. Ahn. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 115 (2008) 497.
- [28]. H.Y. Huang, R.T. Yang, D. Chinn, C.L. Munson. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 2427.
- [29]. S. Kim, J. Ida, V.V. Guliants, J.Y.S. Lin. *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 6287.
- [30]. S. Loganathan, M. Tikmani, A. K. Ghoshal. *Langmuir*, 29 (2013) 3491.
- [31]. A. Olea, E. S. Sanz-Pérez, A. Arencibia, R. Sanz, G. Calleja. *Adsorption*, 19 (2013) 589.
- [32]. N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 84 (2005) 357.
- [33]. N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima, *Chem. Lett.*, 33 (2004) 510.
- [34]. X. Feng, G. Hu, X. Hu, G. Xie, Y. Xie, J. Lu, M. Luo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 4221.
- [35]. A. Zukal, H. Siklová, J. Cejka. *Langmuir*, 24 (2008) 9837.
- [36]. J. Lopez-Sanz, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, M. Sturm, R.M. Martin-Aranda, A.J. Lopez-Peinado, J. Cejka. *Catal. Today*, 187 (2012) 97.
- [37]. H. Balcar, J. Cejka, J. Sedlacek, J. Svoboda, J. Zednik, Z. Bastl, V. Bosacek, J. Vohlidal. *J. Mol. Catal. A*, 203 (2003) 287.
- [38]. M.F. Martins Borges, F.M. Fernandes Roleira, N.J. da Silva Pereira Milhazes, E.Uriarte Villares, L. Santana Penin, *Front. Med. Chem.*, 4 (2009) 23.
- [39]. K. Szczodrowski, B. Prélot, S. Lantenois, J. Zajac, M. Lindheimer, D. Jones, A. Julbe, A.V. D. Lee. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 110 (2008) 111.
- [40]. K.S.W.Sing, D.H.Everett, R.A.W.Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, J.Rouquerol et T. Siemieniewska. *Pure Appl.Chem.*, 57 (1985) 603.
- [41]. P. H. Emmet, S. Brunauer. *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 1553.
- [42]. M. W. McKittrick, C. W. Jones. *Chem. Mater.*, 15 (2003) 1132.
- [43]. J. Liu, X. Zhang, Y. Han, FS. Xiao. *Chem. Matter.*, 14 (2002) 1144.

[44]. M. Kruk, M. Jaroniec, TW. Kim, R. Ryoo. Chem. Matter., 15 (2003) 1327.

[45]. CG. Sonwane, PJ. Ludovice. J. Mol. Catal. A: Chem., 238 (2005) 135.

CHAPITRE III

REACTIVITE DES MATERIAUX

MESOPOREUX DANS LA REACTION

DE KNOEVENAGEL:

PARTIE I

DES SOLIDES A BASE

D'HYDROTALCITE Mg-Al

PARTIE II

DES SOLIDES A BASE DE LA SILICE

MESOPOREUSE SBA-15

PARTIE I

APPLICATION DES SOLIDES

A BASE D'HYDROTALCITE Mg-Al DANS

LA REACTION

DE KNOEVENAGEL

Introduction

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

En effet, ces matériaux ont de nombreux avantages, ils sont non corrosifs. Ils interviennent dans de nombreux secteurs économiquement très importants comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agrochimie, la pharmacochimie et sont moins nocifs pour l'environnement.

C'est en catalyse basique que le plus grand nombre de travaux est encore réalisé. Les matériaux type hydrotalcite deviennent actifs en tant que catalyseurs solides basiques vers 673 K et donnent des oxydes mixtes déshydratés et déshydroxylés [1].

Les réactions à assistance basique étudiées, concernent souvent les réactions de condensation en phase liquide comme l'auto-condensation de l'acétaldéhyde, la condensation aldolique et l'alkylation de la chaîne en alkyl aromatique. La condensation de Knoevenagel a été largement étudiée et utilisée pour mesurer la force des sites basiques [2]. 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 [3].

Dans ce travail, nous avons préparé des catalyseurs contenant des métaux alcalins de Li, Na, K à Cs imprégnés sur le support Mg-Al calciné à 500°C. Ce choix a été dicté par leur grande stabilité dans un milieu basique, actif dans la réaction de condensation de Knoevenagel [4]. Un travail antérieur similaire entrepris par Zienkiewicz et al. ont montré que l'imprégnation des métaux alcalins sur le support Nb-MCM-41 dans la synthèse des intermédiaires dihydropyridines conduit à une bonne activité et sélectivité de la réaction de Knoevenagel [5].

Corma et al. ont étudié l'activité et la sélectivité d'une hydrotalcite Mg-Al calcinée pour la condensation du benzaldéhyde avec des composés méthylènes activés de différents pKa. Ces travaux ont souligné la présence de sites basiques pour l'hydrotalcite calcinée avec un pKa de l'ordre de 14 [6].

I. Application catalytique à la réaction de Knoevenagel

Les catalyseurs préparés selon le protocole décrit dans le chapitre 2 ont été testés dans la réaction de Knoevenagel en phase liquide. Il s'agit de la condensation du benzaldéhyde avec des esters maloniques tels que le cyanoacétate d'éthyle ($pK_a = 9$), l'acétoacétate d'éthyle ($pK_a = 10,7$) et le malonate d'éthyle ($pK_a = 13,3$).

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 supports hydrotalcites imprégnés par des métaux alcalins M / Mg-Al (M=Li, Na, K et Cs) dans la réaction de Knoevenagel pour l'obtention des intermédiaires des dihydropyridines (schéma 1).

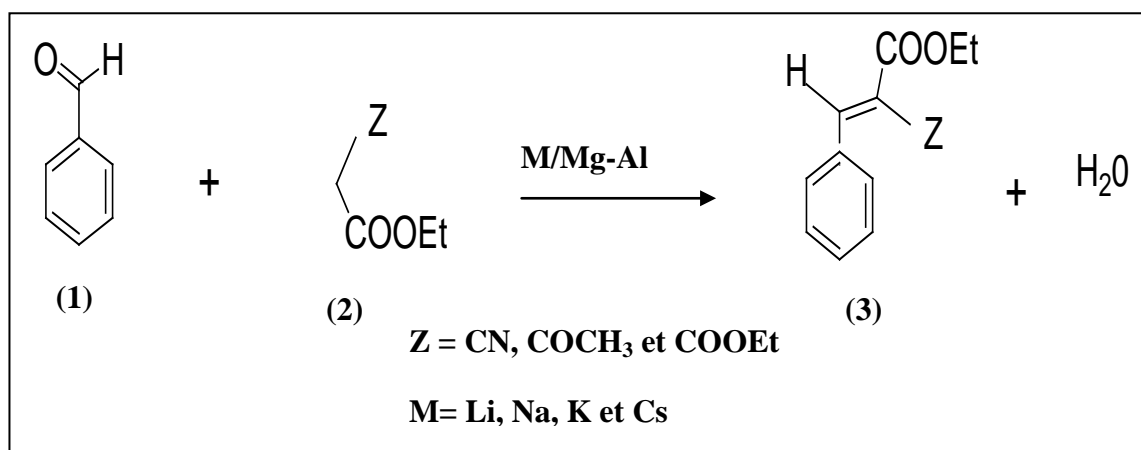


Schéma 1. Condensation du benzaldéhyde (1)
avec des esters maloniques (2) dans la réaction de Knoevenagel.

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) [7]. Ce sont des médicaments utilisés dans la ligne des canaux calciques bloquants [8].

La réaction de Hantzsch est généralement utilisée pour la préparation des dérivés 4-aryl-1,4-dihydropyridine (5) (Schéma 2), par condensation du benzyliden-acétoacétate d'alkyle (3) avec B-aminocrotonate alkyle (4), elle mène à des rendements élevés et une purification plus facile.

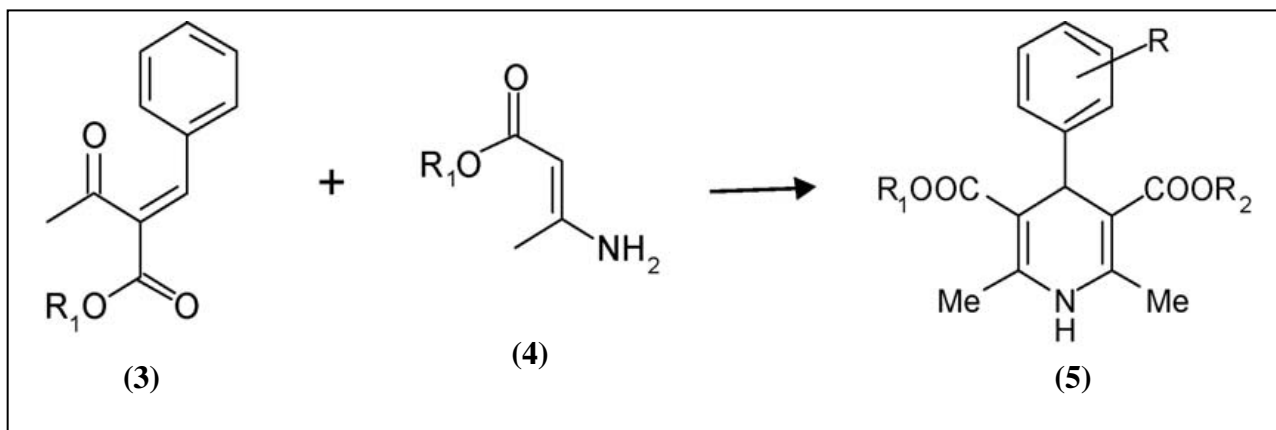


Schéma 2. Préparation de 4-aryl-1,4-dihydropyridine (5) à partir de la réaction de Hantzsch, condensation de benzylidène acétoacétate d'alkyle (3) avec B-aminocrotonate alkyle (4).

Dans ce travail, nous avons utilisé la condensation de Knoevenagel catalysée par des supports hydrotalcites imprégnés par des métaux alcalins pour préparer des intermédiaires des dihydropyridines, en étudiant les paramètres suivants:

- Influence du temps sur la condensation du benzaldéhyde avec les esters maloniques dans la série 1 et la série 2.
- Influence de la nature du cation métallique.
- Effet de la température de réaction.
- Effet de la charge catalytique sur le rendement de la réaction.
- Effet de la position du substituant sur le benzaldéhyde.

II. Mécanisme réactionnel

D'après les mécanismes réactionnels rapportés dans la littérature, la première partie de cette réaction est la formation du produit de Knoevenagel qui est le benziliden acétoacétate éthylique catalysé par M/Mg-Al (schéma 3).

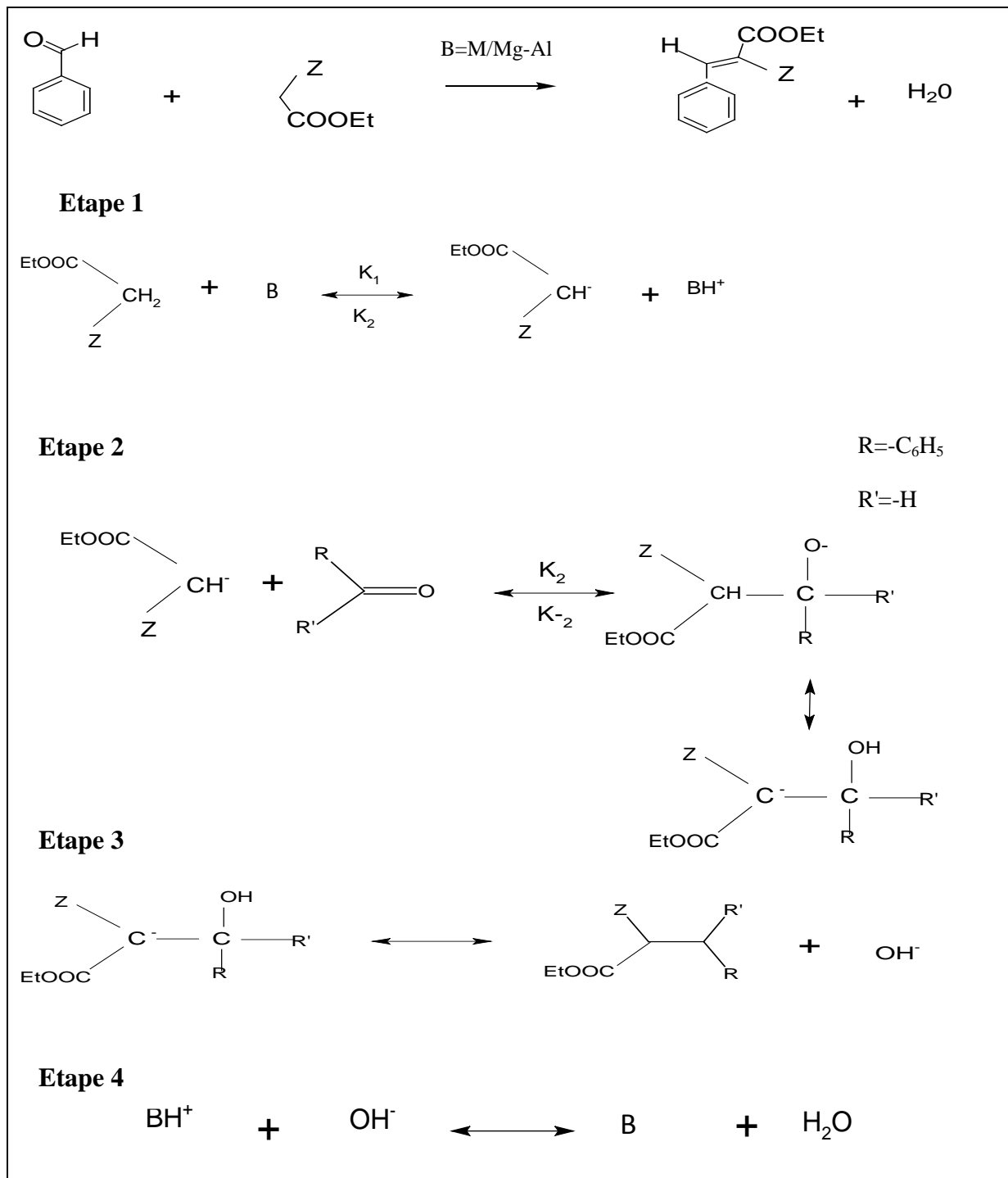


Schéma 3: Mécanisme réactionnel de condensation de Knoevenagel [9].

Le mécanisme de cette réaction a été décrit par Calvino et al et comprend quatre étapes [9].

- **Etape 1:** Le catalyseur basique extrait un proton à partir du composé à méthylène actif formant un anion énolate.
- **Etape 2:** L'énolate formé dans l'étape 1 est ajouté au groupe carbonyle de l'aldéhyde, donnant naissance à une nouvelle liaison C-C. Le produit d'addition généré s'équilibre rapidement avec sa forme tautomère (qui supporte la charge négative sur l'atome de carbone).
- **Etape 3:** L'élimination du groupe hydroxyle sous la forme d'ion hydroxyde, conduisant à la formation du produit de condensation.
- **Etape 4:** L'eau est formée dans le milieu réactionnel puis il y a régénération du catalyseur.

III. Protocole expérimental

Dans un ballon de 250 ml, on introduit un mélange équimoléculaire de benzaldéhyde et d'un composé méthylénique, en absence de solvant. Le mélange est maintenu dans un bain de silicone thermostaté sous agitation magnétique à une température de 140°C. Le choix de cette température résulte de plusieurs tests catalytiques visant à augmenter le rendement de la réaction. Par ailleurs, les travaux de Zienkiewicz et al. ont trouvé des rendements élevés pour une température de chauffage variant entre 140 et 150°C dans la préparation des dihydropyridines [5].

Après 5 minutes de réaction, une masse de 50 mg de catalyseur a été ajoutée 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 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.

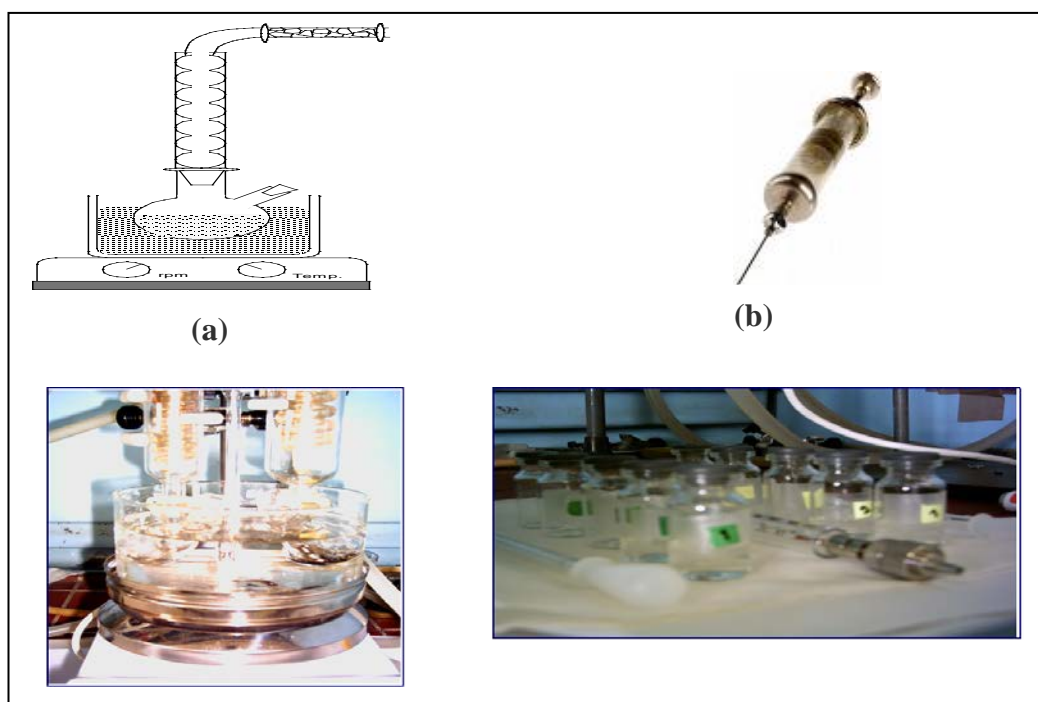


Figure 1: Dispositif expérimental utilisé pour réaliser la réaction de Knoevenagel.

a) Une représentation de système de réaction d'un réacteur de type batch.

b) Une seringue munie d'un filtre.

IV. Résultats et discussion

Les intermédiaires des dérivés de 4-aryl-1,4-dihydropyridine ont été synthétisés à partir de la condensation du benzaldéhyde (1) avec les trois composés méthyléniques actifs (2) suivants : le cyanoacétate d'éthyle, ($pK_a = 9$), l'acétoacétate d'éthyle, ($pK_a = 10,7$) et le malonate d'éthyle, ($pK_a = 13,3$).

Cette étude a été réalisée en présence de catalyseurs des deux séries, obtenus par imprégnation de sels de métaux alcalins Li, Na, K et Cs avec des teneurs de 1 % et 5 % en poids sur le support Mg-Al calciné. Ces solides sont connus pour leur forte basicité et favorisent de ce fait la réaction de Knoevenagel [10, 11].

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 Gutierrez et Blasco a confirmé que la présence des métaux alcalins 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 Pechmann pour la préparation des coumarines [12, 13]. De même, Zienkiewicz et Calvino, ont montré que le l'imprégnation des métaux

alcalins sur le support MCM-41 augmente la sélectivité des produits dans la réaction de Knoevenagel [5, 14]. Il semble qu'une faible basicité implique une conversion du réactif plus faible. Cependant, une forte basicité pourrait être néfaste et conduire à une perte de sélectivité pour le produit désiré en raison de l'apparition de produits secondaires [9].

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 les trois composés à méthylène actif en fonction du temps sur les hydrotalcites imprégnés par des métaux alcalins M (1% en poids) / Mg-Al (M =Li, Na, Cs, K). La température de la réaction est maintenue constante tout au long de la manipulation pendant 5heures.

a. Etude en fonction du temps de la condensation du benzaldéhyde avec le cyanoacétate d'éthyle

Le benziliden cyanoacétate éthylique (3) est formé à partir de la condensation du benzaldéhyde (1) avec le cyanoacétate d'éthyle (2) selon la réaction suivante (schéma 4).

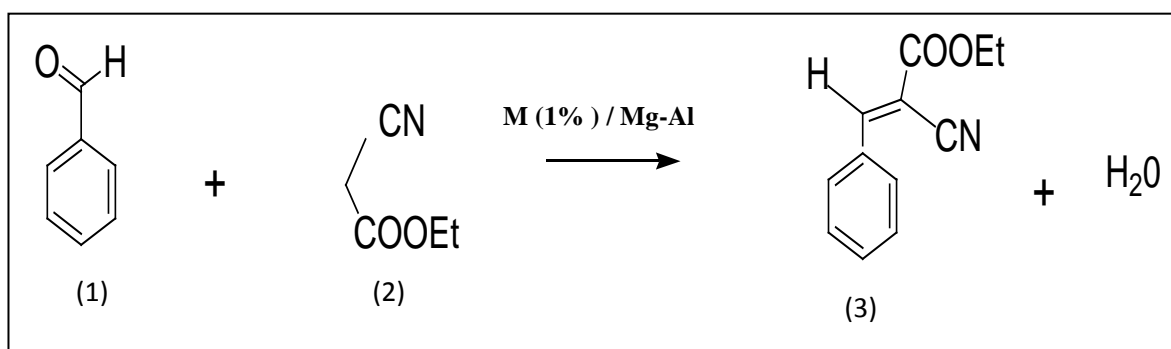


Schéma 4: Condensation du benzaldéhyde avec le cyanoacétate d'éthyle en présence du catalyseur M (1%) / Mg-Al (M =Li, Na, Cs, K).

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

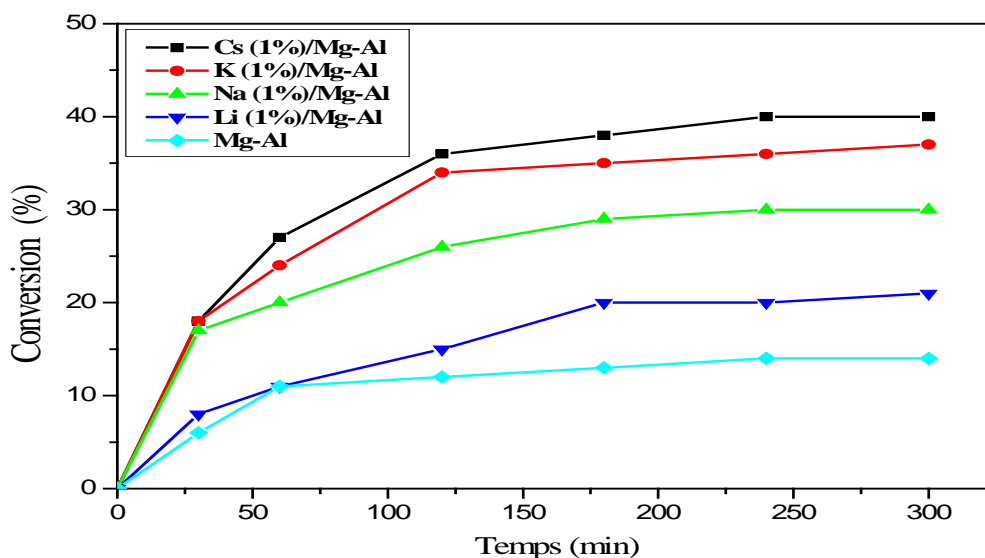


Figure 2: Conversion du benzaldéhyde avec le cyanoacétate d'éthyle dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 1.

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 15 à 40 % pour les échantillons M / Mg-Al de la série 1 et pour le composé de référence Mg-Al, le taux de conversion est de 10 %.

b. Etude en fonction du temps de la condensation du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle

La condensation du benzaldéhyde (1) avec l'acétoacétate d'éthyle (2) est donné par la réaction ci-dessous (schéma 5).

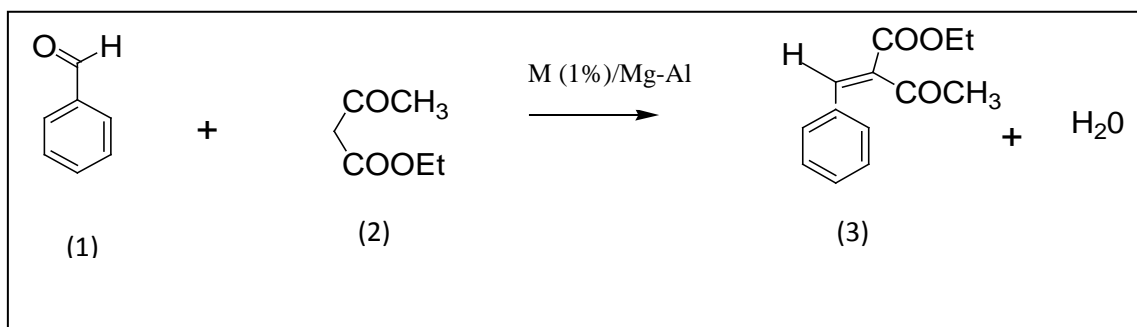


Schéma 5 : Condensation du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle en présence du catalyseur M (1%) / Mg-Al (M =Li, Na, Cs, K).

Les résultats de la conversion du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle en fonction du temps de réaction sont illustrés sur la figure 3.

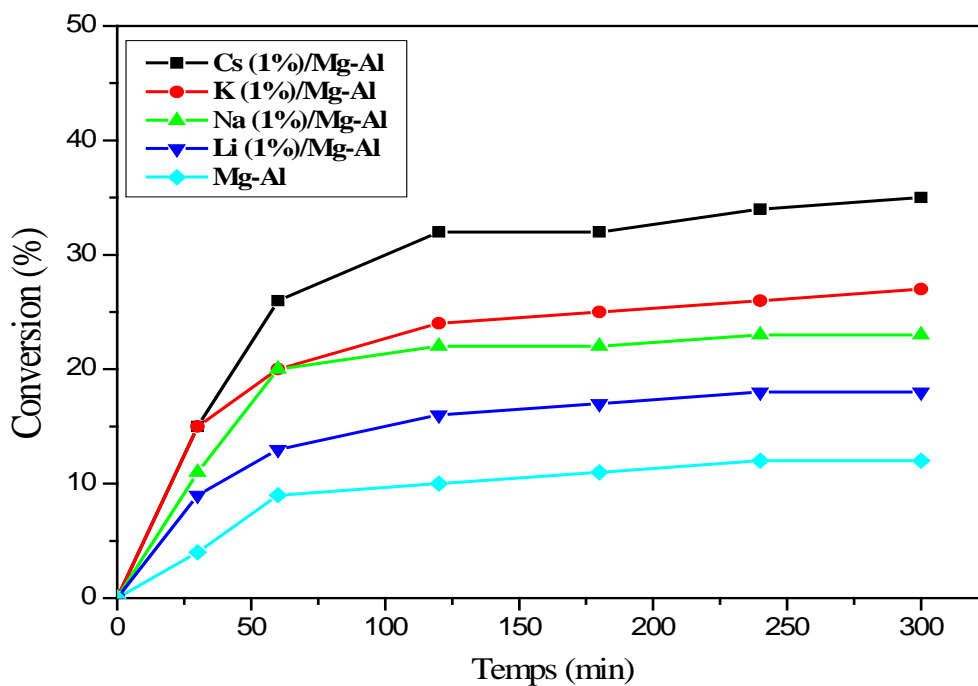


Figure 3: Conversion du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 1.

D'après ces résultats (figures 2 et 3), nous constatons que les conversions obtenues sont plus élevées pour le cyanoacétate d'éthyle que pour l'acétoacétate d'éthyle, elles sont respectivement de 40 % et de 35 %.

c. Etude en fonction du temps de la condensation du benzaldéhyde avec le malonate d'éthyle

La condensation du benzaldéhyde en présence du malonate d'éthyle est décrite selon le schéma 6 suivant.

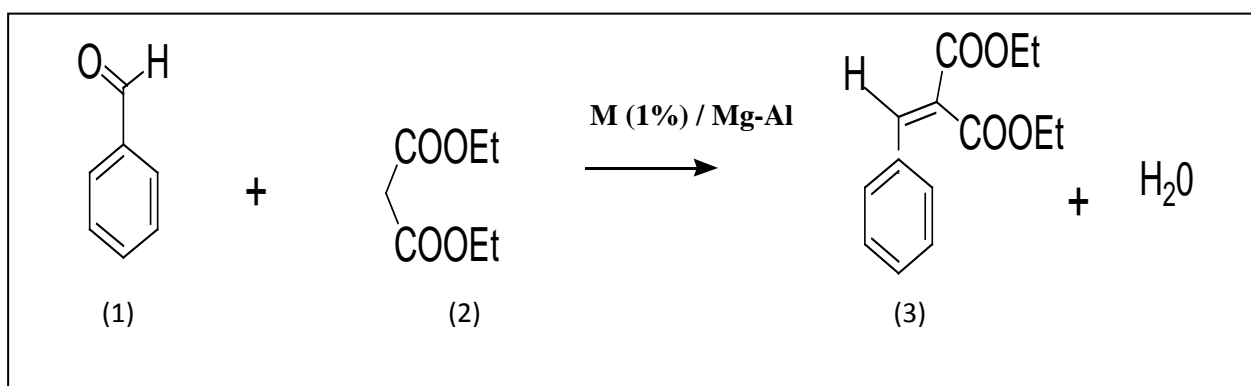


Schéma 6: Condensation du benzaldéhyde avec le malonate d'éthyle en présence du catalyseur M (1%) / Mg-Al (M =Li, Na, Cs, K).

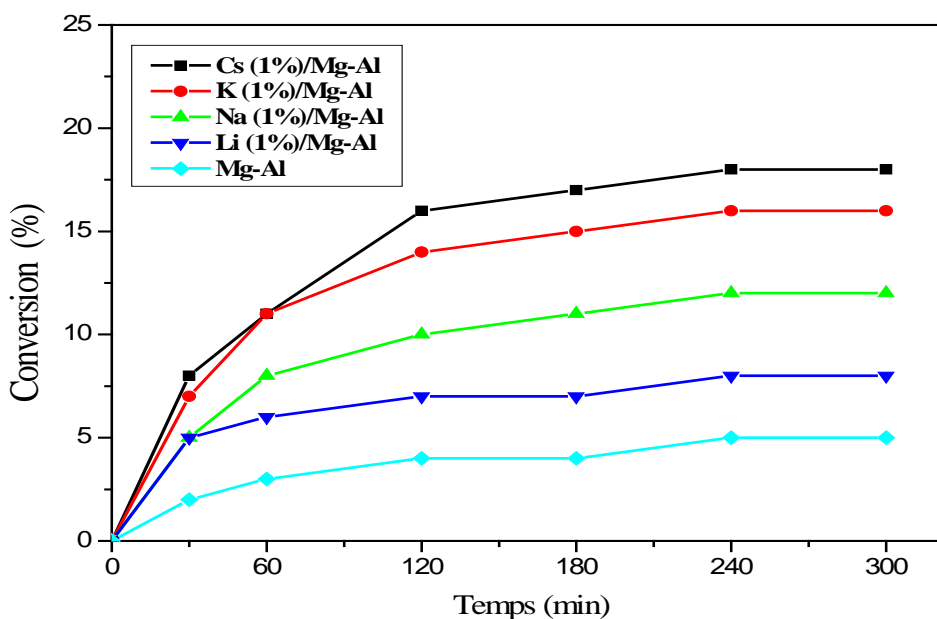


Figure 4: Conversion du benzaldéhyde avec le malonate d'éthyle dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 1.

La figure 4 montre la courbe de conversion en fonction du temps obtenue lors de la condensation du benzaldéhyde avec le malonate d'éthyle à ($pK_a=13,3$).

Dans les mêmes conditions que précédemment, nous remarquons que la conversion atteint seulement 18 %.

Cette étude de l'influence du réactif méthylique nous a permis de montrer que les conversions plus faibles obtenues pour le malonate d'éthyle par rapport aux cyanoacétate d'éthyle et l'acétoacétate d'éthyle peuvent s'expliquer par la difficulté de formation de la liaison C-C entre l'énolate et le groupement carbonyle dans le cas du malonate d'éthyle.

L'ordre de conversions obtenu pour les trois énolates se justifie aussi par la nature et la force même des sites basiques de ces derniers (pK_a Cyanoacétate d'éthyle < pK_a Acétoacétate d'éthyle < pK_a Malonate d'éthyle) qui empêcheraient la libération du proton issu du malonate d'éthyle par le catalyseur pour conduire à la formation de l'anion énolate (schéma 3). La réaction reste incomplète dans le temps.

En effet, une forte basicité du solide catalytique pourrait conduire à une perte de sélectivité pour le produit désiré, car une mole de produit de Knoevenagel peut réagir de nouveau avec une autre mole de malonate d'éthyle pour donner différents produits.

Dans leur étude de la condensation du benzaldéhyde avec le malonate d'éthyle en présence de catalyseurs de type oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et Nb_2O_5), Calvino-Casilda et al. ont aussi obtenu de faibles conversions [9].

Suite à cette étude nous observons que les conversions moyennes du benzaldéhyde en présence des trois esters maloniques évoluent de manière décroissante comme l'indique la séquence suivante:

Cyanoacétate d'éthyle \geq Acétoacétate d'éthyle \gggg Malonate d'éthyle.

Les résultats catalytiques révèlent que la conversion du benzaldéhyde en intermédiaires des dihydropyridines dépend essentiellement de la basicité des esters maloniques.

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 M (5% en poids) / Mg-Al (M = Li, Na, K et Cs) en présence des réactifs suivants: le cyanoacétate d'éthyle à ($\text{pK}_a = 9$) et l'acétoacétate d'éthyle à ($\text{pK}_a = 10,7$) suivant les mêmes conditions expérimentales. Pour cette série, nous avons éliminé l'étude du malonate d'éthyle, compte-tenu des faibles taux de conversion obtenus précédemment. Les conversions enregistrées lors de cette étude sont illustrées sur les figures 5 et 6.

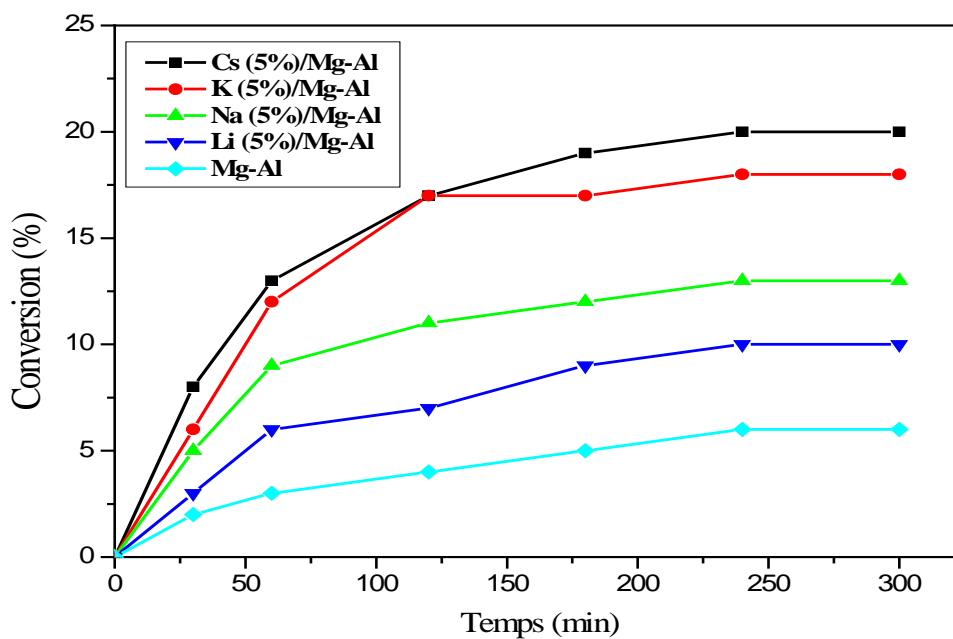


Figure 5: Conversion du benzaldéhyde avec le cyanoacétate d'éthyle dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 2.

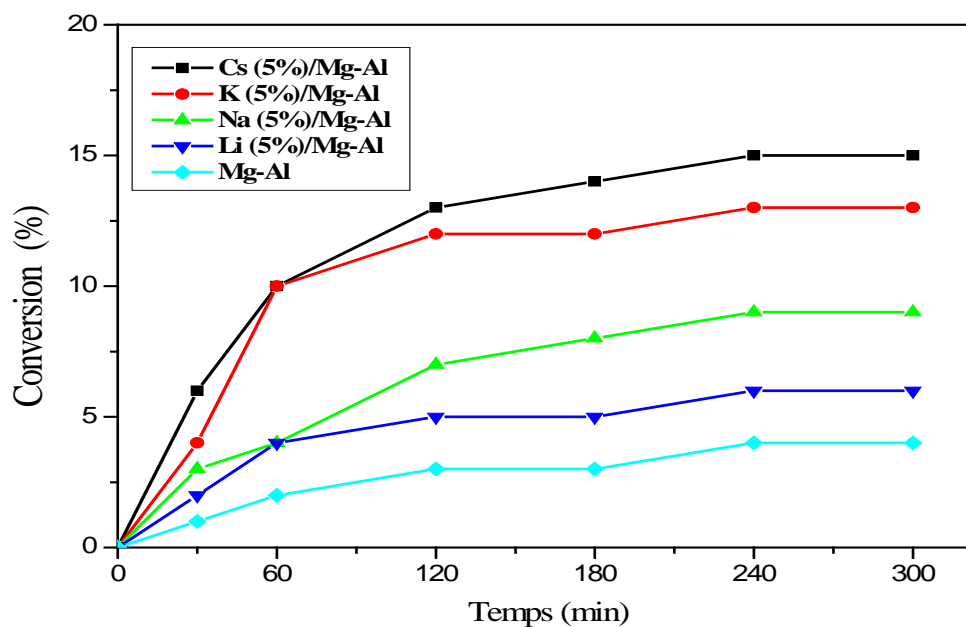


Figure 6: Conversion du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 2.

Les résultats catalytiques montrent que, dans le cas de la série 2 aussi, les taux de conversion des catalyseurs M / Mg-Al sont supérieurs au taux de conversion du composé non imprégné Mg-Al.

Les taux de conversion obtenus pour les composés de cette série varient entre 9 % et 20 % avec le cyanoacétate d'éthyle et 6 % à 15 % avec l'acétoacétate d'éthyle, ce résultat confirme l'importance de la force de basicité du groupement méthyl.

Les taux de conversion sont nettement plus faibles que pour la série 1, il apparaît donc, qu'il y a un taux d'imprégnation à respecter, une forte charge massique des métaux alcalins pendant l'imprégnation, pourrait être une cause de la désactivation du catalyseur.

3. Influence de la nature du cation métallique

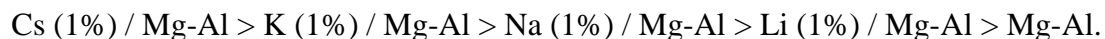
Le tableau 1 regroupe les résultats des conversions du benzaldéhyde sur des catalyseurs contenant 1% en poids des métaux alcalins de Li, Na, K et Cs imprégnés sur le support Mg-Al calciné.

Tableau 1: Les conversions du benzaldéhyde avec les esters maloniques dans la série 1 à T=140°C, durée 5heures.

Catalyseurs	Conversions (%) du benzaldéhyde		
	Cyanoacétate d'éthyle (pKa =9)	Acétoacétate d'éthyle (pKa = 10,7)	Malonate d'éthyle (pKa = 13,3)
Mg-Al calciné	10	9	4
Cs (1%) / Mg-Al	40	35	18
K (1%) / Mg-Al	36	27	16
Na (1%) / Mg-Al	27	23	12
Li (1%) / Mg-Al	15	16	7

Notre travail montre que l'ajout de cation monovalent, conduit à des taux de conversions relativement élevés.

Pour les trois esters maloniques, les résultats montrent que le taux de conversion du benzaldéhyde dans la série 1 suit l'ordre suivant :



Il atteint 40% dans le cas du solide Cs (1%) / Mg-Al, contre seulement 10 % en présence du solide de référence Mg-Al. Ces résultats vont dans le sens de l'étude de Castoldi, et al. qui a montré dans des réactions d'oxydation en présence des métaux alcalino-terreux, que la basicité de ces métaux augmente le rendement de la réaction [15]. Ils confirment la conclusion de l'étude de Perez-Ramirez, qui met en évidence l'influence des cations alcalins sur la dissociation de la liaison d'hydrogène pendant la réaction de condensation [16].

Pour la série étudiée, nous avons constaté dans tous les cas que les conversions du benzaldéhyde sont meilleures pour le catalyseur Cs (1%) / Mg-Al. Ce fait peut s'expliquer par la nature très réductrice de Cs qui en se transformant en l'ion Cs⁺ pourrait faciliter rapidement la dissociation de l'hydrogène du méthylène actif en formant un anion énolate.

En effet, des études rapportent que Cs (1%) / Mg-Al permet la libération des sites actifs occupés probablement par des espèces intermédiaires adsorbées à la surface du catalyseur [17, 18]. La plupart des sites basiques sont alors disponibles et efficaces pour la formation des intermédiaires des dihydropyridines.

Le tableau 2 regroupe les conversions du benzaldéhyde en présence des catalyseurs de la série 2: M (5% en poids) / Mg-Al, M= Li, Na, K et Cs avec le cyanoacétate d'éthyle et l'acétoacétate d'éthyle.

Tableau 2: Les conversions du benzaldéhyde avec le cyanoacétate d'éthyle et l'acétoacétate d'éthyle dans la série 2 à T=140°C, durée 5heures.

Catalyseurs	Conversions (%) de benzaldéhyde	
	Cyanoacétate d'éthyle (pKa = 9)	Acétoacétate d'éthyle (pKa = 10,7)
Mg-Al calciné	6	4
Cs (5%) / Mg-Al	20	15
K (5%) / Mg-Al	18	13
Na (5%) / Mg-Al	13	9
Li (5%) / Mg-Al	9	6

Cette diminution des performances catalytiques de la série 2 peut s'expliquer par la formation d'amas de cristallites lors de l'imprégnation de 5 % en poids, entraînant un bouchage des pores et entravant ainsi le bon déroulement de la réaction. Cette interprétation est tout à fait en accord avec les valeurs des surfaces BET et des volumes poreux obtenus pour les différents composés. L'analyse par diffraction de rayons X a en outre montré de façon évidente que la taille des particules des métaux varie inversement avec la surface spécifique BET.

Ainsi, la surface spécifique de Cs plus importante est due au fait qu'une taille de particules de Cs plus élevée empêche l'obturation des pores, contrairement au cas des autres métaux.

En outre, une charge massique plus élevée induit de plus faibles interactions de ces métaux à la surface du matériau, ce qui mène à une faible sélectivité et à la formation de produits secondaires [9].

La figure 7 donne les taux de conversion pour les deux séries étudiées.

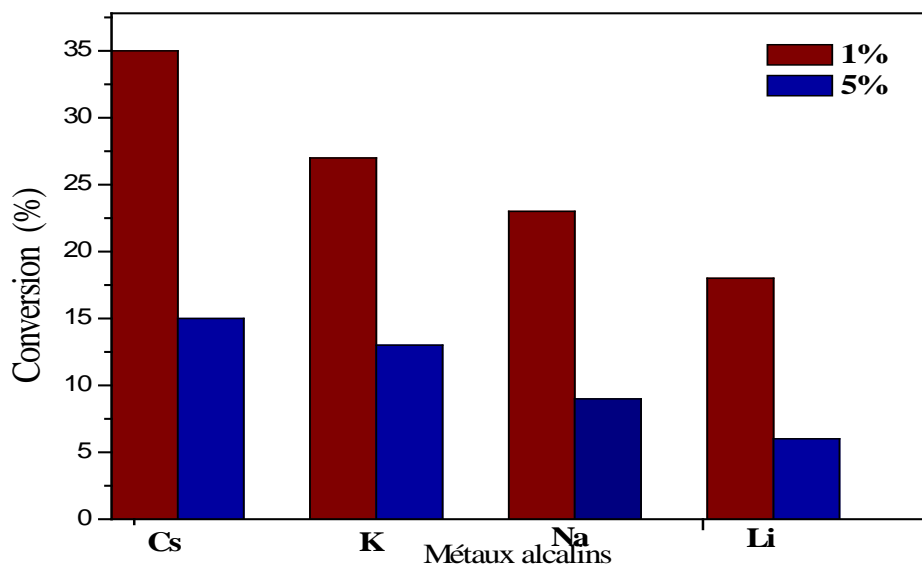


Figure 7: Comparaison des conversions du benzaldéhyde obtenus par les deux séries 1 % et 5 %.

En conclusion, il est bien clair que l'imprégnation des supports hydrotalcites avec les métaux alcalins à 1% est meilleure pour la réaction de condensation du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle. Ce résultat est en parfait accord avec la déduction de Tittabut et Martin [18, 19]. Ces auteurs ont utilisé une imprégnation de l'ordre de 0,5 % en poids de métaux alcalins sur les supports des hydrotalcites calcinés, à une température de réaction 100°C et un temps de réaction de 9 heures, ces auteurs atteignent un rendement de 87 %.

Enfin, il est évident que les résultats catalytiques dépendent fortement de la basicité du réactif d'une part et de celle du catalyseur d'autre part. En effet, ils montrent que la basicité augmente avec le rayon ionique et donc la taille du cation introduit dans la matrice des supports hydrotalcite, que la nature anionique de la structure d'hydrotalcite augmente au fur et à mesure que la densité de charge du cation diminue (figure 8).

$Cs (1\%) / Mg-Al > K (1\%) / Mg-Al > Na (1\%) / Mg-Al > Li (1\%) / Mg-Al > Mg-Al$.

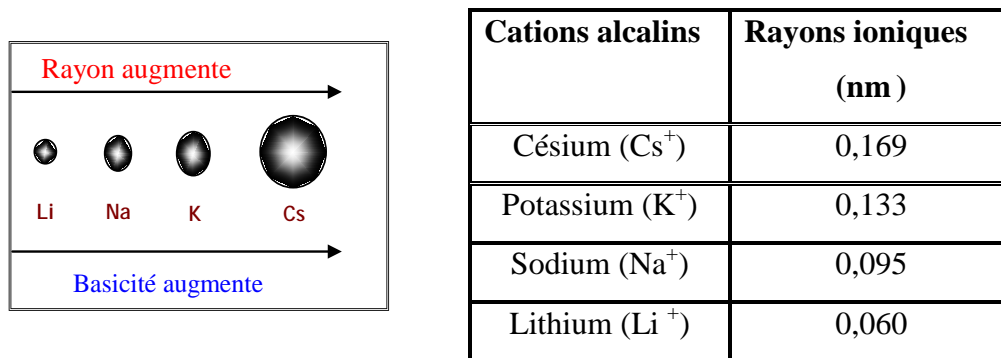


Figure 8: Rayons ioniques des cations alcalins.

Par conséquent, il est clair que la taille des cations définit le degré de basicité du catalyseur.

Le même ordre de l'activité a été trouvé dans la réaction étudiée par Martin et al [20]. Ces derniers ont montré que la réaction de Knoevenagel, est un modèle pour estimer la résistance basique des catalyseurs solides (zéolithes, argiles, charbons, oxydes, etc...). Les meilleures conversions du benzaldéhyde en intermédiaires des dihydropyridines sont obtenues en présence du catalyseur Cs (1%) / Mg-Al et le réactif l'acétoacétate d'éthyle, nous les retenons de ce fait pour la suite des travaux

4 .Etude de l'effet de la température de réaction

Dans cette partie de notre étude, nous avons étudié, l'influence de la température de la réaction sur les performances catalytiques du Cs (1 %) / Mg-Al à 140, 150 et 160°C pendant 5 heures de réaction. Ces températures ont été choisies en rapport avec les données de la littérature d'une part et d'autre part, lors des essais que nous avons menés, nous avons constaté que la couleur du catalyseur ne semble pas changer pour les trois réactions [5]. Un test à basse température sur le catalyseur Cs (1%) / Mg-Al ne présente aucune activité catalytique.

Il ressort des résultats obtenus que l'activité catalytique augmente au cours du temps pour atteindre un palier au bout de 120 minutes de réaction.

Les résultats rapportés sur la figure 9 montrent que l'activité du solide et la conversion du benzaldéhyde en intermédiaires des dihydropyridines varie sensiblement en fonction de la température de la réaction.

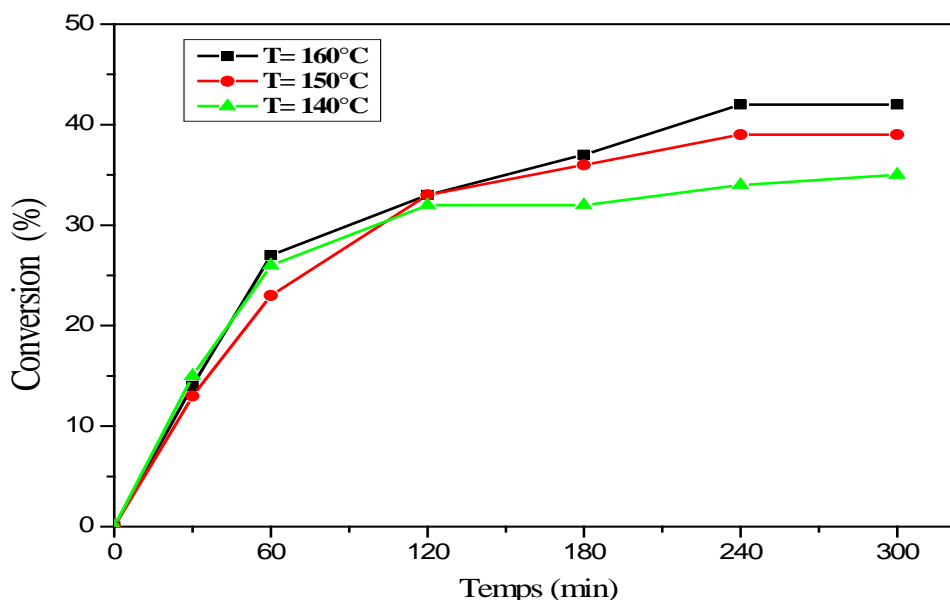


Figure 9: Effet de la température de réaction sur la conversion du benzaldéhyde.

Les conversions du benzaldéhyde obtenues sont de l'ordre de 35 %, 39 % et 42%. Il apparaît clairement que l'augmentation de la température de réaction n'influe que légèrement sur les conversions du benzaldéhyde. Par souci d'économie d'énergie nous retenons la température 140°C pour la suite des travaux.

5. Etude de l'effet de la charge catalytique sur le rendement de la réaction

Nous avons étudié, l'effet de la charge catalytique en utilisant le catalyseur Cs (1%) / Mg-Al, sur le déroulement de la réaction de Knoevenagel dans les mêmes conditions opératoires, la charge catalytique choisie est de 25 mg et 50 mg du Cs (1%) / Mg-Al.

Les résultats de cette étude sont illustrés sur la figure 10.

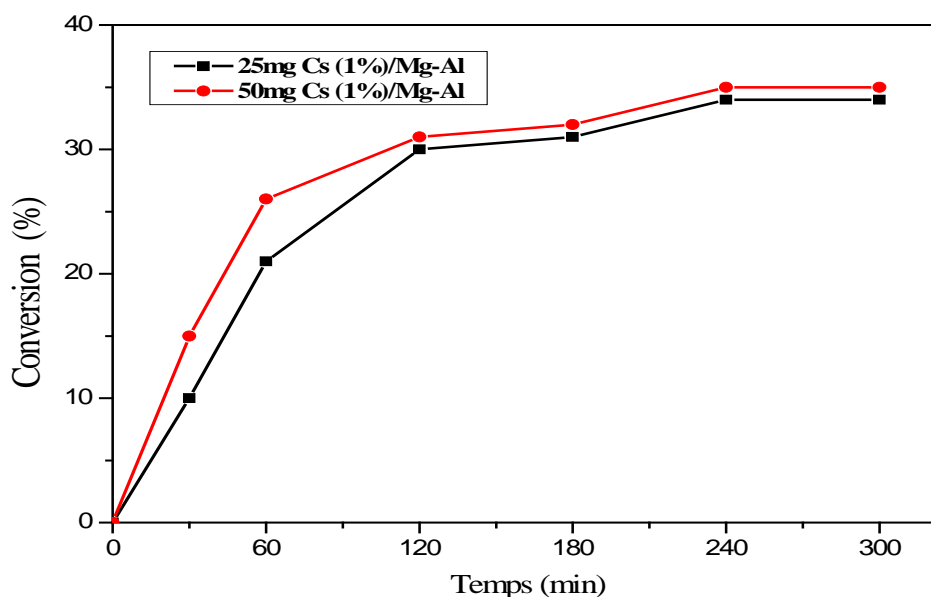


Figure 10: Evolution des conversions du benzaldéhyde en fonction du temps selon la variation de la charge catalytique Cs (1%) / Mg-Al.

D'après la figure 10, nous remarquons que l'augmentation de la charge catalytique n'a qu'une très faible incidence sur les conversions, notamment lorsque l'état stationnaire est atteint. Les taux de conversion obtenus sont respectivement de 35 % pour une charge massique de 50 mg contre 34 % pour une charge massique de 25 mg.

25 mg de catalyseur Cs (1%) / Mg-Al suffisent pour la formation des intermédiaires des dihydropyridines. Nous avons constaté qu'un excès de catalyseur entraîne la formation d'un solide juste au début de la réaction, ce qui pourrait expliquer le fait qu'il n'y ait pas d'amélioration du rendement.

6. Etude de l'effet de benzaldéhyde substitué

Pour cette étude, nous avons utilisé le groupement NO_2 comme substituant qui occupera différentes positions sur le noyau benzylique (ortho et para dans le benzaldéhyde) pour l'obtention des intermédiaires des dihydropyridines du type (3) (schéma 7).

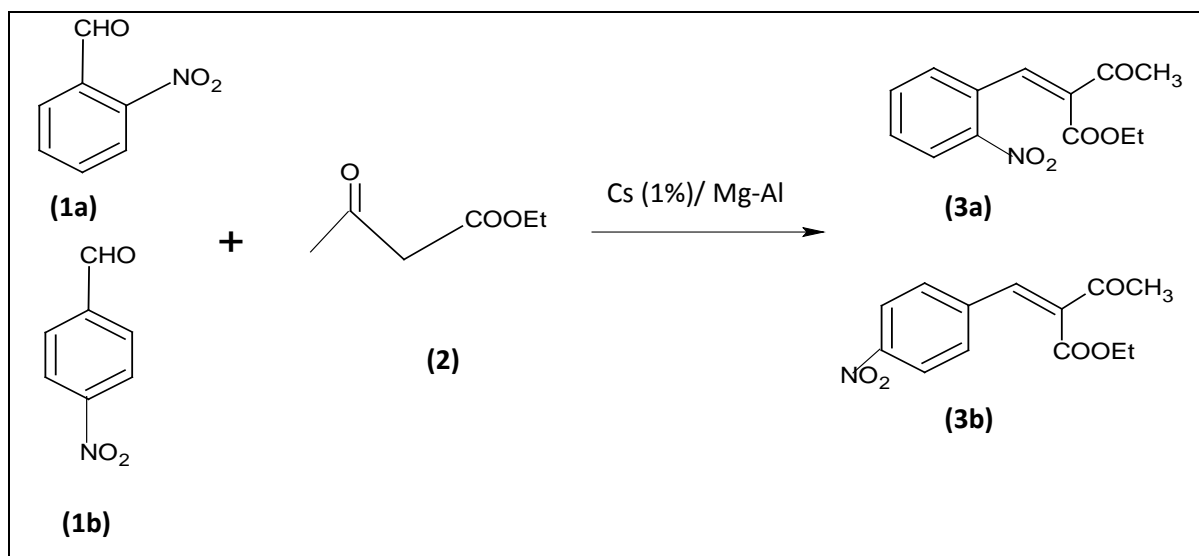


Schéma 7: Condensation du benzaldéhyde substitué (1a-b) avec l'acétoacétate d'éthyle (2) pour la synthèse des intermédiaires dihydropyridines de type (3a-b).

La préparation des intermédiaires de 4-aryl-1,4-dihydropyridine (3a-b) a été réalisée en utilisant une solution de benzaldéhyde substitué (1a-b) tel que 2-nitrobenzaldéhyde (1-a) et l'acétoacétate d'éthyle (2) sans solvant. Le montage est le même que celui décrit précédemment (figure 1). Le mélange est maintenu dans un bain de silicone thermostaté sous agitation permanente à 140°C. Une masse de 50 mg de Cs (1%) / Mg-Al sont rajoutés en début de réaction. Des échantillons sont prélevés périodiquement avec une seringue munie d'un filtre. L'évolution de la réaction pendant 5 heures est suivie par chromatographie en phase gazeuse. On répète la réaction avec le 4-nitro-benzaldéhyde (1-b) en suivant les mêmes conditions.

Les résultats sont repris sur les courbes de la figure 11 et le tableau 3 donnent les taux de conversion au bout de 5 heures de réaction. On constate qu'en présence de groupe électro-attracteur (NO₂) en position para ou ortho les conversions sont de l'ordre de 21 % alors qu'avec le benzaldéhyde non substitué elle est de l'ordre de 35 %.

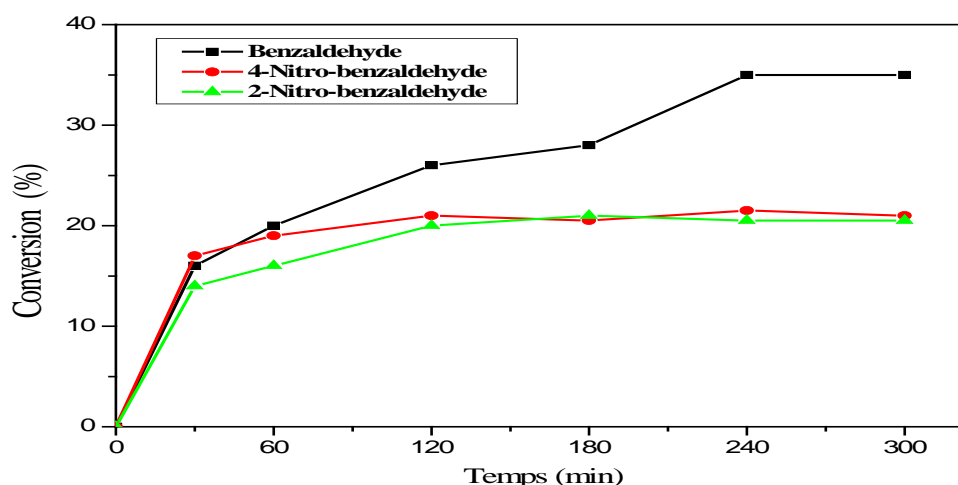


Figure 11: Effet de la substitution sur la conversion de benzaldéhyde substitué avec l'acétoacétate éthyle et Cs (1%) / Mg-Al à T=140°C.

Après 120 minutes de réaction, nous notons pratiquement aucun changement important dans les conversions du benzaldéhyde substitué en position para ou ortho.

Il apparaît que le catalyseur a subi un empoisonnement des sites actifs, dû à l'encombrement stérique de produits secondaires provenant de l'oxydation du benzaldéhyde, ainsi que de la condensation du produit de Knoevenagel avec une autre molécule d'acétoacétate d'éthyle. Les travaux de Zienkiewicz et al sur l'effet du groupement NO₂ substitué en position ortho et para sur le benzaldéhyde catalysé par Rb-Nb / MCM-41 vont dans le même sens que nos résultats [5].

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 3: Les conversions de benzaldéhyde substitué avec l'acétoacétate éthyle et Cs (1%) / Mg-Al à T= 140°C.

Catalyseur	Substituants		Conversions (%) de benzaldéhyde substitué
Cs (1%) / Mg-Al	H	H	35
	NO ₂	H	20.8
	H	NO ₂	21

Suite à cette étude, nous retenons que la réactivité de nos solides évolue selon la séquence décroissante suivante:



Conclusion

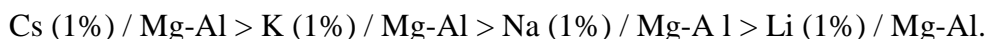
Pour évaluer les performances catalytiques des solides issus des hydrotalcites Mg-Al synthétisés, nous les avons testés selon la réaction de condensation du benzaldéhyde.

Nous avons donc dans un premier temps identifié les conditions opératoires optimales en entreprenant une étude systématique des paramètres réactionnels comme la température, la charge catalytique et la teneur en phase active. La transformation du benzaldéhyde catalysé par des hydrotalcites calcinés et imprégnés conduit à la formation des intermédiaires des dihydropyridines.

La nature des mécanismes intervenant dans ces réactions est liée à la nature du cation métallique déposé sur le support catalytique. Les principales conclusions que l'on peut établir sont les suivantes :

✓ L'étude de la réaction en fonction de la nature du réactif a montré que de faibles conversions sont obtenues dans le cas de la condensation du benzaldéhyde en présence du malonate d'éthyle ($pK_a = 13,3$).

✓ Les solides examinés dans cette étude s'avèrent peu sélectifs pour la formation des intermédiaires des dihydropyridines. Nous classons de ce fait nos matériaux selon l'ordre décroissant de leur performances catalytiques comme suit:



✓ Une teneur en phase active Cs (1%)/Mg-Al semble convenir pour l'obtention de bons rendements catalytiques en réaction de la condensation du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle.

✓ Le rendement a atteint son maximum dans le cas du benzaldéhyde, contrairement à celui du benzaldéhyde substitué.

PARTIE II

APPLICATION DES SOLIDES A BASE DE

LA SILICE MESOPOREUSE SBA-15

DANS LA REACTION

DE KNOEVENAGEL

Introduction

L'étude bibliographique du premier chapitre a montré que les travaux sur les silices mésoporeuses ordonnées a connu des progrès impressionnants depuis la découverte des MCM-41 et SBA-15 par les scientifiques de Mobil Corporation en 1992 [21].

Matos et al. ont utilisé les matériaux MCM-41 sans greffage [22]. Ils ont montré que ces matériaux sont capables de catalyser le pyrazole. De même, d'après Sobczak et al. les amines-greffées sur les matériaux MCM-41 sont efficaces dans l'isomérisation du safrole [23]. Par ailleurs Blasco et al. ont utilisé les mêmes matériaux dans plusieurs réactions comme la condensation de Knoevenagel et la synthèse d'imidazoles sous activation ultrasons [24, 25]. Ils ont réussi à montrer que les matériaux MCM-41 sont très actifs et efficaces pour les réactions de Knoevenagel.

D'autre part, la compréhension de ces processus catalytiques est confrontée à de nombreuses difficultés et nécessite la connaissance de données structurales précises concernant ces matériaux à base de silice amorphe. Notamment, les détails atomistiques et les caractéristiques énergétiques qui peuvent être fournis par des techniques de simulation par ordinateur et permettre de ce fait une vision globale des régions d'interface sur la silice amorphe [26-28]. Dans ce contexte, différentes approches ont été abordées sur différents sujets. Des calculs ont été réalisés avec succès pour obtenir un aperçu de la réactivité et d'autres propriétés, telles que les mécanismes réactionnels [29-33]. Ces calculs constituent un ensemble de conditions aux limites utilisées afin de simuler de manière simple l'étude de systèmes chimiques. Cette méthode se base sur les propriétés spectroscopiques et le rendement de la réaction. Bordiga, Bolis et Handzlik pour leur part, ont utilisé les méthodes de la mécanique quantique standards avec des programmes informatiques de chimie quantique très sophistiqués [34-38]. Ces méthodes peuvent être appliquées pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques, énergétiques, les chemins de la réaction et les intermédiaires. Ces études théoriques ont notamment l'avantage de vérifier et éventuellement confirmer les résultats expérimentaux.

Des travaux plus récents ont été entrepris dans le domaine des silices mésoporeuses modifiées utilisés dans la synthèse des composés hétérocycliques azotés par les réactions de condensation de Friedlander. Dominguez et Smuszkiewicz ont rapporté la synthèse sélective des quinolones catalysées par les amines greffés sur MCM-41 qui sont des solides bifonctionnels acide-base [39-41].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la synthèse des coumarines 1,2-benzopyrones de la famille de composés hétérocycliques d'oxygène largement distribués dans le règne végétal [42]. Nous sommes continuellement en contact avec les coumarines à travers la manipulation de plantes, fruits ou légumes. Elles représentent une classe importante d'hétérocycles d'oxygène très étudiées en raison de leur grand nombre d'applications. Ce squelette d'hétérocycle oxygène affiche un large éventail de la diversité biologique et propriétés pharmacologiques tels que les analgésiques, les antibiotiques, les vasodilatateurs, les anti-inflammatoires, les anti-oxydants et anti-cancer [43]. En outre, ces composés sont largement valorisés dans le domaine de l'industrie pharmaceutique et l'agronomie.

Le schéma 1 illustre certains produits naturels et composés synthétiques contenant le squelette de la coumarine.

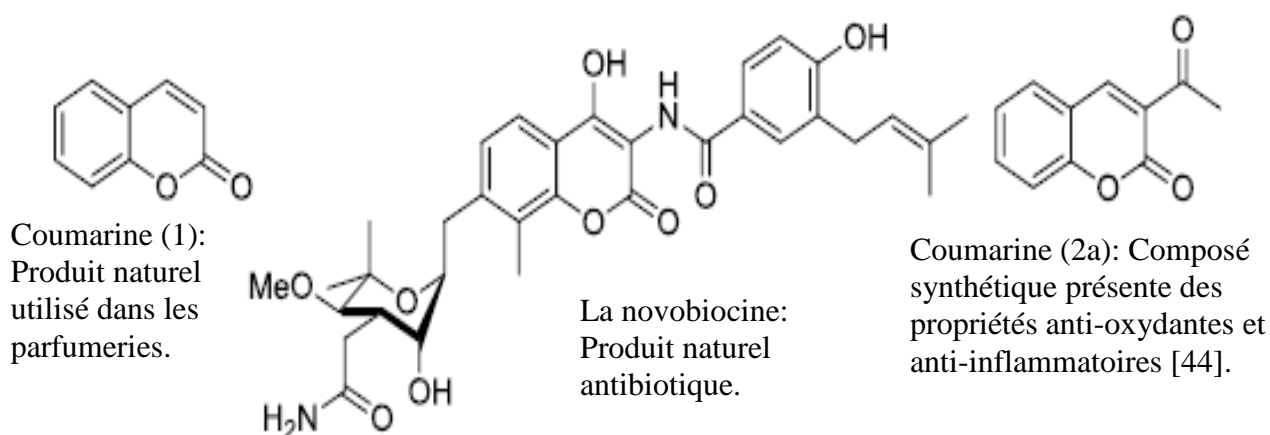


Schéma 1: Produits naturels et coumarines actives biologiquement.

Notre intérêt dans le cadre de cette thèse, est centré sur la conception et le développement de nouveaux catalyseurs basiques à base de silice mésoporeuse de type SBA-15 en vue de leur application dans la synthèse des coumarines.

Nous avons synthétisé deux catalyseurs :

- Une SBA-15 greffée par amine secondaire: 3-méthyl amino propyl triméthoxy silane nommée (MAP/SBA-15).
- Une SBA-15 greffée par amine tertiaire: 3-diéthyl amino propyl triméthoxy silane nommée (DEAP/SBA-15).

Nous avons testé ces catalyseurs dans la synthèse de la coumarine (2a) par la réaction de Knoevenagel, en étudiant les paramètres suivants:

- Effet de la nature du groupement amine greffé sur les matériaux SBA-15.
- Effet de la charge catalytique utilisée.
- Effet du substituant en position 5 sur le 2-hydroxybenzaldéhyde.

Nous avons, dans une seconde partie, étudié théoriquement la réaction de Knoevenagel avec un logiciel informatique Gaussian 9.

I. Etude de la réaction de Knoevenagel

La réaction de Knoevenagel est le processus chimique le plus adéquat pour la synthèse de composés à double liaison C=C. En effet, d'après le mécanisme réactionnel, cette liaison se forme lors de la première étape de la synthèse de la coumarine. Cette liaison est très importante dans la condensation de Knoevenagel, elle est souvent utilisée en synthèse organique [45]. Bien que les coumarines ont été largement étudiées, seulement peu de catalyseurs hétérogènes avec des propriétés acides ou basiques ont été développés pour leurs synthèses, parmi eux, nous pouvons citer les hétéropolyacides, les hydrotalcites, les polystyrènes avec des supports basiques et les MCM-41 greffés par des hydroxydes d'ammonium [46-49].

Nous avons réalisé la réaction de Knoevenagel à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et l'acétoacétate d'éthyle (4), en présence de catalyseurs l'amine secondaire et l'amine tertiaire (schéma 2).

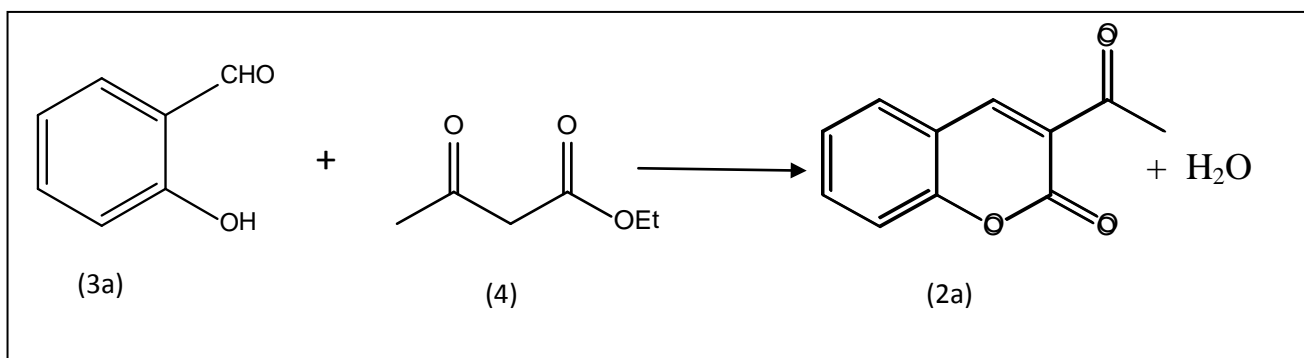


Schéma 2: Synthèse de coumarines à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) avec l'acétoacétate d'éthyle (4).

II. Mécanisme réactionnel proposé pour la formation de coumarine

Nous proposons un mécanisme réactionnel qui explique la formation de coumarine (2a) selon les étapes illustrées sur le schéma 3.

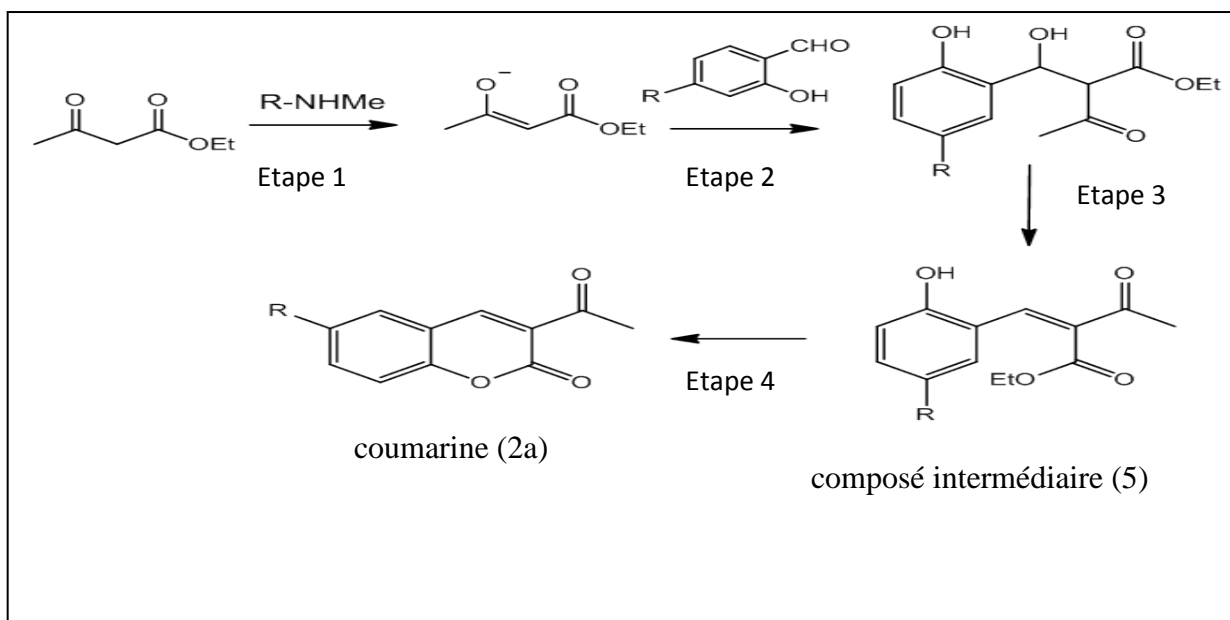


Schéma 3: Mécanisme réactionnel : Formation de la coumarine (2a).

- **Etape 1 :** Le catalyseur basique extrait un proton à partir d'acétoacétate d'éthyle en formant un anion énolate.
- **Etape 2 :** L'énolate formé est ajouté au composé 2-hydroxybenzaldéhyde, donnant naissance à une nouvelle liaison C-C. Le produit d'addition généré s'équilibre rapidement avec sa forme tautomère.
- **Etape 3 :** L'élimination du groupe hydroxyle sous la forme d'ion hydroxyde, conduisant à la formation du produit de condensation qui représente une coumarine de type 1,2-benzopyrone accompagné de l'apparition de composé intermédiaire.
- **Etape 4 :** Transestérification intramoléculaire du composé intermédiaire qui se traduit par une fermeture de cycle qui permet de donner la coumarine.

III. Protocole expérimental

Dans un ballon de 250 ml, on introduit un mélange équimoléculaire de 2-hydroxybenzaldéhyde et l'acétoacétate d'éthyle sans solvant à une température de 50°C. Après 5 minutes de réaction, nous avons rajouté 50 mg de catalyseur amine secondaire MAP/SBA-15: 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. On répète l'opération pour le deuxième catalyseur amine tertiaire DEAP/SBA-15 en suivant le même protocole. Le schéma du dispositif expérimental est identique à celui utilisé dans la partie 1 de ce chapitre (figure 1).

Ce protocole expérimental présente un avantage de taille, car il permet la récupération et le recyclage des solides. En effet, il suffirait juste de laver le catalyseur avec de l'acétone et le sécher à 150°C pendant 4 heures pour pouvoir le réutiliser à nouveau.

Enfin, les échantillons liquides ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les produits obtenus comme les coumarines ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire RMN 1H.

IV. Résultats et discussion

Les coumarines 1,2-benzopyrones ont été synthétisées à partir de la réaction de Knoevenagel en présence de solides MAP/SBA-15 et DEAP/SBA-15.

1. Etude de la condensation de 2-hydroxybenzaldéhyde en présence du solide l'amine secondaire MAP/SBA-15

La figure 1 montre l'évolution en fonction du temps de la réaction de synthèse de la coumarine (2a) à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et de l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence du catalyseur amine secondaire MAP/SBA-15. Nous pouvons observer que la coumarine (2a) a été obtenue avec un rendement important après 90 minutes de temps de réaction.

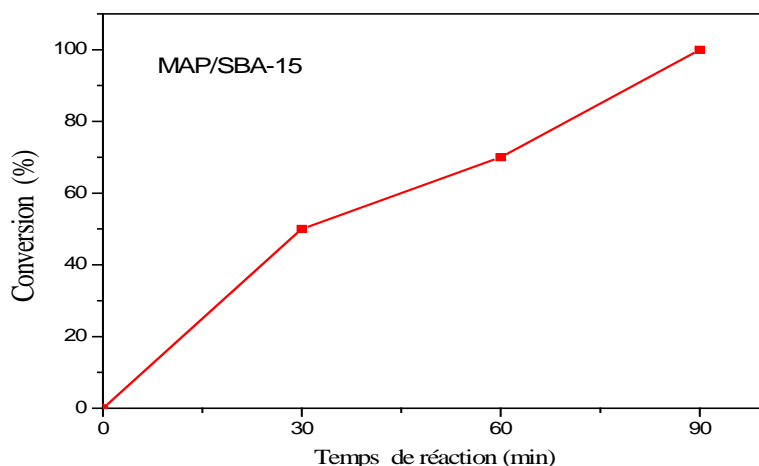


Figure 1: Evolution en fonction du temps de la réaction de synthèse de la coumarine (2a) à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et de l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence du catalyseur l'amine secondaire MAP/SBA-15 .

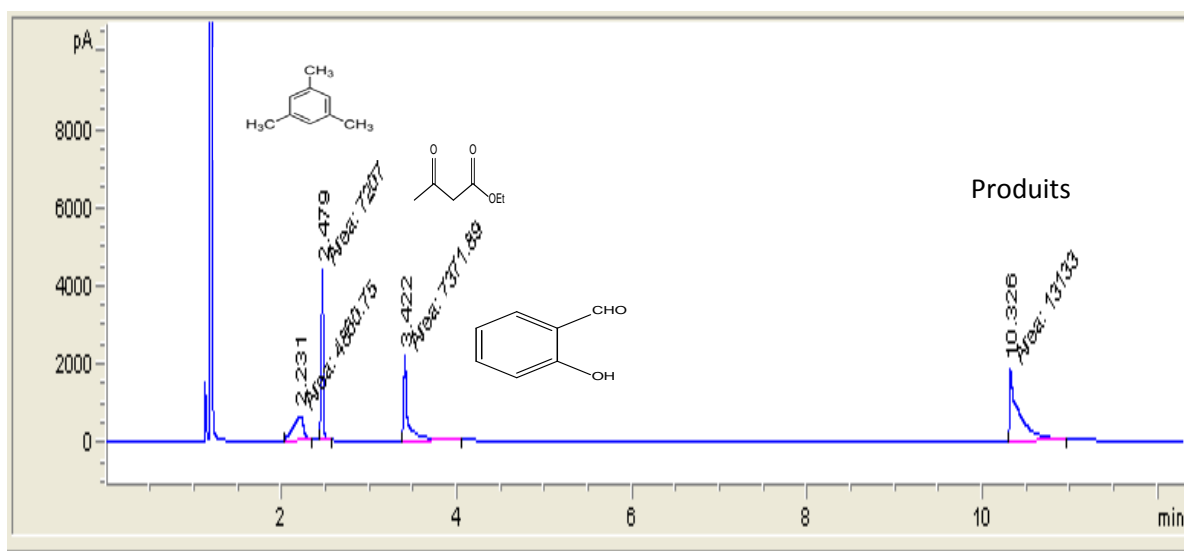


Figure 2: Analyse chromatographique des réactifs utilisés et les produits obtenus.

Les résultats de l'analyse des pics observés par chromatographie en phase gazeuse illustrés sur la figure 2 révèlent outre la présence du 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et de l'acétoacétate d'éthyle (4), la présence de la coumarine (2a) et du produit intermédiaire (5).

Sur la figure 3, après 90 minutes de réaction, nous avons reporté les taux de conversion en chacun des produits, ils atteignent 58 % pour la coumarine (2a) et 42 % pour le produit intermédiaire (5).

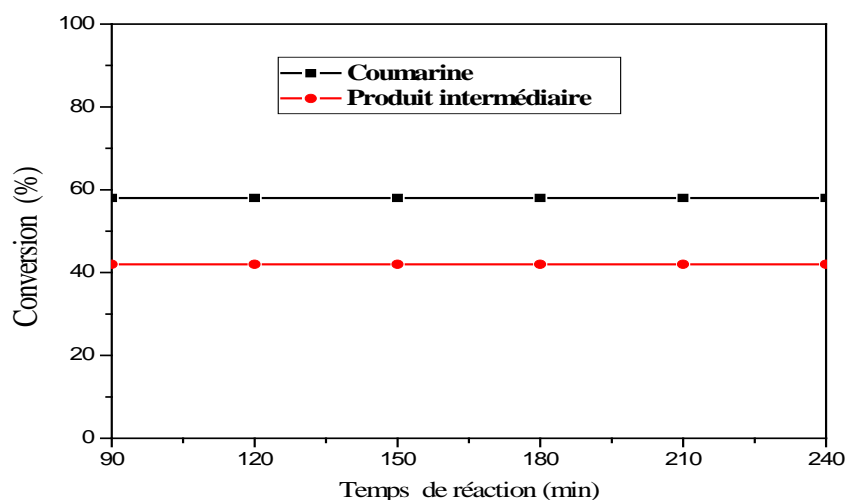


Figure 3: Présence d'un mélange de coumarine (2a) et le produit intermédiaire (5) à partir de la réaction de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence du catalyseur l'amine secondaire MAP/SBA-15.

L'analyse par résonance magnétique nucléaire RMN ^1H (figure 4), du produit de la réaction nous a permis de confirmer effectivement la présence d'un mélange de coumarine (2a) et d'un produit intermédiaire (5). En effet, les pics observés à $\delta = 7,56$ (singulet), à $\delta = 4,30$ (multiplet) et à $\delta = 1,37$ (triplet) peuvent être attribués à la double liaison C=C, les autres signaux correspondent aux protons du groupe ester carboxylique et enfin, le déplacement à $\delta = 1,98$ est celui des protons du cycle aromatique et du groupement CH_3 .

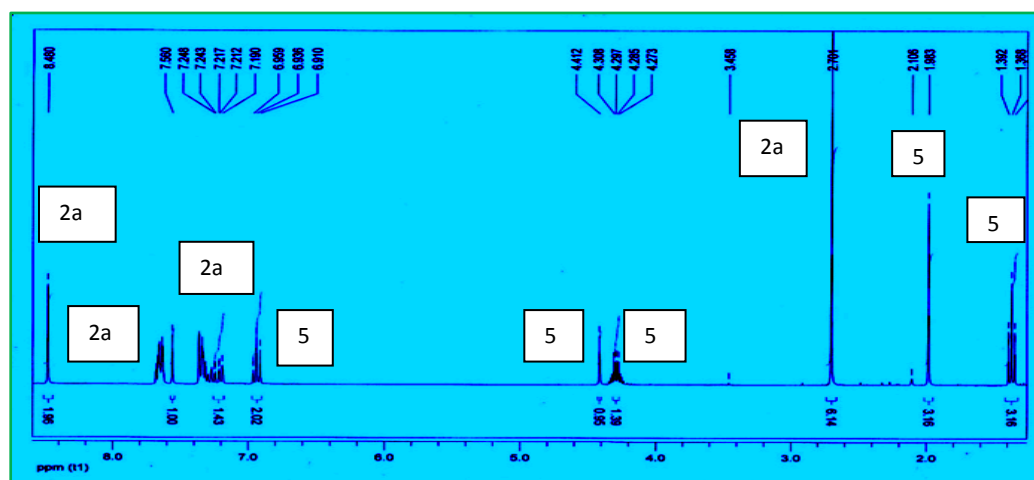


Figure 4: Spectre RMN de la coumarine (2a) et le composé intermédiaire (5) en présence du catalyseur l'amine secondaire MAP/SBA-15.

L'ensemble des signaux récoltés lors de l'analyse RMN ^1H sont regroupés dans de tableau 1.

Tableau 1: Les signaux du RMN ^1H de la coumarine (2a).

Les déplacements chimiques δ expérimentale en (ppm)	multiplicité	Attribution
7,56	s (1H)	CH=C
4,30	m (1H)	CH dans le groupe ester
1,37	t (1H)	CH. dans la région aromatique
1,98	d (1H)	CH ₃

Au bout de 240 minutes de réaction, l'analyse RMN montre que le mélange de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence du catalyseur amine secondaire MAP/SBA-15 a été transformé lentement en coumarine (2a) (schéma 4).

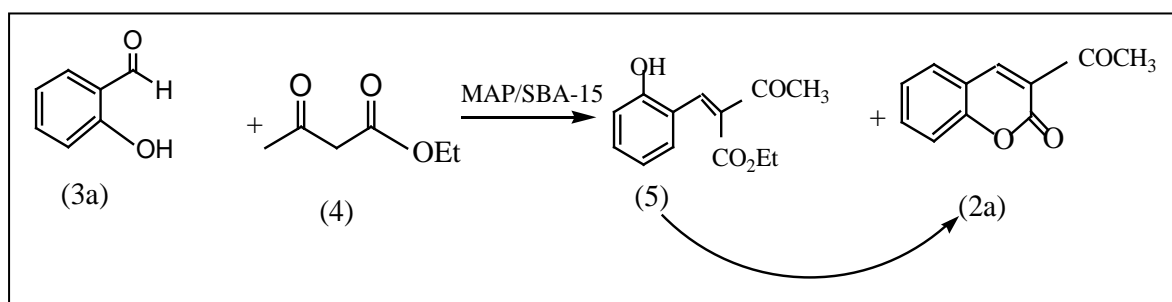


Schéma 4: Synthèse de la coumarine (2a) à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence du catalyseur MAP/SBA-15.

Ces résultats suggèrent que la réaction du 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et l'acétoacétate d'éthyle (4) correspond à la condensation de Knoevenagel conduisant au produit (5) comme composé intermédiaire. Ce dernier subit une réaction de lactonisation qui permet de donner de la coumarine (2a) comme proposé dans le mécanisme réactionnel.

Nous pouvons en déduire que la première étape de la réaction est un procédé catalytique intramoléculaire et que la deuxième étape est une transestérification

intramoléculaire se traduisant par une fermeture de cycle dans le composé (5) qui aurait lieu en l'absence de tout catalyseur et à la température ambiante suivant le schéma 5 ci-dessous.

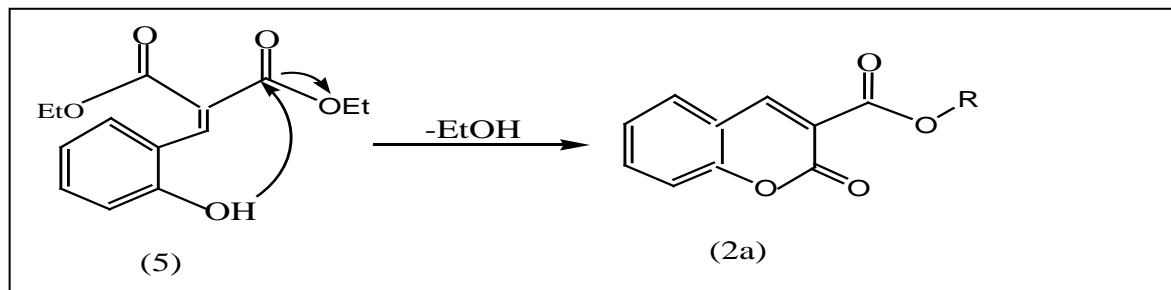


Schéma 5: Réaction de lactonisation: Transestérification intramoléculaire du produit (5) en coumarine (2a).

2. Etude de la condensation de 2-hydroxybenzaldéhyde avec l'amine tertiaire DEAP/SBA-15

Nous avons testé le catalyseur amine tertiaire DEAP/SBA-15 dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. La figure 5 représente l'évolution de la conversion. On constate qu'après 120 minutes de réaction, la silice mésoporeuse greffée avec le groupe amine tertiaire, donne exclusivement de la coumarine (2a), avec un très faible taux de conversion 7 % environ.

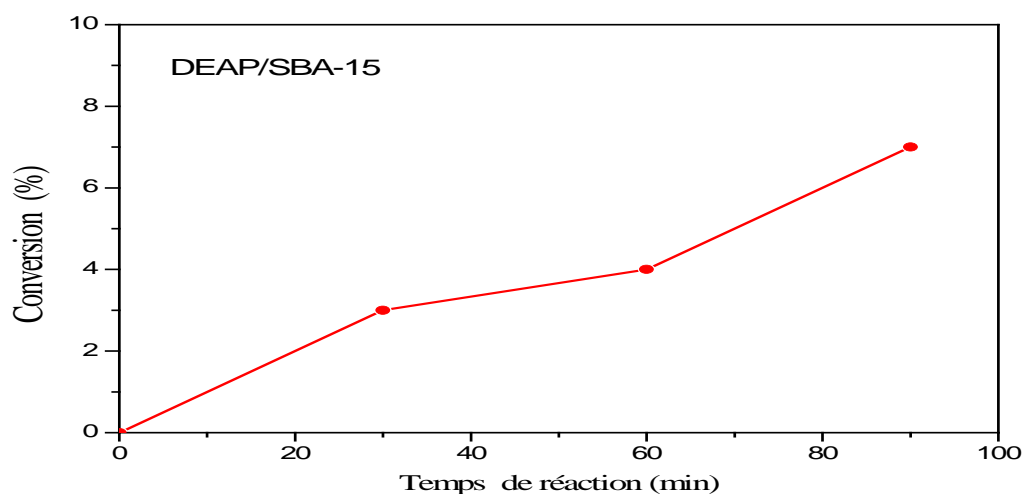


Figure 5: Synthèse de la coumarine (2a) à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence de catalyseur DEAP/SBA-15.

Le tableau 2 regroupe les conversions du 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) en présence des catalyseurs amine secondaire MAP/SBA-15 et amine tertiaire DEAP/SBA-15.

Tableau 2: Synthèse de la coumarine (2a) à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence des catalyseurs MAP/SBA-15 et DEAP/SBA-15.

Catalyseurs	Temps de réaction (minutes)	Conversion du 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) (%)	Sélectivité (%) produits de Knoevenagel	
			Coumarine (2a)	Composé intermédiaire (5)
Amine secondaire MAP/SBA-15	90	100	58	42
Amine tertiaire DEAP/SBA-15	120	7	7	0

A la lumière de ces résultats nous constatons que le catalyseur MAP/SBA-15 présente de meilleures performances pour la condensation de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) qui conduit à la formation de coumarine (2a).

Dans le cas de ce catalyseur, nous avons constaté en plus de la formation coumarine (2a), l'obtention d'un produit intermédiaire qui conduit par simple réaction de lactonisation à la coumarine (2a).

Les sélectivités obtenues sont respectivement de l'ordre de 58 % et 7 % en présence des catalyseurs amine secondaire et amine tertiaire.

La faible réactivité obtenue pour le catalyseur amine tertiaire pourrait être expliqué d'une part par l'encombrement à la surface du catalyseur et d'autre part par l'absence des liaisons intermoléculaires. Ce résultat rejoint un travail antérieur similaire entrepris par Lanari qui a montré dans la synthèse du 3-nitro coumarine et du 3 acétyl coumarine, une faible activité et sélectivité de la réaction de Knoevenagel en présence d'un catalyseur amine tertiaire [50].

Nos catalyseurs peuvent être classés selon l'ordre décroissant de leurs performances comme suit :

Amine secondaire MAP/SBA-15 > Amine tertiaire DEAP/SBA-15.

Les meilleures conversions du 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) en coumarine (2a) sont obtenues en présence du catalyseur amine secondaire MAP/SBA-15, nous le retenons de ce fait pour la suite des travaux.

3. Etude de l'effet de la charge catalytique sur le rendement de la réaction

Nous avons également testé notre réaction, en utilisant 25 mg de catalyseur amine secondaire MAP/SBA-15.

La figure 6 montre que la variation de la quantité du catalyseur n'entraîne pas une diminution de la conversion de la réaction. Les taux de conversion obtenus sont respectivement de 100 % pour une charge massique de 50mg contre 99,5 % pour une charge massique de 25 mg.

Il a été constaté que l'utilisation de seulement 25mg de catalyseur MAP/SBA-15 suffisent pour la formation de la coumarine (2a).

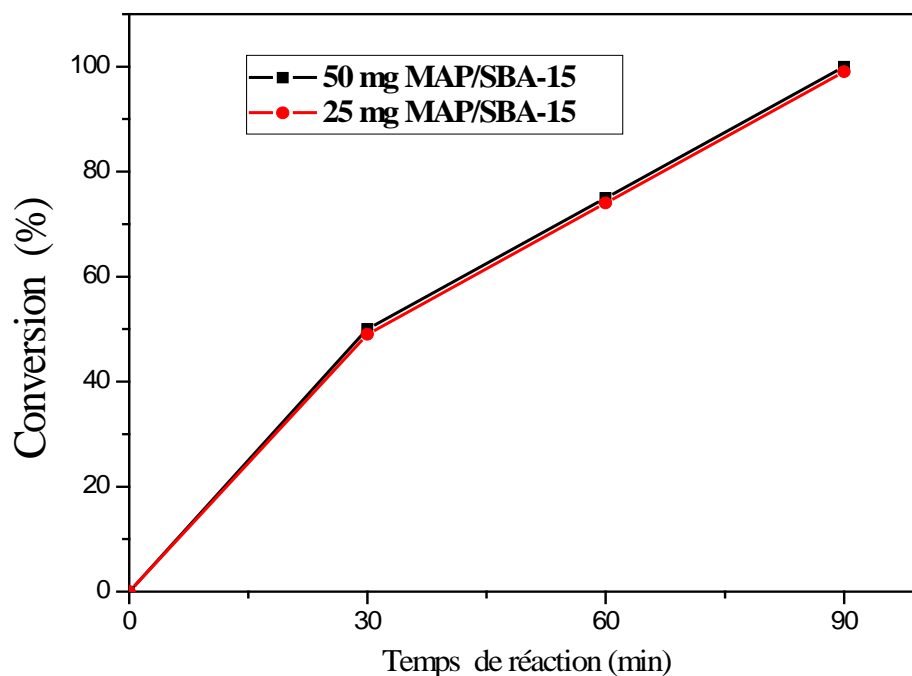


Figure 6: Influence de la charge catalytique en présence de MAP/SBA-15 dans la condensation de 2-hydroxybenzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle.

4. Etude de l'effet de la substitution de 2-hydroxybenzaldéhyde

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la nature des substituants (Cl, OCH₃ et NO₂) de 2-hydroxybenzaldéhyde en position 5 dans la synthèse des coumarines (2b, 2c et 2d) (schéma 6). Ces trois substituants ont été choisis pour leurs propriétés électroniques différentes. Le Cl et le groupe OCH₃ possèdent un effet inductif attracteur (-I) et un effet mésomère donneur (+M), alors que NO₂ a deux effets attracteurs (-I) (-M).

La préparation des coumarines a été réalisée en utilisant, un mélange équimoléculaire de 2-hydroxybenzaldéhyde substitué en position 5, avec l'acétoacétate d'éthyle sans solvant et 50 mg de catalyseur amine secondaire MAP/SBA15.

Le mélange est maintenu dans un bain de silicone thermostaté, sous agitation magnétique, à la température de 50°C. Des prélèvements sont effectués toutes les heures.

L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie en phase gazeuse. On refait l'opération pour chacun des trois 2-hydroxybenzaldéhydes substitués en suivant les mêmes conditions.

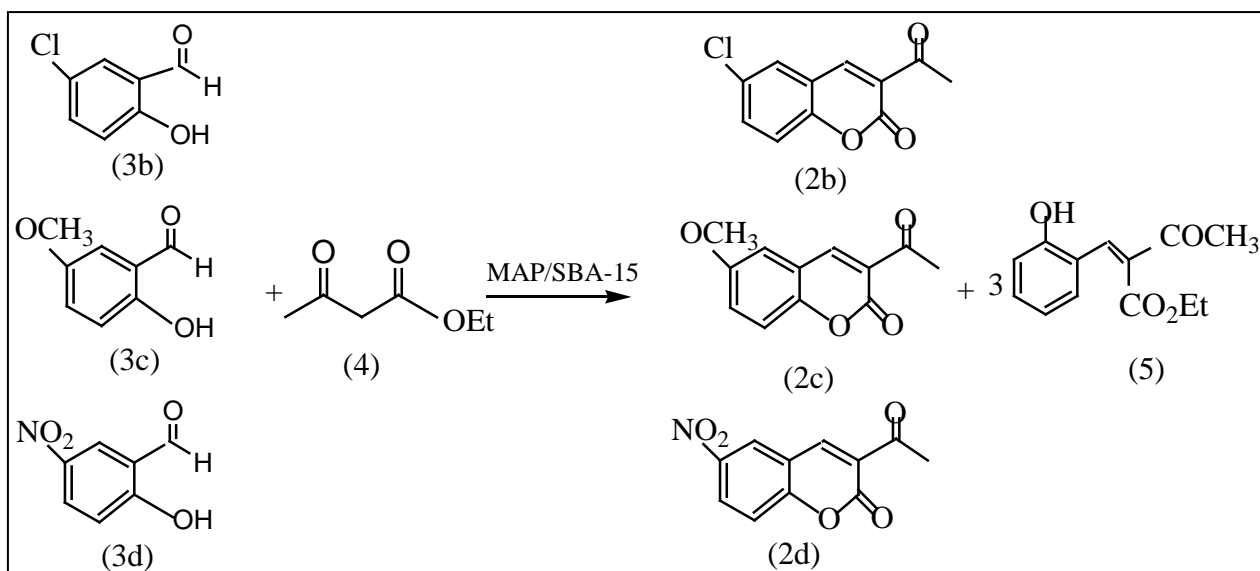


Schéma 6: Synthèse des coumarines (2b, 2c et 2d) à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde substitué (3b, 3c et 3d) et de l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence de catalyseur MAP/SBA-15.

Nous avons comparé les résultats de la synthèse des coumarines (2b, 2c et 2d) obtenues à partir de la condensation des trois 2-hydroxybenzaldéhydes substitués, nommés

respectivement **3b** (R = Cl), **3c** (R = OCH₃) et **3d** (R = NO₂) avec l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence du catalyseur MAP/SBA-15.

Les taux de conversions obtenus dans les cas des 2-hydroxybenzaldéhydes **3b** et **3c** étudiés sont représentés sur la figure 7.

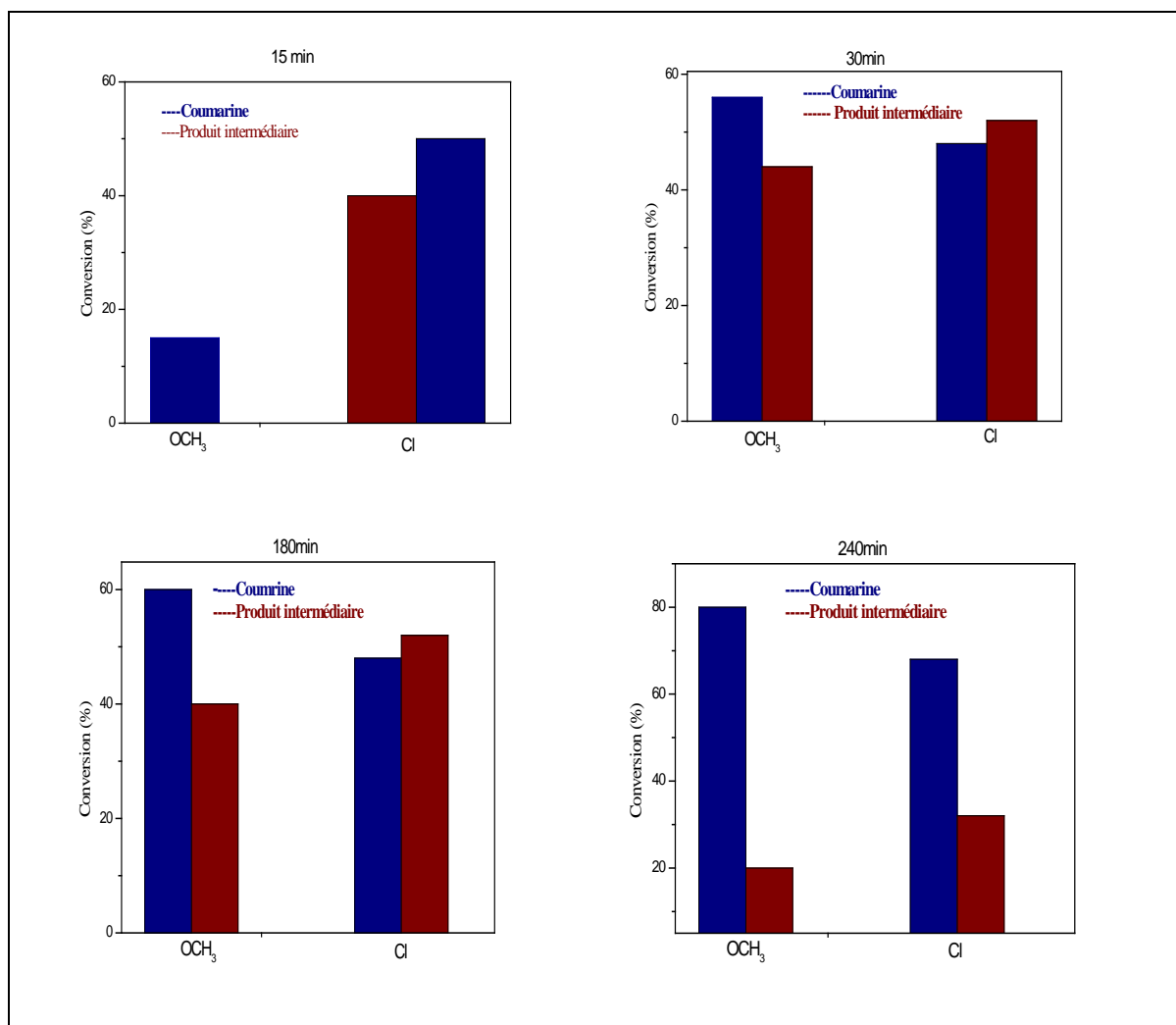


Figure 7: Evolution des conversions de 2-hydroxybenzaldéhyde en fonction de la nature des substituants avec l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence de catalyseur MAP/SBA-15.

Les résultats montrent une importante conversion après seulement 30 minutes de temps de réaction, dans les deux cas, la sélectivité de la coumarine (**2c**) obtenue est de l'ordre de 56 %, elle est supérieure à celle de la coumarine (**2b**) qui est de l'ordre 48 %.

Après 240 minutes de réaction, la sélectivité de la coumarine (**2c**) atteint 79 %, tandis que celle de la coumarine (**2b**), 67 %.

Dans ces conditions de réaction, nous n'avons observé aucune réactivité avec le 2-hydroxybenzaldéhyde substitué par le groupement NO_2 .

Un second test a été effectué avec le 2-hydroxybenzaldéhyde (**3d**), à une température de réaction de 80°C . Comme le montre la figure 8, en 15 minutes seulement de temps de réaction, le 2-hydroxybenzaldéhyde substitué par le groupement NO_2 est quantitativement converti en coumarine (**2d**) à 40% et 60% du composé intermédiaire (**5**).

Le taux de conversion en coumarine reste cependant inférieur à ceux obtenus dans les deux cas précédents.

Comme précédemment observé, après 240 minutes nous constatons également la transformation progressive du composé (**5**) à (**2d**).

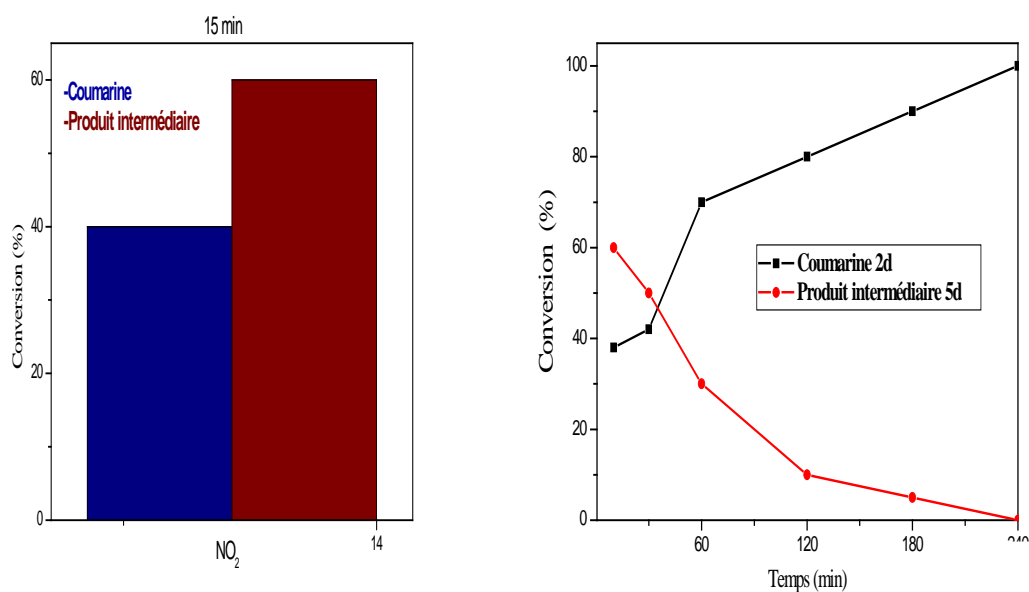


Figure 8: Synthèse de la coumarine (**2d**) à partir du 2-hydroxybenzaldéhyde (**3d**) et l'acétoacétate d'éthyle (**4**) en présence du catalyseur MAP/SBA-15 à $T=80^\circ\text{C}$.

Ces résultats indiquent clairement que la présence de substituants (Cl , OCH_3 et NO_2) ayant des propriétés électroniques différentes, ont non seulement des effets sur la capacité accepteur de groupe carbonyle $-\text{CHO}$, mais aussi sur l'acidité nucléophile du groupe $-\text{OH}$ dans les 2-hydroxybenzaldéhydes. La présence du groupement fortement attracteur NO_2 ($-\text{I}$, $-\text{M}$) en augmentant fortement l'acidité de l'hydroxybenzaldéhyde, inhibe totalement la réaction à 50°C .

Pour plus de clarté, nous récapitulons sur le tableau 3, les résultats de la réaction de condensation du 2-hydroxybenzaldéhyde substitué en position 5 avec l'acétoacétate d'éthyle et le catalyseur MAP/SBA-15 quand la température passe de 50°C et 80°C.

Tableau 3: Les résultats de la réaction de condensation du 2-hydroxybenzaldéhyde substitué en position 5 avec l'acétoacétate d'éthyle et MAP/SBA-15.

Catalyseurs	Substituants	T (°C)	t (min)	Conversions (%)	Coumarine (%)	Composés intermédiaires (%)
MAP/SBA-15	Cl	50	240	100	67	33
	OCH ₃	50	240	100	79	21
	NO ₂	80	240	100	40	60

A la lumière de ces résultats, nous remarquons que la sélectivité de la coumarine augmente quand l'effet attracteur du substituant diminue. Ceci était prévisible sachant que NO₂ est un groupement attracteur très fort. Selon la littérature, les substituants attracteurs forts généralement diminuent la densité électronique au niveau du cycle, donc réduisent la réactivité de ce dernier vis à vis des électrophiles. L'énergie d'activation de la première étape diminue et la vitesse de la réaction augmente. Les travaux de Zienkiewicz et al sur l'effet du groupement NO₂ substitué sur le benzaldéhyde catalysé par Rb-Nb/MCM-41 vont dans le même sens que nos résultats [5].

En conclusion de cette partie de l'étude de l'effet des substituants, nous retenons que la réactivité évolue selon la séquence décroissante suivante:



V. Etude théorique

Introduction

Dans cette partie, nous avons entrepris une étude théorique sur la première étape de la condensation de Knoevenagel, dans laquelle le rapprochement des réactifs a lieu. Cette simulation se base sur des informations structurales fiables sur l'interaction entre les réactifs et les sites catalytiques.

Les modélisations ont été effectuées grâce aux logiciels Gaussian 09 exploité dans des programmes informatiques spécifiques afin d'évaluer les caractéristiques physico-chimiques, énergétiques, définir les chemins de réaction, identifier des intermédiaires réactionnels, des molécules et des clusters [51].

Toute la géométrie a été optimisée en utilisant une fonctionnelle hybride B3LYP qui est un élément d'approximations des interactions d'échange-corrélation [52]. C'est un effet quantique qui accroît ou décroît l'énergie d'un ou plusieurs électrons combiné avec l'ensemble de fonction de base 6-31G (d, p) afin de modéliser des orbitales moléculaires et d'atteindre la structure de l'état intermédiaire la plus stable [53].

1. Condensation du 2-hydroxybenzaldéhyde avec l'amine secondaire MAP/SBA-15

Afin d'expliquer la réactivité observée, nous nous sommes intéressés à une étude de modélisation informatique de l'étape catalytique de la formation de la liaison C-C par condensation de Knoevenagel entre 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et l'acétoacétate d'éthyle. Pour cela nous avons pris le modèle le plus réduit des catalyseurs incluant exclusivement les sites basiques actifs comme le montre le schéma 7.

Ce modèle a été choisi comme étant la structure minimale contenant la fonction amine supportée sur un petit cluster de silice. Bien que cela ne reflète pas une situation réelle, ce modèle devrait aider à comprendre le rôle de l'amine et son implication dans ces procédés catalytiques.

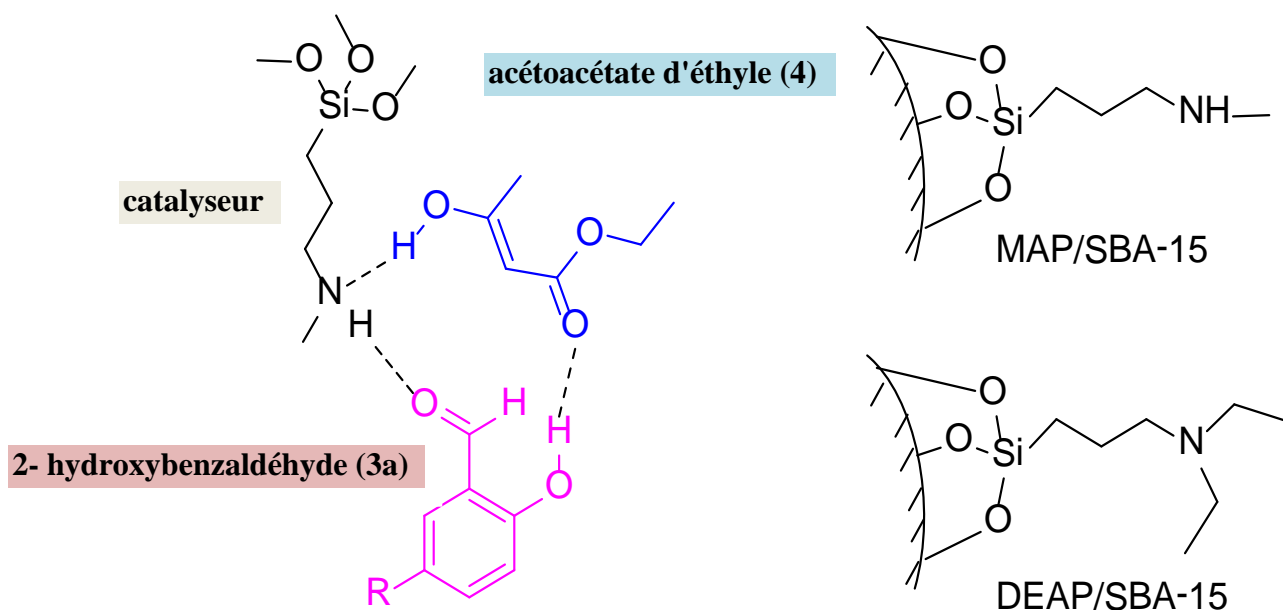


Schéma 7: Le modèle schématique du complexe initial à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et de l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence de catalyseur MAP/SBA-15 ou DEAP/SBA-15.

Les structures optimisées pour cette étape révèlent que le complexe initial est formé par le catalyseur, le carbonyle accepteur du 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et l'acétoacétate d'éthyle (4), dans lequel les molécules interagissent entre elles par des liaisons hydrogène intermoléculaires.

Le schéma 8 met en évidence la structure de transition (**TS**) pour l'étape catalysée par l'amine secondaire MAP/SBA-15, dans laquelle on constate l'amorce de la formation de la liaison C-C, car la distance entre les deux carbones est de 2,07 Å, tandis que le proton H^+ de l'amine est transféré à l'aldéhyde (1,34 Å) ce qui conduit à la formation d'alcool. En outre, le proton énolique est principalement transféré vers le catalyseur, comme le suggère la distance (1,98 Å). La structure de transition conduit à l'aldol intermédiaire (**Int**), où la liaison C-C est entièrement formée et l'aldol est doublement lié au groupe amine par des liaisons hydrogène qui réagit comme donneur et accepteur de proton H.

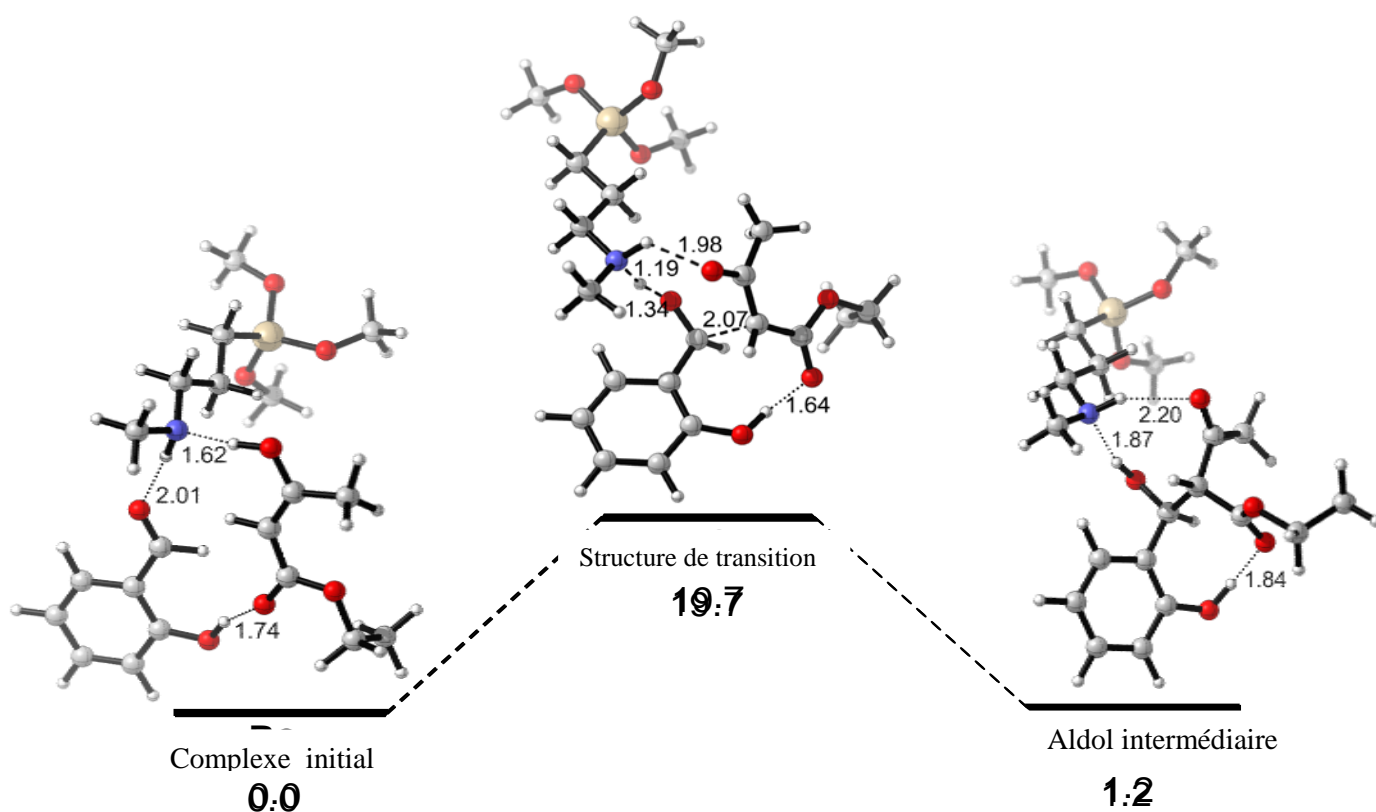


Schéma 8: Structures optimisées de l'étape de formation de liaison C-C catalysée par l'amine secondaire MAP/SBA-15.

D'après le schéma 8, on peut constater que les liaisons hydrogène entre le phénol et le groupe carboxylique dans l'aldol intermédiaire (**Int**) le stabilisent et influent sur la formation exclusive du composé intermédiaire (5) par déshydratation.

2. Condensation du 2-hydroxybenzaldéhyde avec l'amine tertiaire DEAP/SBA-15

Une comparaison entre l'étape de formation de liaison C-C catalysée par MAP/SBA-15 et par DEAP/SBA-15 montre une différence importante dans la réactivité.

Le schéma 9 indique la structure de transition déduite par le calcul dans l'étape catalysée par MAP/SBA-15, la liaison C-C est formée, tandis que le proton est transféré au 2-hydroxybenzaldéhyde (1,34 Å) montrant ainsi le début de la formation de l'alcool, comme cela a été décrit précédemment.

Généralement, l'énol transfère le proton vers l'amine, comme l'indique la distance (1,98 Å) dans la structure de transition (TS), qui conduit ensuite à la formation d'un aldol intermédiaire.

Dans le cas du catalyseur portant un groupe amine tertiaire DEAP/SBA-15 (schéma 9), le rôle de l'amine servant de catalyseur bifonctionnel acide-base n'est pas possible, et le proton énolique est partiellement transféré vers l'amine, puis le début de formation d'alcool pour atteindre la structure de transition.

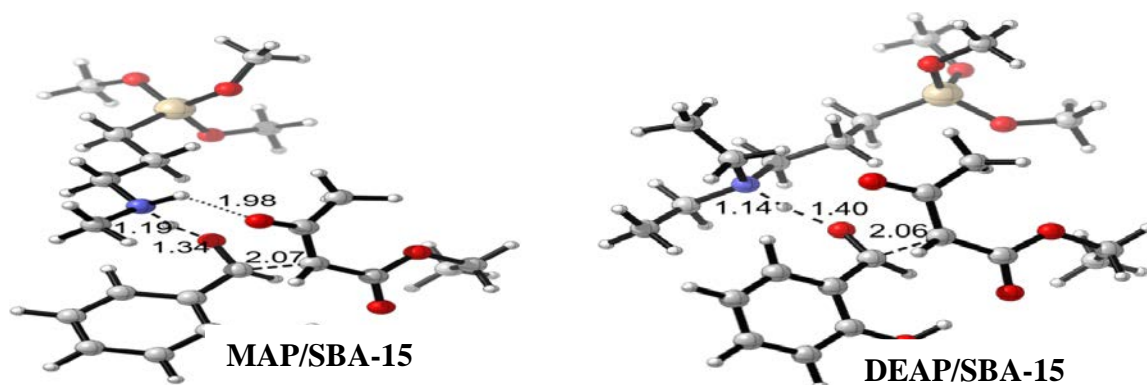


Schéma 9: Structure de transition pour l'étape de formation de liaison C-C catalysée par MAP/SBA-15 et DEAP/SBA-15.

Quelques distances pertinentes sont présentées en Å.

Ces résultats suggèrent que le groupe amine secondaire MAP/SBA-15 agit comme un catalyseur acide-base et facilite le rapprochement des réactifs l'un de l'autre, stabilisant fortement la structure de transition.

3. Effet de substitution du 2-hydroxybenzaldéhyde avec l'amine secondaire MAP/SBA-15

Afin d'étudier l'effet des substituants (Cl, OCH₃ et NO₂), nous avons effectué des calculs sur les 2-hydroxybenzaldéhydes substitués en position 5.

Les structures de transition optimisées sont représentées sur le schéma 10 et les énergies d'activation calculées sont résumées dans le tableau 5.

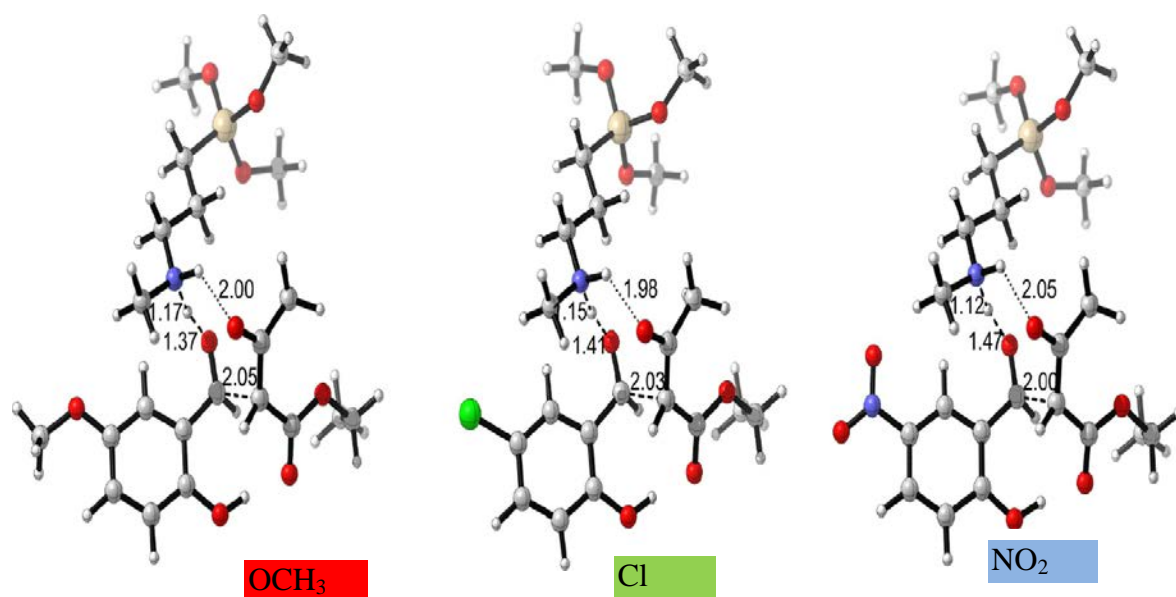


Schéma 10: Structures de transition pour la réaction de 2-hydroxybenzaldéhyde portant différente nature de substituants en position 5 avec l'acétoacétate d'éthyle en présence de l'amine secondaire MAP/SBA-15.

Comme on peut le déduire du schéma 10, les substituants n'impliquent pas des interactions électrostatiques (comme la liaison H) avec le catalyseur, mais un effet de nature électronique.

Le tableau 4 regroupe les valeurs théoriques de l'énergie d'activation et les distances O-H et C-C entre 2-hydroxybenzaldéhyde substitués (3) et l'acétoacétate d'éthyle (4) dans la structure de transition (TS).

Tableau 4: Caractéristiques physiques obtenues avec l'amine secondaire MAP/SBA-15.

Catalyseurs	Substituants	ΔG° (Kcal/mol)	O-H distance entre 3 et 4 dans TS en (Å°)	C-C distance entre 3 et 4 dans TS(Å°)
MAP/SBA15	H	19,7	1,639	2,069
	OCH ₃	17,0	1,661	2,051
	Cl	20,6	1,635	2,029
	NO ₂	24,1	1,592	2,004

ΔG° : Energie d'activation

Les résultats révèlent que la formation de la liaison C-C dans le cas du 2-hydroxybenzaldéhyde substitué par $-\text{OCH}_3$, correspond la plus basse énergie d'activation, alors que l'étape est cinétiquement moins favorisée pour les deux autres substituants Cl et NO_2 . La présence du groupe fort électro-attracteur (NO_2) mène à l'énergie d'activation maximale pour la formation d'aldol comme prévu. Cet effet peut s'expliquer par les effets mésomères observés sur le schéma 11 qui montrent clairement que la structure portant le groupe NO_2 fait apparaître un groupe OH plus acide dans les formes b et c.

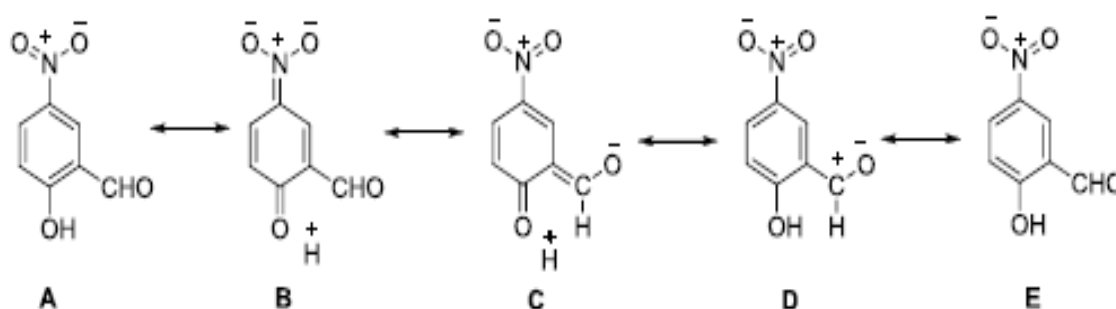
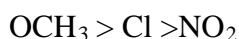


Schéma 11: Formes de résonance en position 5- de substituant NO_2 -2-hydroxybenzaldéhyde.

L'ensemble de ces résultats suggèrent que le substituant en position 5 a trois effets électroniques:

- Sur l'acidité du groupe OH en position para.
- Sur la nature électrophile du carbonyle accepteur.
- Les groupes électro-attracteurs, stabilisent le complexe, tandis que les groupes forts électro-attracteurs sont défavorables à l'interaction des réactifs d'où l'élévation de l'énergie d'activation.

Ces résultats théoriques suggèrent que l'énergie d'activation est inversement proportionnelle à l'effet électronique attractif du substituant. Pour les trois substituants étudiés, la réactivité évolue selon la séquence décroissante suivante:



Conclusion

✓ L'amine secondaire greffée sur la silice mésoporeuse, MAP/SBA-15 testée dans la réaction de Knoevenagel de condensation du 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et l'acétoacétate d'éthyle (4), en absence du solvant catalyse de manière efficace la synthèse des coumarines comme l'atteste la valeur élevée du rendement de cette réaction.

✓ Les résultats expérimentaux et théoriques montrent que la nature du groupe amine dans les matériaux SBA-15 est un facteur déterminant dans la réaction. Dans ce sens DEAP/SBA-15 contenant un groupe amine tertiaire est moins actif dans la synthèse de la coumarine que son analogue greffé avec l'amine secondaire.

✓ A coté d'un effet stérique défavorable du groupe éthyle dans DEAP/SBA-15, l'activité catalytique est principalement due à la présence du proton dans N-H qui stabilise fortement la structure de transition pour l'amine secondaire MAP/SBA-15.

✓ Nos résultats théoriques suggèrent que l'amine secondaire MAP/SBA-15 agit comme un catalyseur acide-base favorisant ainsi le rapprochement des réactifs et donc stabilise fortement la structure de transition.

✓ La présence du substituant en position 5 dans les 2-hydroxybenzaldéhyde (3) joue un rôle clé dans le caractère électrophile du groupement carbonyle et aussi l'acidité de groupe phénolique ce qui explique la réactivité observée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1]. F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari. *Catal. Today*, 11 (1991) 173.
- [2]. J. de D. Lopez-Gonzalez, A.J. Lopez Peinado, R.M. Martin-Aranda, M.L. Rojas-Cervantes. *Carbon*, 31 (1993) 1231.
- [3]. 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.
- [4]. D. Martin, D. Duprez. *J. Mol. Catal. A*, 118 (1997) 113.
- [5]. Z. Zienkiewicz, V. Calvino-Casilda, I. Sobczak, M. Ziolek, R. M. Martin-Aranda, A.J. Lopez-Peinado. *Catal Today*, 142 (2009) 303.
- [6]. A. Corma, R. M. Martin-Aranda. *Appl. Catal. A*, 105 (1993) 271.
- [7]. D.J. Trigg. *Cell Mol. Neurobiol*, 23 (2003) 293.
- [8]. S. Mahmoud, A. Ali, E. Hosny, F. Hassan, *Bioorg. Med. Chem.*, 11 (2003) 1865.
- [9]. V. Calvino-Casilda, R.M. Martin-Aranda, A.J. Lopez-Peinado, I. Sobczak, M. Ziolek. *Catal. Today*, 142 (2009) 278.
- [10]. S. Casenave, H. Martinez, C. Guimon, A. Auroux, V. Hulea, A. Cordoneanu, E. Dumitriu. *Thermochimic*, 379 (2001) 85.
- [11]. P. Kustrowski, L. Chmielarz, E. Bozek, M. Sawalha, F. Roessner. *Mater. Res. Bulletin*, 39 (2004) 263.
- [12]. C. Gutierrez-Sanchez, V. Calvino-Casilda, R.M. Martin-Aranda, A.J. Lopez-Peinado, M. Bejblova, J. Cejka. *Catal. Lett.*, 128 (2009) 318.
- [13]. D. Blasco-Jimenez, I. Sobczak, M. Ziolek, R.M. Martin Aranda, A.J. Lopez-Peinado. *Catal Today*, 142 (2009) 283.
- [14]. V. Calvino-Casilda, R.M. Martin-Aranda, A.J. Lopez-Peinado, M. Bejblova, J. Cejka. *Appl. Catal A*, 338 (2009) 130.
- [15]. L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti, L. Forzatti. *Applied Catal B:Environmental*, 90 (2009), 278.
- [16]. J. Perez-Ramirez, J. Overijnder, F. Kapteijn, J. Mouling. *Applied Catal B: Environmental*, 23 (1999) 59.
- [17]. A. Saadi, Z. Rassoul, M.M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 258 (2006) 56.
- [18]. T. Tittabut et W. Trakarnpruk, *Am. Chem. Soc.* 7 (2008) 2176.
- [19]. D. Martin et D. Duprez. *J. Mol. Catal. A*, 118 (1996) 113.
- [20]. R.M. Martin-Aranda., M.L. Rojas-Cervantes., A.J. Lopez-Peinado., J.de D Lopez-Gonzalez. *J. Mol. Catal.*, 85 (1993).253.

- [21]. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 10834.
- [22]. I. Matos, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, A. Zukal, R. M. Martín-Aranda, A. J. Lopez-Peinado, I. Fonseca, J. Cejka. Chem. Eng., J., 161 (2010) 377.
- [23]. I. Sobczak, M. Ziolk, E. Pérez-Mayoral, D. Blasco-Jiménez, A. J. Lopez-Peinado, R. M. Martín-Aranda. Catal. Today, 179 (2012) 159.
- [24]. D. Blasco-Jimenez, I. Sobczak, M. Ziolk, A. J. Lopez-Peinado, R. M. Martín-Aranda. Catal. Today, 152 (2010) 119.
- [25]. D. Blasco-Jiménez, A. J. Lopez-Peinado, R. M. Martín-Aranda, M. Ziolk, I. Sobczak, Catal. Today, 142 (2009) 283.
- [26]. A. Rimola, D. Costa, M. Sodupe, J.-F. Lambert, P. Ugliengo. Chem. Rev., 113 (2013) 4216.
- [27]. F. Tielens, C. Gervais, J.-F. Lambert, F. Mauri, D. Costa. Chem. Mater., 20 (2008) 3336.
- [28]. P. Ugliengo, M. Sodupe, F. Musso, I.J. Bush, R. Orlando, R. Dovesi, Adv. Mater., 20 (2008) 4579.
- [29]. Y.L. Zhao, S. Koppen, T. Frauenheim. J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 9521.
- [30]. M. Nonella, S. Seeger. Chem. Phys. 378 (2010) 73.
- [31]. A. Rimola, M. Sodupe, P. Ugliengo, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 5741.
- [32]. T.P.M. Goumans, C.R.A. Catlow, W.A. Brown. J. Chem. Phys., 128 (2008) 134709.
- [33]. H. Guesmi, F. Tielens. J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 994.
- [34]. S. Bordiga, I. Roggero, P. Ugliengo, A. Zecchina, V. Bolis, G. Artioli, R. Buzzoni, G. Marra, F. Rivetti, G. Spano, C. Lamberti. J. Chem. Soc. Dalton Trans, 342 (2001) 3921.
- [35]. V. Bolis, C. Busco, P. Ugliengo. J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 14849.
- [36]. C.A. Demmelmaier, R.E. White, J.A. van Bokhoven, S.L. Scott. J. Catal., 262 (2009) 44.
- [37]. J. Handzlik, J. Ogonowski. J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 5571.
- [38]. J. Handzlik, R. Grybos, F. Tielens. J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 8138.
- [39]. F. Dominguez-Fernández, J. Lopez-Sanz, E. Pérez-Mayoral, D. Bek, R.M. Martín-Aranda, A.J. Lopez-Peinado, J. Cejka. Chem. Cat. Chem., 1 (2009) 241.
- [40]. A. Smuszkiewicz, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, I. Sobczak, M. Ziolk, R.M. Martín-Aranda, A.J. Lopez-Peinado. Catal. Today, 10 (2013) 1016.

- [41]. A. Smuszkiewicz, J. Lopez-Sanz, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, I. Sobczak, M.Ziolek, R.M. Martin-Aranda, A.J. Lopez-Peinado. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 378 (2013) 38.
- [42]. A. U. Rahman, A. B. Reitz, M. I. Choudhary (Ed). *Frontiers in Medicinal Chemistry*, Bentham Sci. Publishers Ltd., 4 (2008) 23.
- [43]. K. M. Paramjeet, S. Dipak D. Arti, *J. Chem. Pharm. Res.*, 4 (2012) 822.
- [44]. B. Lakshmi Narayanan, L. A. Pradeep Rajkumar, A. Arulanandham, N. Satheesh Babu, T. Gayathri, A. Raju. *IJPSR*, 3 (2012) 474.
- [45]. Y. F. Han, M. Xia. *Curr. Org. Chem.*, 14 (2010) 379.
- [46]. M. M. Heravi, S. Sadjadi, H. A. Oskooie, R. H. Shoar, F. F. Bamoharram. *Catal. Commun*, 9 (2008) 470.
- [47]. A. Ramani, B. M. Chanda, S. Velu, S. Sivasanker. *Green Chem.*, 1 (1999) 163.
- [48]. Y.L. Zhao, S. Koppen, T. Frauenheim. *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 9521.
- [49]. I. Rodriguez, S. Iborra, F. Rey, A. Corma. *Appl. Catal. A: Gen.*, 194 (2000) 241.
- [50]. D. Lanari, R. Ballini, A. Palmieri, F. Pizzo, L. Vaccaro. *Eur. J. Org. Chem.*, (2011) 2874.
- [51]. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, Heyd J.J., E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision B01*, Gaussian Inc, Wallingford, CT, (2010).
- [52]. C.Y. Legault, CYL. view, 1.0b, Université de Sherbrooke, (2009).
- [53]. (a) A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*; 98 (1993) 5648;
(b) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, B 37 (1988) 785.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'étude présentée dans ce manuscrit repose sur la synthèse des matériaux mésoporeux de type hydrotalcite Mg-Al et silices mésoporeuses SBA-15.

Les supports Mg-Al sont préparés par la méthode de coprécipitation à pH=10 et un rapport molaire $M^{2+} / M^{3+} = 2$, puis calcinés à 500°C et imprégnés par les sels de métaux alcalins (Li, Na, K et Cs). Ensuite, ils sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse.

L'analyse chimique par absorption atomique a permis de vérifier que les rapports molaires M^{2+} / M^{3+} des échantillons sont en bon accord avec ceux calculés, compte tenu des concentrations initiales en sels (rapport théorique $M^{2+} / M^{3+} = 2$) et confirment que les valeurs x obtenues sont relativement proches des valeurs optimales qui permettent une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite.

La détermination des aires spécifiques par la méthode BET a montré que l'aire spécifique est élevée pour le solide Mg-Al calciné à 500°C. La calcination a entraîné une déshydroxylation, une déshydratation et une décarboxylation de la structure.

L'imprégnation du support Mg-Al par les sels de métaux alcalins entraîne une diminution de surface BET, suite à l'occupation des pores par les particules métalliques. D'ailleurs quelque soit la charge du métal, 1 % ou 5 % en poids, les surfaces spécifiques des Mg-Al imprégnés diminuent. Notamment, les surfaces spécifiques des supports imprégnés à 1 % en poids par des métaux alcalins varient entre 33 à 65 m²/g de Li à Cs. Nous avons constaté, que la plus grande valeur de la surface spécifique est attribuée à Cs, cela peut être expliqué par la taille des particules de Cs sachant qu'ils possèdent le rayon atomique le plus grand dans la famille des alcalins, ce qui conduit à une faible occupation des pores.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X des échantillons non calcinés, confirme l'obtention de la structure hydrotalcite par la présence de pics caractéristiques avec notamment, la raie (003) qui correspond à l'espace interfeuille et la raie (110) qui représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet.

Après calcination à 500°C, nous remarquons la disparition des différents pics caractéristiques de la structure hydrotalcite. Ainsi, cette dernière révèle l'effondrement de la structure et la formation des oxydes métalliques (MgO et Al₂O₃).

L'imprégnation des métaux alcalins à 1 % en poids, n'a pas d'influence sur la cristallinité. Par ailleurs, nous avons constaté la présence de nombreuses raies fines et symétriques caractéristiques des réflexions d'oxydes bien cristallisés tels que MgO, Al₂O₃ et M₂O (M = Cs, K, Na, Li).

Les micrographies de nos échantillons non calcinés, calcinés et imprégnés par différents métaux alcalins (Li, Na, K et Cs) révèlent une morphologie plus au moins semblable, sphérique avec des contours légèrement irréguliers, poreux se présentant sous formes d'agglomérats avec différentes tailles des grains.

La spectroscopie infrarouge a confirmé l'obtention de la structure hydrotalcite contenant des anions carbonates intercalés, la bande de vibration caractéristique (CO₃²⁻) aux alentours de 1378 cm⁻¹. La calcination de nos matériaux a révélé une diminution sensible de l'intensité des bandes caractéristiques, ce qui correspond à la formation des oxydes métalliques. Par ailleurs, les bandes concernant les métaux alcalins imprégnés à 1% en poids ne sont pas observées sur la figure, ceci peut s'expliquer par la faible quantité du catalyseur utilisé. Dans le cas de la deuxième série, l'apparition d'une bande de vibration de faible intensité dans la région proche de 590 cm⁻¹ correspondant à la liaison M-O où M représente les métaux alcalins M = (Li, Na, K et Cs).

Après examen de la structure, texture et propriétés physico-chimiques des hydrotalcites, nous nous sommes penchés sur l'étude d'autres solides mésoporeux basiques comme les silices mésoporeuses de type SBA-15 spécifiques à la réaction de Knoevenagel.

Les matériaux mésoporeux de type SBA-15 ont été synthétisés en suivant le mode opératoire décrit dans la littérature.

La fonctionnalisation des matériaux de type SBA-15 a été réalisée par un greffage post-synthèse de groupements amino propyl secondaire et tertiaire, respectivement MAP / SBA-15 et DEAP / SBA-15 présentant différentes propriétés basiques.

Les matériaux SBA-15 greffés par amino ont montré une diminution de la surface spécifique S_{BET} considérable. Cependant, de petites différences de paramètres de texture ont été observées pour MAP / SBA-15 et DEAP / SBA-15.

L'analyse thermogravimétrique a montré que les silices mésoporeuses sont stables dans le domaine allant de la température ambiante à environ 453 °C.

Les diagrammes de diffraction des rayons X, des matériaux SBA-15, MAP / SBA-15 et DEAP / SBA-15, confirment leur structure hexagonale et leur pureté.

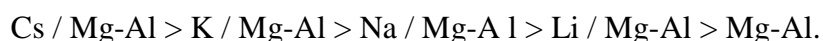
Les images MEB du matériau SBA-15, montrent des agrégats allongés ($35 \times 5 \mu\text{m}^2$) constitués à partir de particules primaires en forme de bâtonnets ($1,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$). Les clichés MET montrent un arrangement uniforme des pores présentant une structure hexagonale de type "nid d'abeille".

Pour évaluer les performances catalytiques des hydrotalcites synthétisés, nous avons opté pour la 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 4-aryl-1,4-dihydropyridines.

L'imprégnation du support Mg-Al avec les métaux alcalins à 1 % en poids est efficace pour la réaction de condensation du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle.

✓ L'étude de la réaction en fonction de la nature du réactif a montré que de faibles conversions sont obtenues dans le cas de la condensation du benzaldéhyde en présence du malonate d'éthyle ($\text{pK}_a = 13,3$).

Les solides examinés dans cette étude s'avèrent peu sélectifs pour la formation des intermédiaires des dihydropyridines. Nous classons de ce fait nos matériaux selon l'ordre décroissant et leur performance catalytique comme suit:



Une teneur en phase active Cs (1%) / Mg-Al semble convenir pour l'obtention de bons rendements catalytiques en réaction de condensation du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle.

Pour la condensation du benzaldéhyde substitué, le rendement a atteint son maximum dans le cas du benzaldéhyde, contrairement à celui du benzaldéhyde substitué, ceci s'explique par l'encombrement stérique dû à la présence de produits secondaires.

La silice mésoporeuse greffée avec un groupe amine secondaire, MAP / SBA-15 testée dans la réaction de Knoevenagel en condensation de 2-hydroxybenzaldéhyde (3) et l'acétoacétate d'éthyle (4) en absence du solvant, permet d'obtenir des rendements en coumarine très élevés, alors qu'avec le catalyseur DEAP / SBA-15, la réactivité est très faible.

Les résultats expérimentaux trouvés suggèrent que la condensation de benzaldéhyde conduit au produit intermédiaire qui subit une réaction de lactonisation qui permet de donner la coumarine (2a).

Le catalyseur MAP / SBA-15 donne des résultats efficaces pour la condensation de 2-hydroxybenzaldéhyde qui conduit à la formation des coumarines avec des rendements très élevés, alors qu'avec le catalyseur DEAP / SBA-15 la réactivité est très faible.

Les résultats expérimentaux et théoriques montrent que la nature du groupe amine dans les matériaux SBA-15 est un facteur déterminant dans la réaction.

Dans ce sens DEAP / SBA-15 contenant un groupe amine tertiaire est moins actif dans la synthèse de la coumarine que son analogue greffé avec l'amine secondaire.

A coté d'un effet stérique défavorable du groupe éthyl dans DEAP / SBA-15, l'activité catalytique est principalement due à la présence du proton dans N-H qui stabilise fortement la structure de transition pour l'amine secondaire MAP / SBA-15.

Nos résultats théoriques suggèrent que l'amine secondaire MAP / SBA-15 agit comme un catalyseur acide-base favorisant ainsi le rapprochement des réactifs et donc stabilise fortement la structure de transition.

Enfin, la présence des substituants en position 5 dans 2-hydroxybenzaldéhyde (3) joue un rôle très important dans le caractère électrophile du groupe carbonyle et aussi dans l'acidité du groupe phénolique. Par ailleurs, nous avons constaté que la réactivité du 2-hydroxybenzaldéhyde substitué en position 5 est meilleure pour le substituant OCH₃.

Plusieurs perspectives découlent de ce travail:

- ❖ Envisager de travailler dans un futur proche sur le même axe de recherche visant une caractérisation physico-chimique plus poussés de cette gamme de matériaux.
- ❖ Evaluer les performances catalytiques des hydrotalcites et les rendements de la réaction en suivant le greffage avec l'amine secondaire par la méthode post-synthèse.
- ❖ Tester ces matériaux dans d'autres réactions avec chauffage micro-onde convenable à la chimie verte.

ANNEXES

Annexes des figures

Figure	Titre	Page
Partie I Chapitre II		
Figure 1	Les étapes de préparation des hydrotalcites par la méthode de coprécipitation.	58
Figure 2	Isothermes d'adsorption-désorption de Mg-Al non calciné et Mg-Al calciné.	63
Figure 3	Classification des boucles d'hystérésis d'échantillons.	63
Figure 4	Micrographie du solide Mg-Al non calciné.	65
Figure 5	Micrographie de Mg-Al calciné.	65
Figure 6	Micrographie du solide Cs (1%)/ Mg-Al.	66
Figure 7	Micrographie du solide K (1%)/ Mg-Al.	66
Figure 8	Micrographie du solide Na (1%)/ Mg-Al.	67
Figure 9	Micrographie du solide Li (1%)/ Mg-Al.	67
Figure 10	Spectre DRX Mg-Al non calciné.	68
Figure 11	Spectre DRX Mg-Al calciné.	70
Figure 12	Schéma des oxydes formés à partir de calcination des hydrotalcites.	71
Figure 13	Spectres DRX des solides M (1%) /Mg-Al calcinés (M=Cs, K, Na et Li).	71
Figure 14	Spectres DRX des solides M (5%) /Mg-Al calcinés (M=Cs, K, Na et Li).	72
Figure 15	Spectres infrarouge des solides Mg-Al non calciné et Mg-Al calciné.	74
Figure 16	Spectres infrarouge des solides M (1%) /Mg-Al calcinés (M=Cs, K, Na et Li).	75
Figure 17	Spectres infrarouge des solides M (5%) /Mg-Al calcinés (M=Cs, K, Na et Li).	76
Partie II Chapitre II		
Figure 1	Protocole et matériel de Synthèse d'une silice mésoporeuse de type SBA-15 selon le protocole décrit par Zukal et al.	80
Figure 2	Fonctionnalisation par greffage post-synthèse de la silice mésoporeuse SBA-15.	80
Figure 3	Diffractogramme de rayons X du matériau SBA-15 aux petits angles.	82
Figure 4	Diffractogramme des rayons X des matériau MAP/SBA-15 et DEAP/SBA-15 aux petits angles.	82
Figure 5	Schématisation de l'arrangement des pores.	83
Figure 6	Isotherme d'adsorption/désorption d'azote des matériaux MAP/SBA-15 et DEAP/SBA-15.	86
Figure 7	Courbe thermogravimétrique (TG) des matériaux MAP/SBA-15 et DEAP/SBA-15.	86
Figure 8	Clichés MEB d'un matériau mésoporeux SBA-15.	87
Figure 9	Clichés MET d'un matériau mésoporeux SBA-15.	88
Figure 10	Images MET de la structure de SBA-15.	88

Partie I Chapitre III		
Figure 1	Dispositif expérimental utilisé pour réaliser la réaction de Knoevenagel. a) Une représentation de système de réaction d'un réacteur de type batch. b) Une seringue munie d'un filtre.	101
Figure 2	Conversion du benzaldéhyde avec le cyanoacétate d'éthyle dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 1.	103
Figure 3	Conversion du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 1.	104
Figure 4	Conversion du benzaldéhyde avec le malonate d'éthyle dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 1.	105
Figure 5	Conversion du benzaldéhyde avec le cyanoacétate d'éthyle dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 2.	107
Figure 6	Conversion du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 2.	107
Figure 7	Comparaison des conversions du benzaldéhyde obtenus par les deux séries 1% et 5%.	111
Figure 8	Rayons ioniques des cations alcalins.	112
Figure 9	Effet de la température de réaction sur la conversion du benzaldéhyde.	113
Figure 10	Evolution des conversions du benzaldéhyde en fonction du temps selon la variation de la charge catalytique Cs (1%) / Mg-Al	114
Figure 11	Effet de la substitution sur la conversion de benzaldéhyde substitué avec l'acétoacétate éthyle et Cs (1%)/Mg-Al à T=140°C.	116
Partie II Chapitre III		
Figure 1	Evolution en fonction du temps de la réaction de synthèse de la coumarine (2a) à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et de l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence du catalyseur amine secondaire MAP/SBA-15 .	124
Figure 2	Analyse chromatographique des réactifs utilisés et les produits obtenus.	124
Figure 3	Présence d'un mélange de coumarine (2a) et le produit intermédiaire (5a) à partir de la réaction de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence du catalyseur amine secondaire MAP/SBA-15.	125
Figure 4	Spectre RMN de la coumarine (2a) et composés intermédiaires (5a) en présence du catalyseur amine secondaire MAP/SBA-15.	125
Figure 5	Synthèse de la coumarine (2a) à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence de catalyseur DEAP/SBA-15.	127
Figure 6	Influence de la charge catalytique en présence de MAP/SBA-15 dans la condensation de 2-hydroxybenzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle.	129
Figure 7	Evolution des conversions de 2-hydroxybenzaldéhyde en fonction de la nature des substituants avec l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence de catalyseur MAP/SBA-15.	131
Figure 8	Synthèse de la coumarine (2d) à partir du 2-hydroxybenzaldéhyde (3d) et l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence du catalyseur MAP/SBA-15 à T=80°C.	132

Annexe des schémas

Figure	Titre	Page
Partie I Chapitre III		
Schéma 1	Condensation du benzaldéhyde avec des esters maloniques dans la réaction de Knoevenagel.	97
Schéma 2	Préparation de 4-aryl-1,4-dihydropyridine (5) à partir de la réaction de Hantzsch, condensation de benziliden acétoacétate d'alkyle (3) avec B-aminocrotonate alkyle (4).	98
Schéma 3	Mécanisme réactionnel de condensation de Knoevenagel.	99
Schéma 4	Condensation du benzaldéhyde avec le cyanoacétate d'éthyle en présence du catalyseur M (1%)/Mg-Al (M =Li, Na, Cs, K).	102
Schéma 5	Condensation du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle en présence du catalyseur M (1%)/ Mg-Al (M =Li, Na, Cs, K).	103
Schéma 6	Condensation du benzaldéhyde avec le malonate d'éthyle en présence du catalyseur M (1%)/Mg-Al (M =Li, Na, Cs, K).	105
Schéma 7	Condensation du benzaldéhyde substitué (1a-b) avec l'acétoacétate d'éthyle (2) pour la synthèse des intermédiaires dihydropyridines de type (3a-b).	115
Partie II Chapitre III		
Schéma 1	Produits naturels et coumarines actives biologiquement.	124
Schéma 2	Synthèse de coumarines à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) avec l'acétoacétate d'éthyle (4).	121
Schéma 3	Mécanisme réactionnelle: Formation de la coumarine (2a).	122
Schéma 4	Synthèse de la coumarine (2a) à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence du catalyseur MAP/SBA-15 .	126
Schéma 5	Réaction de lactonisation: Transestérification intramoléculaire du produit (5a) en coumarine (2a).	127
Schéma 6	Synthèse des coumarines (2b, 2c et 2d) à partir 2 hydroxybenzaldéhyde substitué (3b, 3c et 3d) et l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence de catalyseur MAP/SBA-15.	130
Schéma 7	Le modèle schématique du complexe initial à partir 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence de catalyseur MAP/SBA-15 ou DEAP/SBA-15.	135
Schéma 8	Structures optimisées de l'étape de formation de liaison C-C catalysée par l'amine secondaire MAP/SBA-15.	136
Schéma 9	Structure de transition pour l'étape de formation de liaison C-C catalysée par MAP/SBA-15 et DEAP/SBA-15. Quelques distances pertinentes sont présentées en Å.	137
Schéma 10	Structures de transition pour la réaction de 2-hydroxybenzaldéhyde portant différente nature de substituants en position 5 avec l'acétoacétate d'éthyle en présence de l'amine secondaire MAP/SBA-15.	138
Schéma 11	Formes de résonance en position 5- de substituant NO ₂ -2-hydroxybenzaldéhyde	139

Annexe des tableaux

Figure	Titre	Page
Partie I Chapitre II		
Tableau 1	Analyse chimique par absorption atomique.	60
Tableau 2	Surfaces spécifiques des hydrotalcites non calcinés, calcinés et imprégnés.	61
Tableau 3	Paramètres cristallographiques de l'échantillon Mg-Al non calciné.	69
Tableau 4	Tailles moyennes des particules et les rayons ioniques des cations alcalins.	73
Partie II Chapitre II		
Tableau 1	Paramètres DRX des matériaux SBA-15, MAP/SBA-15 et DEAP/SBA-15.	84
Tableau 2	Caractéristiques structurales et texturales des matériaux SBA-15, MAP/ SBA-15 et DEAP/ SBA-15.	85
Partie I Chapitre III		
Tableau 1	Les conversions du benzaldéhyde avec les esters maloniques dans la série 1 à T=140°C, durée 5heures.	108
Tableau 2	Les conversions du benzaldéhyde avec le cyanoacétate d'éthyle et l'acétoacétate d'éthyle dans la série 2 à T=140°C durée 5heures.	110
Tableau 3	Les conversions de benzaldéhyde substitué avec l'acétoacétate éthyle et Cs (1%)/Mg-Al à T= 140°C .	119
Partie II Chapitre III		
Tableau 1	Les signaux du RMN ¹ H de la coumarine (2a).	126
Tableau 2	Synthèse de la coumarine (2a) à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence des catalyseurs MAP/SBA-15 et DEAP/SBA-15.	128
Tableau 3	Les résultats de la réaction de condensation du 2-hydroxybenzaldéhyde substitué en position 5 avec l'acétoacétate d'éthyle et MAP/SBA-15.	133
Tableau 4	Caractéristiques physiques obtenues avec l'amine secondaire MAP/SBA-15.	138

Annexe 1

Techniques de caractérisation des catalyseurs

1. Introduction

L'intérêt principale des caractérisation physico-chimiques est de connaître les spécificités intrinsèques d'un solide catalytique avant réaction et surtout l'évolution de la phase active au cours de la réaction (caractérisation in-situ).

L'interprétation des performances catalytiques, le schéma du mécanisme de l'acte catalytique nécessitent donc une bonne connaissance de ces propriétés catalytiques.

Dans ce chapitre, nous avons donné un catalogue de tous les produits utilisés, ainsi qu'un descriptif des techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos systèmes catalytiques et un dispositif de l'appareillage des tests catalytiques. Nous présenterons les spécificités de chaque technique et les conditions utilisées.

2. Produits utilisés

Tableau 1: Les réactifs utilisés dans la préparation des matériaux hydrotalcites.

Nom de sels	Formules chimiques	Origine	Pureté (%)
Nitrates de magnésium	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Panreac	99,00
Nitrates d'aluminium	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck	99,00
Carbonates de sodium	Na_2CO_3	Panreac	99,50
Hydroxydes de sodium	$NaOH$	Merck	98,00
Nitrates de sodium	$NaNO_3$	Panreac	99,50
Nitrates de potassium	KNO_3	Panreac	95,00
Nitrates de lithium	$LiNO_3$	Panreac	99,00
Nitrates de césium	$CsNO_3$	Panreac	99,00

Nous avons préparé deux série de masse de 5g pour chaque catalyseur en suivant le mode opératoire expliqué en chapitre II.

Tableau 2: Les masses nécessaires des sels relatives aux pourcentages massiques.

Sels	Masse (g) pour 1%	Masse (g) pour 5%
NaNO ₃	0,150	0,750
KNO ₃	0,130	0,650
LiNO ₃	0,500	2,480
CsNO ₃	0.073	0.360

Tableau 3: Les réactifs utilisés dans la préparation des matériaux SBA-15, MAP/SBA-15 et DEAP/SBA-15.

Réactifs	Nom usuel	Formules chimiques	Pureté (%)	Origine
Source de silice	Tétraethylorthosilicate (TEOS)	Si(OC ₂ H ₅) ₄	98,00	Aldrich
Tensioactif	Pulronic P123	POE20P0P70P0E20	-	Aldrich
Sel	Fluorure d'ammonium	NH ₄ F	98,00	Fluka
Acide	Acide chlorhydrique	HCl	37,00	Aldrich
Solvant	Eau distillée	H ₂ O	-	-
Solvant	toluène	C ₇ H ₈	-	Fluka
Gréffon1:Amine secondaire	3-methyl amino propyl trimethoxy silane	C ₇ H ₁₉ NO ₃ Si	96	Aldrich
Gréffon2:Amine tertiaire	3-diethyl amino propyl trimethoxy silane	C ₉ H ₂₅ N ₃ O ₃ Si	96	Aldrich

3. Techniques de caractérisation des catalyseurs

De nombreuses techniques de caractérisation permettant la connaissance de la morphologie, des propriétés de surface et du cœur des solides catalytiques ont été développées pour tenter d'expliquer les changements d'activités et des sélectivités des catalyseurs.

Pour notre travail, nous avons eu recours à un certains nombre de techniques physico chimiques d'analyses telles que : l'analyse chimique élémentaire par absorption atomique, la mesure de la surface spécifique des catalyseurs par la méthode (BET), la diffraction des rayons x (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF), analyse thermique(ATG et ATD), microscopie électronique (MEB et MET) et résonance magnétique nucléaire (RMN).

3. 1. Analyse chimique élémentaire

Cette méthode de dosage permet de déterminer les teneurs massiques en éléments dans les matériaux et de proposer une formulation du catalyseur. Les atomes ayant subi une excitation ont la propriété d'absorber les radiations de longueurs d'ondes bien définies. Chaque élément étudié peut absorber uniquement sa propre radiation [1]. L'intensité de cette radiation est liée directement à la concentration de cet élément.

$$A = \log (P_0 / P) = \varepsilon b C$$

A : Absorbance du rayonnement qui traverse l'échantillon.

P : Puissance finale des radiations.

P₀ : Puissance initiale des radiations.

ε : Absorptivité molaire (l. mol⁻¹. cm⁻¹).

b : Largeur du porte échantillon (cm).

C : Concentration (mol / l).

3. 2. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote (BET)

La surface spécifique représente la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains.

La surface d'une poudre peut être déterminée à partir des isothermes d'adsorption de l'azote. Après un dégazage destiné à éliminer les molécules déjà adsorbées sur la surface du catalyseur, un flux gazeux constitué d'azote est envoyé à pression atmosphérique sur l'échantillon. Les molécules d'azote adsorbées sont donc continuellement échangées avec celles de la phase gazeuse. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été obtenues à l'aide d'un appareil **Micromeritics ASAP 2020**.

Les différentes isothermes sont classées selon l'IUPAC [2] en six types distincts. L'exploitation des isothermes à l'aide d'algorithmes mathématiques permet d'accéder aux valeurs de surface spécifique, de volume poreux et diamètre de pore caractérisant le matériau.

La détermination de la surface spécifique s'effectue en utilisant la méthode dite BET (Brunauer-Emmet-Teller) [3].

Le calcul de la surface spécifique des échantillons peut être réalisé au moyen de l'équation BET [4]:

$$\frac{P/P^0}{V(1-P/P^0)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} + \frac{C_{\text{BET}} - 1}{V_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} \cdot \frac{P}{P^0}$$

P: Pression d'équilibre d'adsorption.

V: Volume adsorbé à une pression P et une température T.

P⁰: Pression de vapeur du gaz à la température T.

V_{mono}: Volume de gaz nécessaire au recouvrement d'une monocouche.

C_{BET}: Constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

En portant P/ V (P⁰-P) en fonction de P/P⁰, on obtient une droite où la connaissance de la pente et de l'ordonné à l'origine permet de calculer V_m (P/P⁰ doit être compris entre 0.05 et 0.35). La valeur de V_m est directement proportionnelle à la surface spécifique [3].

$$S = \sigma \cdot (V_m N / V_M)$$

S : Surface spécifique (m²/ g).

V_m : Volume de la monocouche par gramme de solide.

V_M : Volume molaire de l'adsorbant.

N : Nombre d'Avogadro.

σ : Surface occupée par une molécule d'adsorbant (σ = 16.2 x 10⁻²⁰ m² pour N₂ à 77 K).

La détermination du diamètre des pores peut être réalisée à l'aide de plusieurs méthodes. Dans le cadre de ce travail, la distribution en taille de pore des matériaux synthétisés a été déterminée par la méthode dite de BJH (Barett-Joyner-Halenda) appliquée à la branche de désorption [4]. La méthode BJH permet d'obtenir une distribution des volumes poreux en fonction du rayon des pores.

3. 3. Diffraction de Rayons X (DRX)

Cette technique non destructive pour l'échantillon est basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné (figure 2).

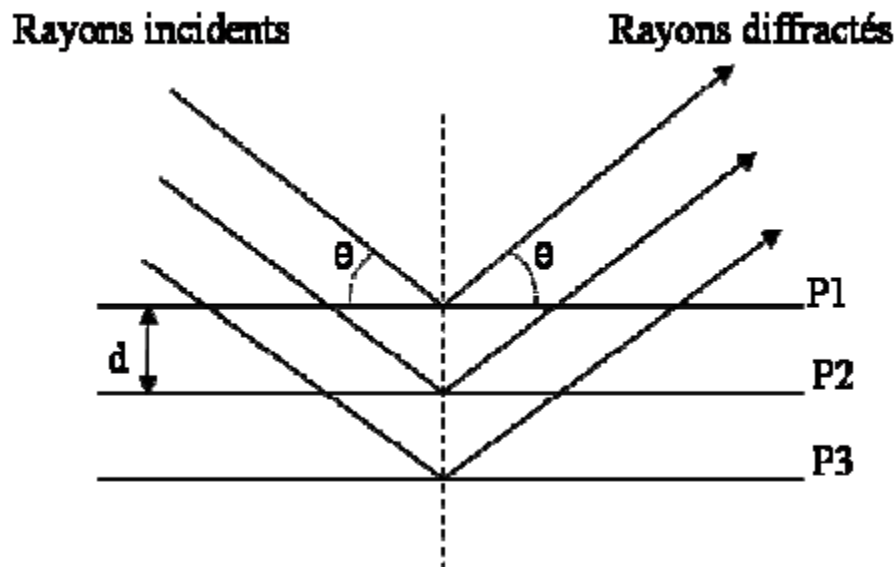


Figure 2: Principe de la loi de Bragg

La loi de Bragg établit que l'on peut relier une distance inter-réticulaire à l'angle d'incidence du faisceau, selon l'équation suivante :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Où **d** : la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl)

n : l'ordre de diffraction

λ : la longueur d'onde du faisceau entrant

θ : l'angle d'incidence

Traditionnellement, la technique de diffraction de rayons X est utilisée sur la matière cristalline afin d'identifier les phases obtenues et d'évaluer leur cristallinité. Dans le cas des silices mésoporeuses organisées l'enchaînement des atomes est amorphe mais le matériau possède une structure globale régulière à l'échelle mésoscopique ce qui permet d'observer des signaux aux petits angles et donc de déterminer le paramètre de maille (de périodicité) *a* et le degré d'organisation à longue distance.

Nous avons utilisé l'appareil **Seifert C-3000** avec une anticathode au cuivre (raie $K\alpha$: $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) à une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. Le balayage est effectué entre $0,5$ et 10° de 2θ , avec un pas de $0,02^\circ/\text{s}$. L'échantillon broyé a été déposé sur une plaque de verre, laquelle est fixée sur un support métallique avec de la pâte à modeler. Le solide est irradié par un faisceau de rayons X avec une incidence rasante.

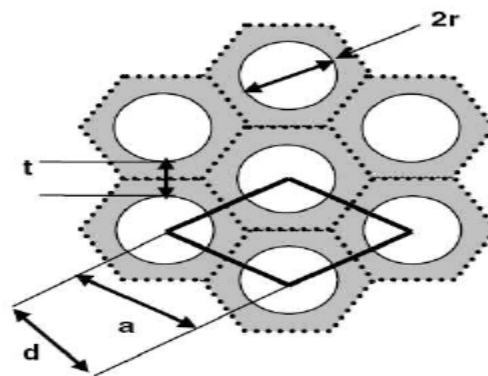
Afin de limiter l'effet d'orientation préférentielle, le porte échantillon tourne sur lui-même autour d'un axe vertical d'une vitesse d'un tour par seconde.

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux mésoporeux présentent un nombre de raies variables en fonction de la structure du réseau poreux du matériau. Ainsi, les valeurs des distances inter-réticulaires permettent de vérifier que les diffractogrammes sont caractéristiques des symétries des systèmes étudiés.

La silice mésoporeuse de type SBA-15 est un matériau qui possède un arrangement 2D hexagonal des pores. Pour ce type de symétrie, les distances inter-réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille a_{hex} selon la formule suivante:

$$d_{hkl} = \lambda/2 \cdot \sin \Theta$$

Il est possible de calculer à partir de la formule de Bragg et des critères géométriques de la maille cristalline, la distance entre les centres des pores. La Figure 3 schématise l'arrangement des canaux et permet de rendre compte de la relation entre la distance interréticulaire (100) et celle entre les centres des pores.



Avec $a=2r+t$

Figure 3 : Schématisation de l'arrangement des pores [5].

3. 4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme Infrarouge des radiations électromagnétiques. C'est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles.

Classiquement l'étude d'un échantillon est réalisée entre 400 et 4000 cm^{-1} . On observe ainsi des bandes de transition, pouvant correspondre à plusieurs modes de vibration.

La caractérisation des bandes de vibration a été effectuée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. Les spectres ont été enregistrés entre 4000-400 cm^{-1} ont été réalisés sur un **Spectrophotomètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR-8400**, de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, en utilisant des pastilles en KBr (produit solide). Les fréquences d'absorption (ν) sont données en cm^{-1} .

3. 5. Analyses thermiques (ATG/ATD)

Deux propriétés physiques sont examinées lors de l'analyse thermique des matériaux.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) qui mesure les pertes de masse de l'échantillon et l'analyse thermodifférentielle (ATD) qui représente l'échange de chaleur.

L'ATG et l'ATD sont toujours couplées afin d'effectuer les deux analyses sur un même échantillon.

Au cours de cette étude, ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un **thermo-analyseur modèle SDT Q600 TG-DSC**. Environ 15 à 20 mg de l'échantillon sont déposés dans un creuset en alumine ayant un volume de 100 μl . Les analyses ont été effectuées sous un courant d'hélium. L'échantillon subit une montée en température de 25 à 750 $^{\circ}\text{C}$ avec un débit de chauffe de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

L'ATG permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique permet de quantifier les teneurs en eau physisorbée, en matière organique pour un échantillon brut ou en silanols pour un échantillon calciné.

L'ATD résulte de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon à étudier et une référence (creuset vide) qui sont soumis au même traitement thermique. Cette analyse est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau quand il subit des

transformations physiques (changement d'état, de phase) ou chimiques (perte d'eau ou de matière organique) lors d'un cycle thermique.

En effet, la décomposition ou l'oxydation des molécules organiques présentes dans l'échantillon, donnent lieu à une variation d'enthalpie. Ces variations d'enthalpie, qui dépendent de la nature de l'atmosphère (inerte ou oxydante) et de la molécule éliminée se traduisent par des effets thermiques qui modifient la température de l'échantillon par rapport à la référence $\Delta T=0$ en absence de phénomène, $\Delta T>0$ pour une réaction exothermique comme pour la décomposition de la matière organique sous atmosphère oxydante et $\Delta T<0$ pour une réaction endothermique comme pour l'élimination de l'eau physisorbée.

Ainsi, en combinant ATG et ATD, on peut corrélérer les variations thermiques avec les différentes pertes de masse.

3. 6. Microscopie Électronique (MEB et MET)

Les techniques de microscopie électronique sont des méthodes de caractérisation directe des matériaux mésoporeux à la différence des techniques précédemment présentées qui nécessitent une exploitation des données. La morphologie des particules de silice mésoporeuse ainsi que leur état de surface sont obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) alors que la microscopie électronique en transmission (MET) permet une observation en volume du matériau.

Cette technique permet de visualiser directement la morphologie des particules. Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de très haute énergie. L'interaction entre les électrons et le matériau conduit à l'émission d'électrons rétrodiffusés, de rayons X ainsi que d'électrons secondaires.

Ces derniers sont de faible énergie et proviennent des régions superficielles de l'échantillon, ils sont donc sensibles à la topographie du matériau. Ces électrons sont envoyés vers un détecteur qui transmet le signal à un écran dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'échantillon. Le contraste de l'image traduit le relief de l'échantillon. Ces électrons secondaires permettent ainsi la reconstruction d'une image agrandie de la surface.

Toutes les images MEB sont réalisées dans un appareil de type **Philips ESEM XL 30** à filament de tungstène, couplé à un système complet de microanalyse EDS X.

3. 7. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les principes de la RMN sont bien connus et bien décrits dans de nombreux ouvrages. Cette technique utilisée le plus souvent pour les solutions ou les fluides permet d'obtenir des informations sur la structure, la symétrie et la conformation des molécules.

Deux paramètres essentiels sont exploités à ces fins: Le déplacement chimique et le couplage homo- ou hétéro nucléaires aisément extraits du spectre grâce à l'extrême finesse et la résolution des hétéro- nucléaires aisément extraits du spectre grâce à l'extrême finesse.

La résolution des raies, finesse acquise grâce à la très grande homogénéité du champs magnétique dans tout le volume de l'échantillon. Pour les solides, la situation est différente, en effet un élargissement de raies se produit, l'orientations fixes de l'environnement du noyau dans la structure rigide du solide peuvent changer la forme et la position des raies. En réalité, il existe trois principales interactions à l'état solide qui élargissent le spectre RMN:

L'interaction dipolaire, phénomène lié à l'interaction dipôle-dipôle entre le moment magnétique du noyau étudié et ceux des noyaux de l'entourage.

Tous les spectres RMN du ^1H sont réalisés dans un appareil spectromètre **Bruker AVANCE DPX-300 (300 MHz pour 1H)**, en utilisant le CDCl_3 comme solvant et le tétraméthylsilane TMS comme référence interne. Les valeurs des déplacements chimiques sont exprimées en ppm par rapport au signal du TMS.

3. 8. Analyse chromatographie en phase gazeuse (CPG)

la chromatographie en phase gazeuse est une méthode d'analyse qui permet de séparer et de quantifier les composés d'un mélange. Cette séparation est basée sur la distribution sélective des produits du mélange entre la phase stationnaire et mobile.

Dans la chromatographie en phase gazeuse, la phase mobile est constituée d'un gaz, alors que la phase stationnaire est un liquide ou un solide.

Le mélange contenant l'échantillon à analyser est introduit par injection dans le chromatographe ou il est vaporisé. Le gaz porteur (phase mobile) entraîne le mélange gazeux à travers la colonne remplie avec la phase stationnaire.

Le degré d'interaction entre chaque composé et la phase stationnaire détermine le temps de rétention de ce composé dans la colonne. De ce fait, les composés d'un mélange sont identifiés par leur temps de rétention.

La quantification des composés est effectuée à l'aide d'un standard interne qui, en concentration connue est ajoutée dans la solution ou le mélange à analyser.

Le chromatogramme utilisé pour analyse de tous nos solution réactionnelles est la compagnie **Agilent 6890GC** muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'une en acier inoxydable de deux mètre de longueur, contenant une phase de type carboseive.

Un intégrateur de marque **Agilent 6890GC**, relié au détecteur permet l'enregistrement et l'intégration des différents pics. L'argon est le gaz vecteur.

L'analyse est faite dans des conditions:

Température de four = 100 °C.

Température de l'injecteur = 100 °C.

Température de détecteur =250 °C.

Température des accessoires = 70 °C.

A ces conditions, la colonne assure une bonne séparation des déférents composés du mélange réactionnel. Une seringue de 5µl d'échantillon. Mais avant cette étape, il a fallu étalonner la CPG.

a. Etalonnage du (CPG)

Nous avons effectué un étalonnage du CPG qui a pour objectif de déterminer les facteurs de réponse du détecteur. De ce fait, la relation entre le nombre de mole injectées d'un produit donné et l'air du pic correspondant varie selon la nature du produit. Ainsi pour un mélange donnée, les pourcentages relatifs des aires différents de leurs pourcentages massiques. Pour résoudre cela se fait en pratique en injectant des quantités variables bien déterminé de chacun des constituant. On établit aussi le facteur de réponse de chacun d'eux.

b. Identification des produits de la réaction

L'identification des produits de la réaction a été établie par comparaison des temps de rétention obtenus après l'analyse en ligne et l'injection directe des produits purs. Le coefficient de sensibilité ou le facteur de réponse K_i est par définition la réponse d'un

chromatographe vis à- vis d'un composé. Ce coefficient a été déterminé expérimentalement en injectant des étalons (le réactif et les produits) avec différentes fractions. Les valeurs des K_i obtenues sont comparables aux résultats obtenus par Tranchant et Dietz [6].

Selon la littérature, les produits secondaires peuvent être obtenus à l'état de traces mais ne peuvent être détectés sur un chromatographe muni d'une colonne classique. Dans notre travail, il nous a été impossible de les identifier par manque d'appareillage spécifique tel que GC-MS (appareil couplage chromatographie- spectrométrie de masse).

Nous avons préparé différentes solutions à concentrations variables à partir des composés standard purs, ce qui nous permet de tracer les courbes d'étalonnage.

Le standard interne utilisé est le mésitylène, le temps de rétention des différents composés des solutions réactionnelles sont regroupés dans le tableau 4 et 5.

Tableau 4: Temps de rétention des différents réactifs et produits avec les solides hydrotalcites.

Composés détectés par laCPG	Temps de rétentions (min)
Mésitylène (standard interne)	1,27
Benzaldéhyde	3,76
Cyanoacétate d'éthyle	2,13
Acétoacétate d'éthyle	2,67
Malonate de diéthyle	3,21
Produit final	16,45

Tableau 5: Temps de rétention des différents réactifs et produits avec les SBA-15.

Composés détectés par la CPG	Temps de rétentions (min)
Mésitylène (standard interne)	1,19
2-hydroxybenzaldéhyde	3,36
Acétoacétate d'éthyle	2,41
Produit final	10,33

c. Exploitation des données chromatographiques

Dans le cas de la réaction de condensation de benzaldéhyde, les conversions peuvent être calculées en établissant un bilan des différents produits de la réaction.

➤ Taux de conversion

La conversion ou le taux de transformation global (TTG) est le rapport du nombre total de moles des produits formés sur le nombre total de moles de réactif introduit.

$$\text{TTG} = \frac{\sum n_i}{n(\text{total})} = \frac{n(\text{réactif consommé})}{n(\text{total})}$$

$$\text{TTG}(\%) = \frac{\sum S_i \cdot K_i \cdot x_i}{S_R \cdot K_R + \sum S_i \cdot K_i \cdot x_i} \cdot 100$$

R : Réactif n'ayant pas réagi (Benzaldéhyde).

i : Produit aromatique différent de R.

x_i : Nombre de molécules aromatiques dans i (x_i = 1).

K_i : Coefficient de sensibilité ou facteur de réponse.

S_i : Surface du pic chromatographique.

Le taux de transformation du produit (TT_i), appelé aussi la productivité ou le rendement des différents produits obtenus, est donné par le rapport du nombre de moles de produit formé sur le nombre de moles total de réactif introduit.

$$\text{TT}_i(\%) = \frac{n_i}{n(\text{réactif total})} = \frac{\sum S_i \cdot K_i \cdot x_i}{S_R \cdot K_R + \sum S_i \cdot K_i \cdot x_i} \cdot 100$$

➤ Sélectivité

La sélectivité du produit i (notée Sel_i) est donnée par l'expression suivante :

$$\text{Sel}_i = \frac{\text{nombre de moles du produit (i)}}{\text{nombre de moles du réactif ayant réagi}} = \frac{K_i \cdot S_i \cdot x_i}{\sum S_i \cdot k_i \cdot x_i} \cdot 100$$

Annexe 2

Les spectres de RMN du ^1H des coumarines

Tous les spectres de RMN du ^1H ont été enregistrés dans un appareil spectromètre Bruker Avance DPX-300 (300 MHz pour ^1H). ^1H déplacements chimiques (δ) Dans le solvant CDCl_3 et tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne.

Les valeurs des déplacements chimiques sont exprimées en ppm par rapport au signal du TMS.

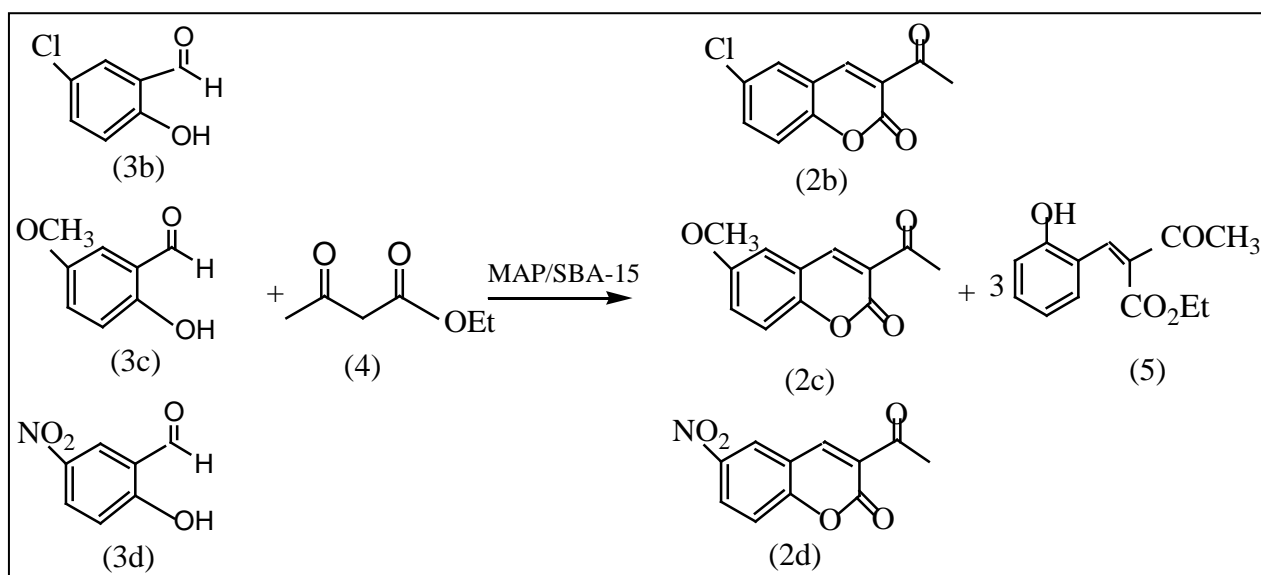


Schéma 1: Synthèse des coumarines (2a, 2b 2c et 2d) à partir 2 hydroxybenzaldéhyde substitué (3a, 3b 3c et 3d) et l'acétoacétate d'éthyle (4) en présence de catalyseur MAP/SBA-15.

1. La synthèse de la coumarine (2a)

La synthèse de la coumarine (2a) à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde (3a) et de l'acétoacétate d'éthyle (4) avec 50 mg de catalyseur MAP/SBA-15. Le mélange a été chauffé à 50°C . Cependant le spectre RMN ^1H de la coumarine (2a) a montré les signaux qui sont résumé dans le tableau 1 et la figure 1.

La coumarine (2a) obtenu est de 58% et 42% de composé intermédiaire.

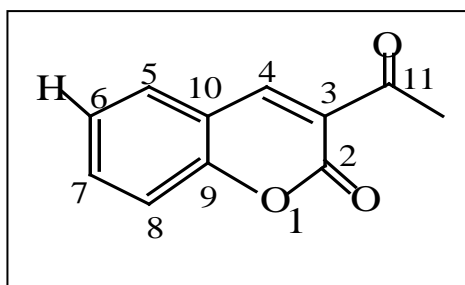
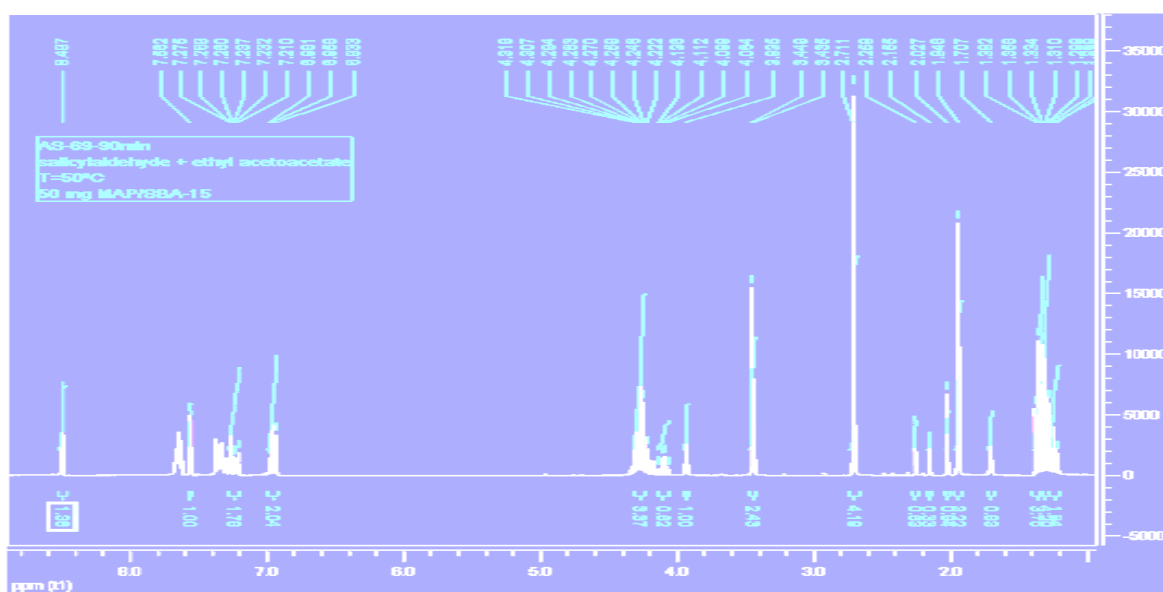


Schéma 2: Coumarine (2a)

Figure 1: Spectre RMN ^1H : 58% coumarine (2a) et 42% composé intermédiaire.Tableau 1: Les signaux du RMN ^1H de la coumarine (2a).

Les déplacements chimiques δ expérimentale en (ppm)	multiplicité	Attribution
7,56	s (1H)	CH=C (6)
4,30	m (1H)	CH (8)
1,37	t (1H)	CH (2)
1,98	d (1H)	CH (5)

2. La synthèse de la coumarine (2b)

La synthèse de la coumarine 2b à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde (3b) et l'acétoacétate d'éthyle (4) avec 25 mg de catalyseur MAP/SBA-15. Le mélange a été chauffé à 50°C. Le spectre RMN 1H de la coumarine (2b) a montré les signaux qui sont résumé dans le tableau 2 et la figure 2.

La coumarine (2c) obtenu est de 79% et 21% de composés intermédiaire

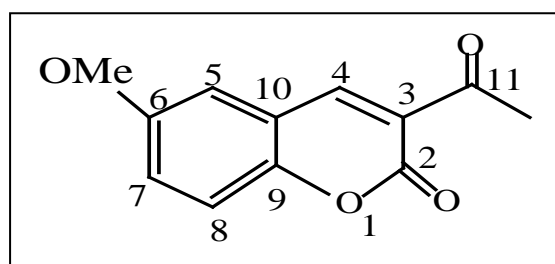


Schéma 3: Coumarine (2b)

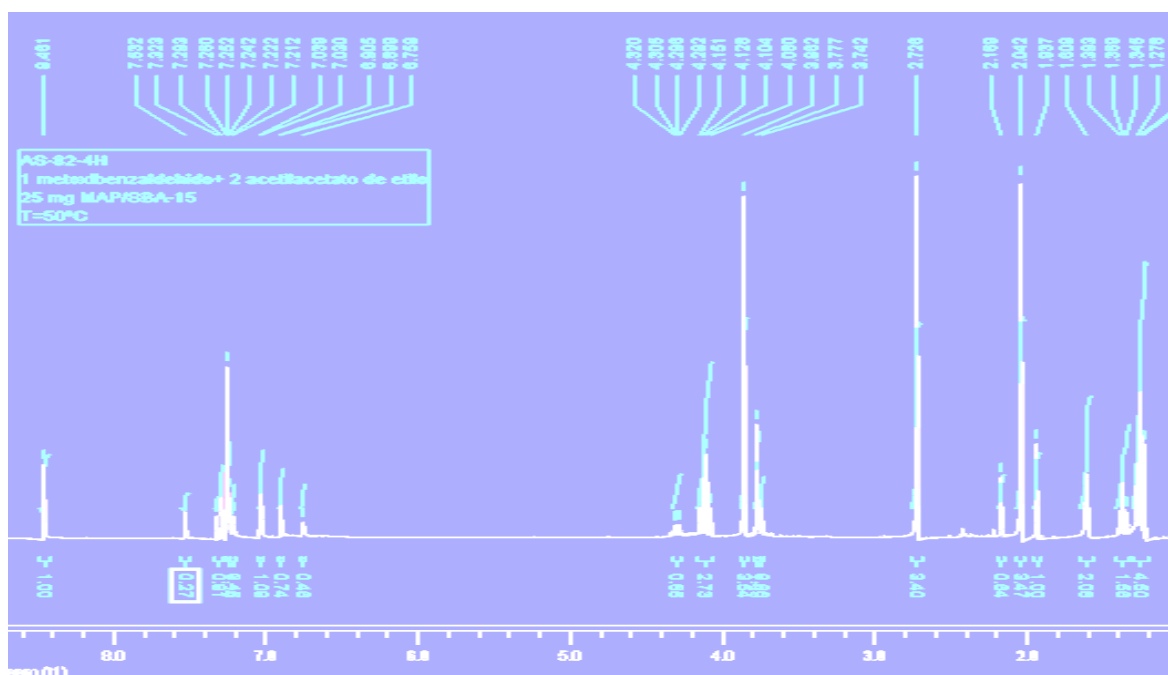


Figure 2: Spectre RMN ¹H: 79% coumarine (2b) et 21% de composé intermédiaire.

Tableau 2: Les signaux du RMN ^1H de la coumarine (2b).

Les déplacements chimiques δ expérimentale en (ppm)	multiplicité	Attribution
7,43	s(1H)	CH=C (6)
4,05	m (1H)	CH (8)
1,31	t (1H)	CH (2)
1.98	d (1H)	CH (5)

3. La synthèse de la coumarine (2c)

La synthèse de la coumarine (2c) à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde (3c) et l'acétoacétate d'éthyle (4) avec 25 mg de catalyseur MAP/SBA-15. Le mélange a été chauffé à 50°C. Le spectre RMN ^1H de la coumarine (2c) a montré les signaux qui sont résumé dans le tableau 3 et la figure 3.

La coumarine (2c) obtenu est de 67% et 33% de composés intermédiaire.

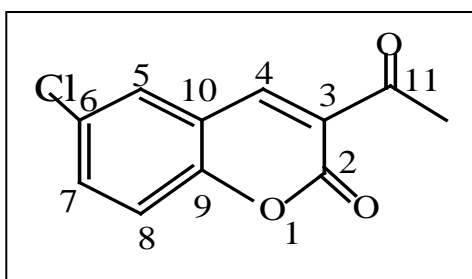


Schéma 4: Coumarine (2c)

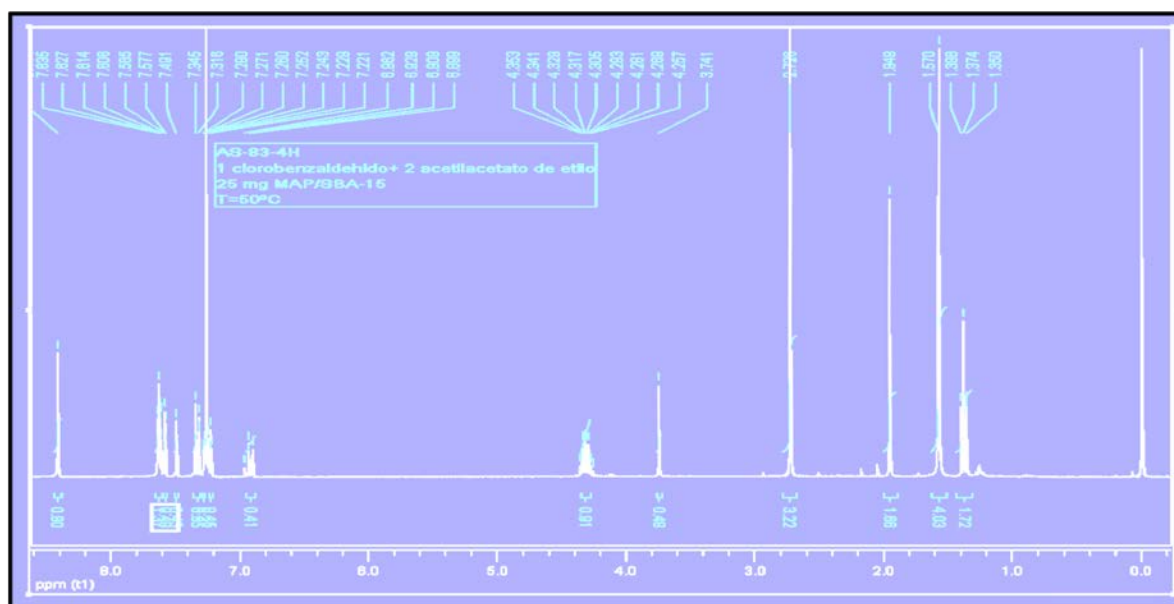


Figure 3: Spectre RMN ^1H : 67% coumarine (2c) et 33% composé intermédiaire.

Tableau 3: Les signaux du RMN ^1H de la coumarine (2c).

Les déplacements chimiques δ expérimentale en (ppm)	multiplicité	Attribution
7,53	s (1H)	CH=C (6)
4,10	m (1H)	CH (8)
1,37	t (1H)	CH (2)
1.98	d (1H)	CH (5)

4. La synthèse de la coumarine (2d)

La synthèse de la coumarine (2d) à partir de 2-hydroxybenzaldéhyde (3d) et l'acétoacétate d'éthyle (4) avec 25 mg de catalyseur MAP/SBA-15. Le mélange a été chauffé à 50°C. Le spectre RMN ^1H de la coumarine (2d) a montré les signaux qui sont résumé dans le tableau 4 et la figure 4.

La coumarine (2d) obtenu est de 40% de coumarine et 60% de composé intermédiaire.

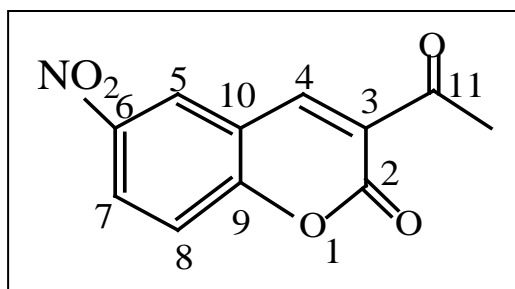
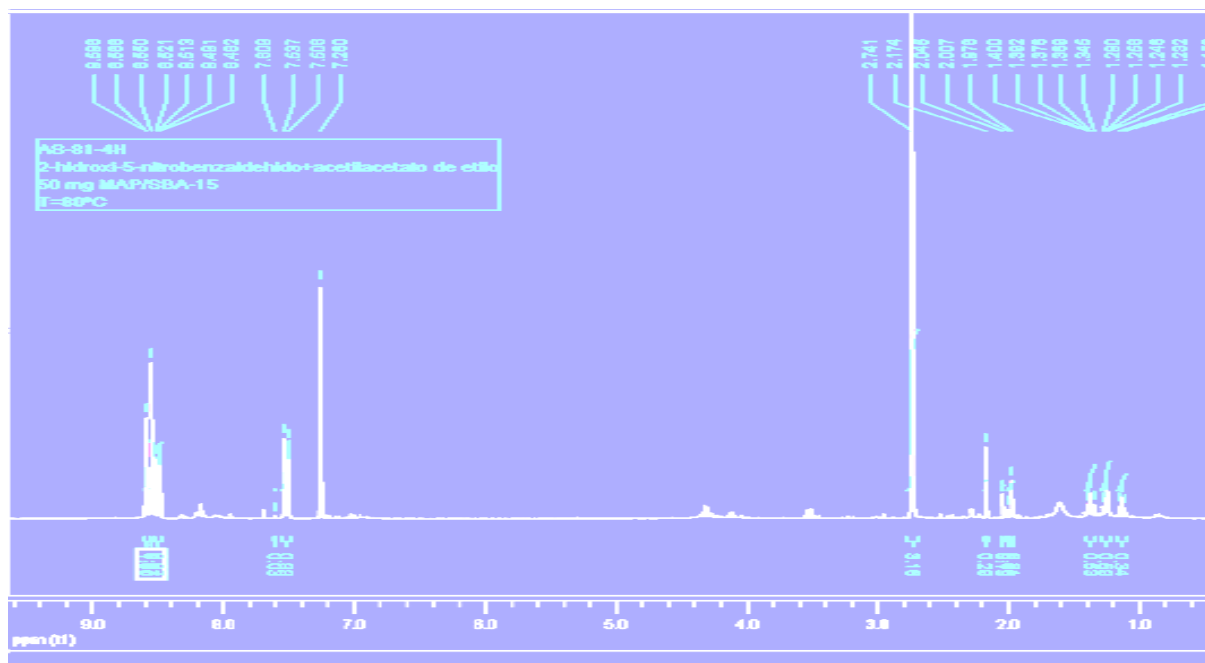


Schéma 5: Coumarine (2d)

Figure 4: Spectre RMN ^1H : 40% coumarine (2d) et 60% de produit intermédiaire.Tableau 4: Les signaux du RMN ^1H de la coumarine (2d).

Les déplacements chimiques δ expérimentale en (ppm)	multiplicité	Attribution
7,23	s (1H)	CH=C (6)
3,95	m (1H)	CH (8)
1,21	t (1H)	CH (2)
1,98	d (1H)	CH (5)

Références Bibliographie

- [1] . G. Leofanti, M. Padoan, G. Tozzola, B. Venturell. *Catal. Today*. 41 (1998) 207.
- [2] . K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. *Pure. Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [3] . S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller. *J. Am. Soc.*, 60 (1938), 309.
- [4] . E. P. Barrett, L. G. Joyner, P.P. Halenda. *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373.
- [5] . K. Szczodrowski, B. Prélot, S. Lantenois, J. Zajac, M. Lindheimer, D. Jones, A. Julbe, A.V. D. Lee. *Micropor. Mesopor. Mater.* (2008) 110.
- [6] . W.A. Dietz. *J. Gaz.Chrom.* 5 (1967) 68.