

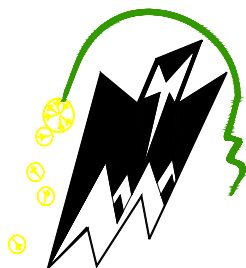
N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



**MEMOIRE**

Présenté pour obtenir le diplôme de

**MASTER**

Spécialité: Chimie

Option: Chimie de l'environnement

**SYNTHESE, CARACTERISATION ET  
APPLICATION CATALYTIQUE DES  
HYDROTALCITES DANS LA REACTION DE  
CONDENSATION DE BENZALDEHYDE**

Présenté par :

**LEKHAL Rokia  
LAZOUZI Samira**

Soutenu publiquement le 20/09/2016, devant le jury composé de :

Mme	KLALACHE Lynda	MCA	UMMTO	Présidente
Mme	MAZARI Tassadit	MCA	UMMTO	Examinatrice
Mme	BENKHEMOU Malika	MAA	UMMTO	Examinatrice
Mme	AIDER/AMEUR Nadia	MCB	UMMTO	Rapporteuse

**Promotion : 2016**

## **REMERCIEMENTS**

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

*Nous remercions vivement notre promotrice M<sup>me</sup> AIDER NADIA Ep AMEUR pour son soutien, sa disponibilité et le fait de nous avoir dirigé tout au long de ce mémoire.*

*Nous tenons à remercier M<sup>me</sup> BOUABDELLAH SALIHA la responsable du laboratoire de chimie minérale et M<sup>me</sup> BELKADI FAZIA la responsable du laboratoire de chimie physique de nous avoir bien accueilli au laboratoire, d'avoir mis à nous disposition tout le matériel nécessaire pour le bon déroulement des expériences.*

*Nous remercions vont plus particulièrement à M<sup>me</sup> KLALECHE Lynda pour l'honneur qu'elle nous a fait de présider le jury de soutenance.*

*Nous remercions vont également à M<sup>me</sup> MAZARI Tassadit et M<sup>me</sup> BENKHEMOU Malika d'avoir acceptées d'examiner ce travail.*

*Enfin, nous tenons à exprimer nous profonds remerciments à tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.*

*En fin, nous remercions tous ce qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.*

*Rokia*

*Samira*

# *Dédicaces*

***Je dédie ce modeste travail à :***

- Ceux qui sont les êtres les plus chers pour moi, **mon père et ma mère** que je remercie infiniment pour tout ce qu'ils ont fait pour moi durant toutes ces années d'études et pour leur réconforts ;*
- Ma très jolie sœur **Meriem** ;*
- Mes très chers frères **Hamza, Roudouane, Oussama et Annèce** pour leur aide et leur soutien indéniable ;*
- La personne la plus affectueuse et la plus adorable au monde **Nannace** ;*
- Mon bijou précieux, mon cher mari "**Merzouk**"; ainsi que toute sa famille, en particulier **Selsabile** ;*
- Mon aimable sœur, mon binôme **Samira** et à toute sa famille en particulier **Samiha (Louiza)** ;*
- Tous mes amis : **Dafila** et sa famille, **Nouara** et sa famille ;  
**Kahina** et sa famille, **Souade** et sa famille ;*
- Tous ceux que j'aime que je n'ai pas cité ;*
- Tous mes camarades de la promotion en 2<sup>ème</sup> année master de la chimie de l'environnement ;*

***Rokia***

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à :*

- Ceux qui sont les êtres les plus chers pour moi, **mon père et ma mère** que je remercie infiniment pour tout ce qu'ils ont fait pour moi durant toutes ces années d'études et pour leur réconforts ;*
- Ma très jolie sœur **Louiza** ;*
- Mes très chers frères **Brahim ,Mohamed ,Walid et Lamine**, pour leur aide et leur soutien indéniabale ;*
- Mon très cher mari "**Menaouar**" ; ainsi que toute sa famille;*
- Mon aimable sœur, mon binôme **Rokja** et à toute sa famille en particulier **Meriem**;*
- Tous mes amis : **Dafila** et sa famille, **Nouara** et sa famille ;*
- Tous ceux que j'aime que je n'ai pas cité ;*
- Tous mes camarades de la promotion en **2ème année master de la chimie de l'environnement** ;*

*Samira*

# **SOMMAIRE**

---

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	01
------------------------------------	----

### **Chapitre I : Etude bibliographique**

#### **Partie 1 : Les hydrotalcites**

Introduction.....	4
I.1. Les matériaux hydroxydes doubles lamellaires.....	4
1.1.1. Nomenclature des hydrotalcites.....	5
1.1.2. Structure des hydrotalcites.....	6
1.1.3. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires.....	9
1. Calcination.....	9
2. Reconstruction.....	10
1.1.4. Méthodes de préparation des HDL.....	10
1. Coprécipitation.....	10
2. Echange anionique. ....	10
1.1.5. Domaine d'applications des HDL.....	11

#### **Partie 2 : La réaction de Knoevenagel**

I.2. La réaction de Knoevenagel.....	13
I.2.1. La chimie verte et de nouvelles approches synthétiques.....	14
1. Réaction de Knoevenagel sans solvant.....	14
2. Aspect catalytique de la réaction de Knoevenagel utilisée en biochimie.....	14
I.2.2. Les dérivés dihydropyridines.....	15
I.2.3 Intérêt biologique des dihydropyridines.....	16
Références bibliographiques.....	17

### **Chapitre II : Préparation et caractérisation des hydrotalcites**

Introduction.....	19
-------------------	----

---

II.1. Synthèse des matériaux catalytiques .....	19
1. Préparation des supports hydrotalcites par la méthode de coprécipitation.....	19
2. Préparation de catalyseurs par la méthode d'imprégnation.....	24
II.2. Caractérisations physico-chimiques des hydrotalcites et des catalyseurs obtenus par imprégnation.....	25
Références bibliographiques.....	37
<b>Chapitre III : Réactivité des solides à base des hydrotalcites dans la réaction de Knoevenagel</b>	
Introduction.....	37
III.1. Application catalytique à la réaction de Knoevenagel.....	37
III.2. Protocole expérimental.....	38
III.3. Résultats et discussion.....	39
1. Etude de la réaction en présence des solides de la série 1.....	40
2. Etude de la réaction en présence des solides de la série 2.....	40
3. Etude de l'effet de la température de réaction.....	43
4. Etude de l'effet de la charge catalytique sur le rendement de la réaction.....	44
Références bibliographiques.....	46
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>47</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>50</b>

## **Abréviations**

CPG: Analyse chromatographique en phase gazeuse.

DHP: Dihydropyridines.

DRX: Diffraction des rayons X.

Fe/Mg-Al: Fer imprégné sur le support hydrotalcite.

HDL: Hydroxydes double lamellaires.

HDLc: Hydrotalcites calcinés.

HDLs: Hydrotalcites synthétisés.

HT: Hydrotalcite .

IUPAC :International Union of Pure and Applied Chemistry.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.

MEB: Microscopie électronique à balayage.

MgO: Oxyde de magnésium.

Ni/Mg-Al: Nickel imprégné sur le support hydrotalcite.

# **INTRODUCTION GENERALE**

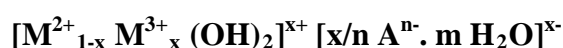
## INTRODUCTION GENERALE

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].

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

Les hydrotalcites (HT) sont des composés argileux appartenant au groupe des hydroxydes doubles lamellaires (HDL). La structure est basée sur un empilement de feuillets de composition  $M(OH)_2$  analogues à ceux de la brucite  $Mg(OH)_2$  dont de formule générale est:



Dans la catalyse, leurs applications s'avèrent être très vastes et variées, en raison de leurs propriétés électrochimiques, d'échanges anioniques et d'adsorbants [3]. Dans le domaine pharmaceutique, ces matériaux sont utilisés comme support des principes actifs des médicaments [4].

Le nombre de réactions étudiées en présence d'un oxyde comme catalyseur augmente continuellement et implique des réactions comme la conversion du gaz de synthèse, la synthèse des acétals, la transformation de la biomasse, les réactions d'acylation, la réaction de Knoevenagel et Henry ou la condensation de Claisen-Schmidt [5, 6]. Ces réactions sont utilisées dans les préparations pharmaceutiques et produits cosmétiques.

Dans le présent mémoire, nous nous sommes particulièrement intéressés d'une part, aux différentes méthodes de préparation des argiles anioniques « hydroxydes doubles lamellaires » et la caractérisation de ces matériaux par différentes technique d'analyse et d'autre part, l'étude des réactions catalytiques telles que la réaction de Knoevenagel de la condensation des benzaldéhydes avec l'acétoacétate d'éthyle sans solvant qui permet d'obtenir les intermédiaires des dérivés dihydropyridines.

Le manuscrit sera organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à la présentation de quelques rappels bibliographiques portant sur les hydrotalcites (HDL) et la réaction de Knoevenagel qui permet l'obtention les intermédiaires des dérivés dihydropyridines.

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

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

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

## **Références bibliographiques**

- [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] V. Zelenak, D. Halamova, L. Gaberova, E. Bloch, P. Llewellyn. Micropor Mesopor. Mater., 16 (2008) 4043.
- [4] SE. Park, EA. Prasetyanto. Top. Catal. 52 (2009) 91.
- [5] E. Pérez-Mayoral, RM. Martín-Aranda, AJ. López-Peinado, P. Ballesteros, A. Zukal, J. Cejka. Top. Catal. 52 (2009) 148.
- [6] OC. Navarro, A. Corma, CS. Iborra. Top. Catal. 52 (2009) 304.

**CHAPITRE I**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## Introduction

Les argiles sont probablement les matériaux lamellaires les plus étudiés et les plus utilisés. On peut distinguer deux grandes classes d'argiles :

- ❖ Les argiles cationiques : ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement. Ils sont constitués de combinaison de feuillets octaédriques et tétraédriques. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques ou tétraédriques). L'électroneutralité du matériau est assurée par la présence des anions dans l'espace interfoliaire.
- ❖ Les argiles anioniques : ce sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement synthétisables en laboratoire. Ils sont constitués de feuillets octaédriques, dont la charge peut être modulée par la substitution de cations divalents par des cations trivalents. Ces hydroxydes doubles lamellaires sont appelés hydrotalcites (HDL). Le domaine interfoliaire comprend des espèces anioniques accompagnées par des molécules d'eau.

Les argiles anioniques ou HDL existant à l'état naturel mais sont beaucoup plus rares que les argiles cationique [1-3].

### I. 1. Les matériaux hydroxydes doubles lamellaires

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 I.1). 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 [4]. Il a été synthétisé pour la première fois par Feitknecht en 1942 [5]. Plus tard, Manasse présenta pour la première fois la formule chimique générale suivante :

(Mg<sub>6</sub> Al<sub>2</sub> (OH)<sub>16</sub> CO<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O) de l'hydrotalcite et remarqua le rôle si important que jouent les carbonates dans l'obtention de la structure de celui-ci [6].



Figure I.1: Hydrotalcite ( $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ).

Plus tard, Aminoff et Broomé ont pu grâce à la technique de diffraction des rayons X, obtenir la structure double lamellaire des hydrotalcites comme le montre la figure I.2 et purent identifier du même coup l'existence de deux polytypes d'hydrotalcites, notés Hexagonal (2H) et rhomboédrique (3R) [1].

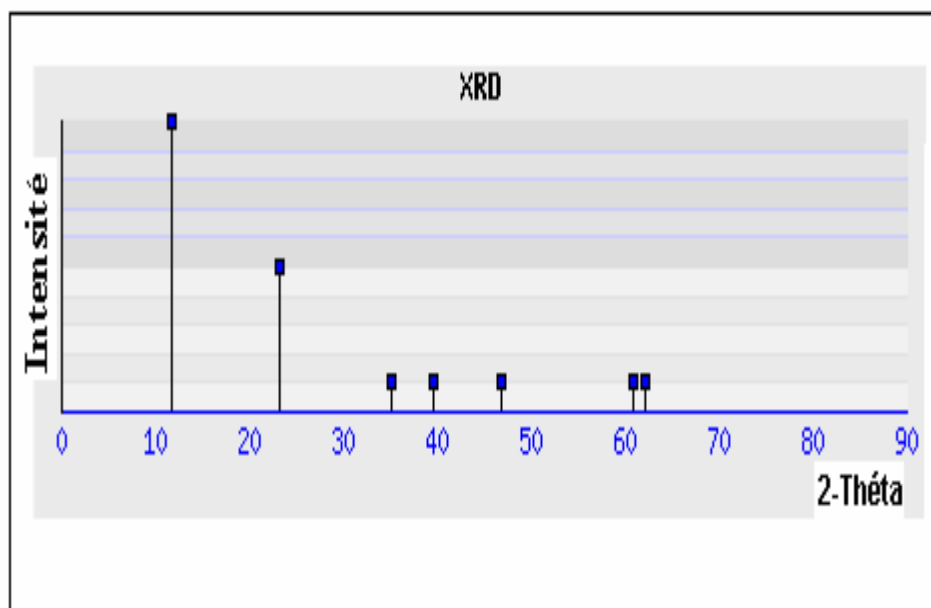


Figure I. 2 : Spectre DRX de la structure d'hydrotalcite [1].

Par ailleurs, ce n'est qu'en 1971, que Miyata et al. purent publier leurs premiers travaux concernant la synthèse de ce type de matériaux [7].

### I.1.1. Nomenclature des hydrotalcites

Le terme hydroxydes doubles lamellaires HDL est utilisé pour désigner les hydroxydes lamellaires naturels avec deux types de cations métalliques dans les couches principales et le domaine interlamellaires qui contiennent l'espèce anionique [8]. Cette famille large de

composés est aussi connue sous le nom d'argiles anioniques, par comparaison avec les argiles cationiques plus issues de la nomenclature minéralogique Kurnakov habituelles dont les domaines interlamellaires contiennent les espèces cationiques. Ils sont aussi désignés comme composés de type hydrotalcite par référence à un des polytypes de Mg-Al Aminoff et al. Read et al, Frondel , des composés analogues sont reportés: Hydrotalcite, Manasseite, Pyroaurite [9-12]. Ces minéraux diffèrent par leur composition et par le mode d'empilement des feuillets qui conduit à des symétries hexagonales (H) ou rhomboédriques (R) qui sont toutes décrites dans une maille hexagonale de paramètre de maille **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.

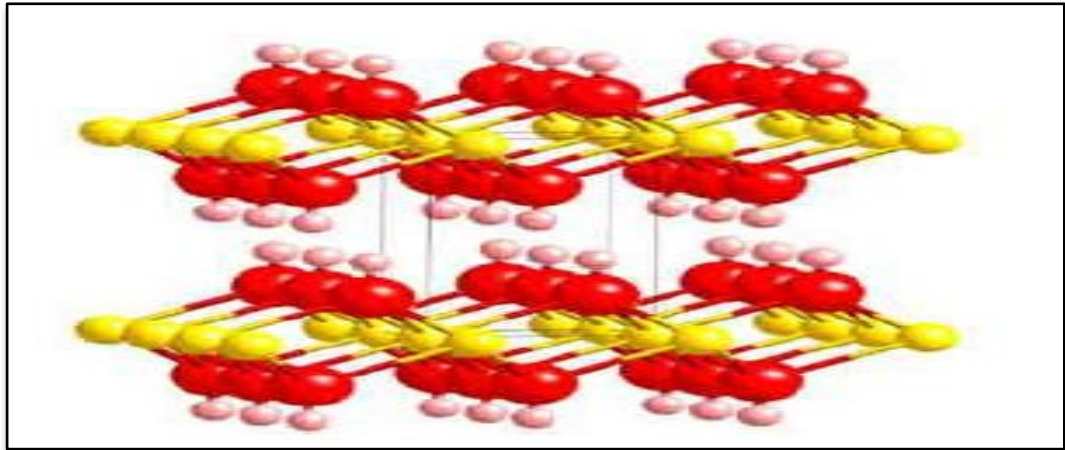
Le tableau I.1 ci-dessous rassemble les caractéristiques des principales argiles anioniques naturelles de formule générale  $M_6 M'_2 (OH)_{16} CO_3, 4H_2O$  (M : métal divalent ; M' : métal trivalent) [13].

Tableau I.1 : Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles.

Nom et composition chimique	Paramètre de la cellule unité		Symétrie	Référence
	a (Å)	c (Å)		
Hydrotalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,05	22,81	3R	[14]
Manasseite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,10	15,60	2H	[15]
Pyroaurite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3,4,5H_2O$	3,11	23,41	3R	[16]

### I.1.2. Structure des hydrotalcites

Les hydrotalcites se présentent comme des cristallites sous forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets. La structure de base des HDL dérive de celle de la brucite  $Mg(OH)_2$ , elle est basée sur des unités octaédrique  $M(OH)_6$  qui partagent des arêtes pour construire des couches de brucite  $Mg(OH)_2$ . Ces unités d'octaèdre contiennent des cations métalliques divalents  $M^{2+}$  disposés dans un plan médian et de groupement  $OH^-$  disposés de façon coplanaire de part et d'autre. Ces derniers constituent les sommets d'octaèdres dont le centre est occupé par le cation  $M^{2+}$ . L'assemblage de ces octaèdres par leurs arêtes conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale (figure I. 3).

Figure I.3 : Structure de la brucite  $Mg(OH)_2$ 

Afin de mieux appréhender l'architecture des hydrotalcites (ce nom sera pris comme générique pour tous les composés isomorphes du composé référence de composition  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O$ ), rappelant les caractéristiques de la structure de type brucite (hydroxyde de magnésium,  $Mg(OH)_2$ ) 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 au-dessus des 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 (ex:  $Al^{3+}$  dans le cas des hydrotalcites et  $Fe^{3+}$  pour les pyroaurite) générant ainsi une charge positive. Cette charge positive 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 I.4).

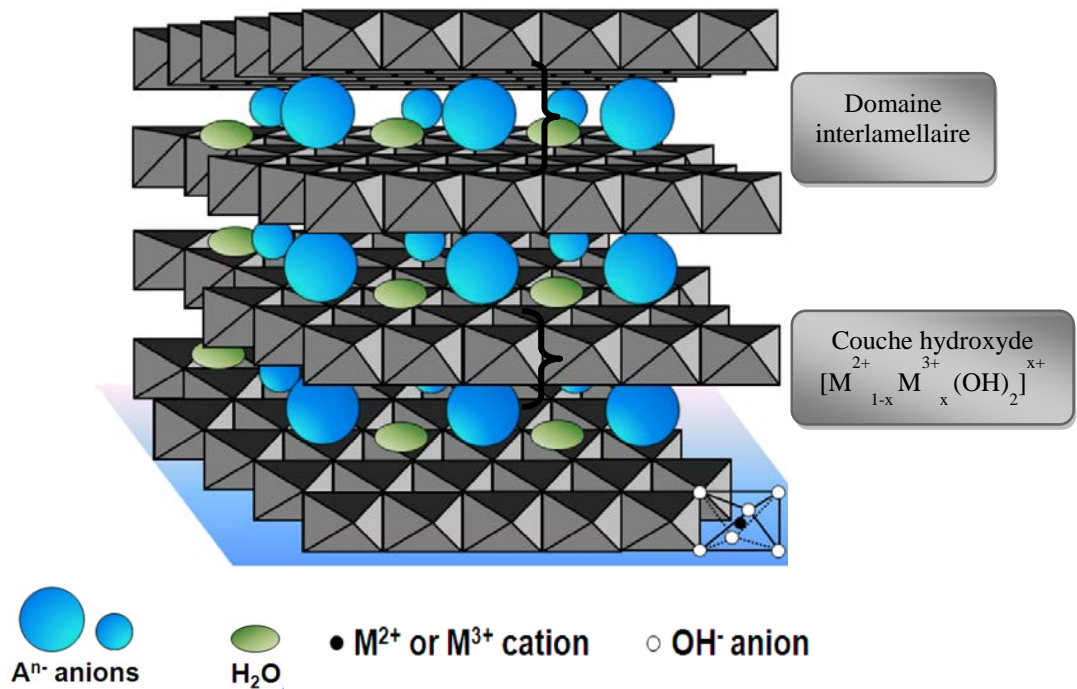
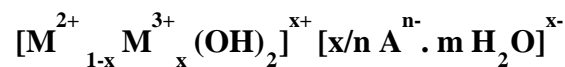


Figure I.4 : Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite.

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



- $M^{2+}$  un métal divalent tel  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ....
- $M^{3+}$  un métal trivalent comme  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ...
- $A^{n-}$  étant l'anion de compensation ( $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ , ...).
- $x$  : est le taux de métal trivalent tel que :  $X = n M^{3+} / n (M^{2+} + M^{3+})$ .

Avec  $n$  : coefficient stœchiométrique.

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  $x$  soit comprise entre 0,1 et 0,5, mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs  $x$  restreintes entre 0,20 et 0,33 [17]. En effet, pour des valeurs  $x$  hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes (mélange de phases) [18, 19]. Lorsque l'ion trivalent est  $Al^{3+}$  et l'ion divalent est  $Mg^{2+}$ , des valeurs élevées de  $x$  entraînent la formation de phases  $Al(OH)_3$  et inversement des valeurs faibles de  $x$  entraînent la formation des phases  $Mg(OH)_2$ .

### I.1.3. Propriétés des hydrotalcites

#### 1. Calcination

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

- Des surfaces spécifiques relativement élevée (de l'ordre de  $100 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [20].
- 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  $200^\circ\text{C}$ , on constate la perte de l'eau interlamellaire. Quand l'hydrotalcite est chauffée sous air à environ  $500^\circ\text{C}$ , on a la perte simultanée des groupements hydroxyles et des carbonates, c'est à ce niveau qu'on parle «d'effet mémoire» [7].
- La calcination des hydrotalcites conduit à leur déshydratation puis à la déshydroxylation et décarboxylation qui s'accompagne par l'effondrement de la structure lamellaire. La calcination peut conduire aux oxydes mixtes (comme les spinelles de formule  $\text{M}^{2+} \text{M}_2^{3+} \text{O}_4$ ) quand la température est suffisamment élevée (figure I. 5).

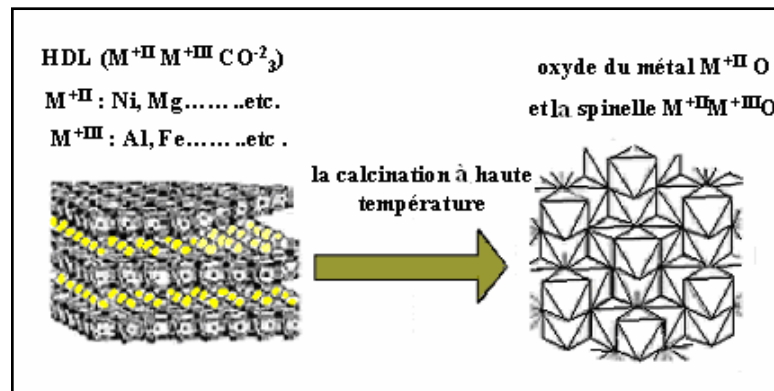


Figure I.5 : Structure des hydrotalcites après la calcination aux températures élevées.

#### 2. Reconstruction

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDL dénommée « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas  $450^\circ\text{C}$ ), l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice et se transforment alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont

généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques. La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire [21-23].

#### I.1.4. Méthodes de préparation des HDL

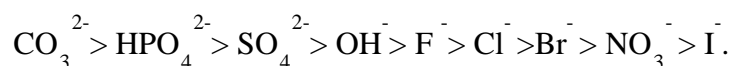
Les différentes méthodes qui ont été principalement utilisées pour la synthèse des HDL sont la coprécipitation et l'échange anionique.

##### 1. Coprécipitation

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un hydroxyde double lamellaire synthétisé (noté HDL<sub>S</sub>). 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 [24]. La préparation se fait sous atmosphère exempte de CO<sub>2</sub>, afin d'éviter la formation d'une phase ions carbonate intercalés. Parfois cette méthode est limitée et certains HDLs ne peuvent pas être obtenus par coprécipitation; cela est dû notamment à la complexation des métaux présents dans la solution [25].

##### 2. 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. Il est à noter que les échanges s'effectuent plus facilement à partir de phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pour la matrice est moindre que celle des ions Cl<sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> [26]. Cette affinité diminue dans l'ordre suivant :



### I.1.5. Domaine d'application des hydrotalcites

Les phases HDL présentent une grande diversité chimique et structurale ce qui leur confère des propriétés d'intérêt dans des domaines d'application très variés. Certaines d'entre elles sont détaillées ci dessous.

- **Environnement**

Les hydrotalcites sont en effet utilisés pour le piégeage d'espèces polluantes inorganiques telles que des oxoanions, des phosphates, des anions oxométalates (sélénates, chromates...). Les phases HDL s'avèrent également être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides, des colorants, des substances humiques [27].

- **Catalyse**

Grâce à leurs propriétés particulières évoquées précédemment, les HDL sont très utilisés dans différentes applications catalytiques, soit sous leur forme lamellaire Mg-Al-X- ( $X=CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  et  $OH^-$ ) ou sous forme d'oxydes mixtes Mg-Al-O obtenus après décomposition thermique. Ces applications incluent de nombreux types de réactions [28, 29] telles que la formation de liaison C-C par condensation d'aldéhyde et/ou cétone, l'oxydation, la réduction sélective, le transfert d'hydrogène et la polymérisation.

- **La médecine**

Les propriétés « antiacides » des HDL ont mené aux premières applications médicales de ces matériaux le milieu interfoliaire joue un rôle essentiel dans la protection du principe actif (contre l'oxygène, les rayonnements UV etc.), en accroissant sa viabilité tout en maintenant son efficacité. Le relargage s'effectue ensuite par échange anionique. La vitesse d'échange est dépendante de la stœchiométrie du feuillet ainsi que de l'interaction anion-feuillet [30].

- **Electrochimie**

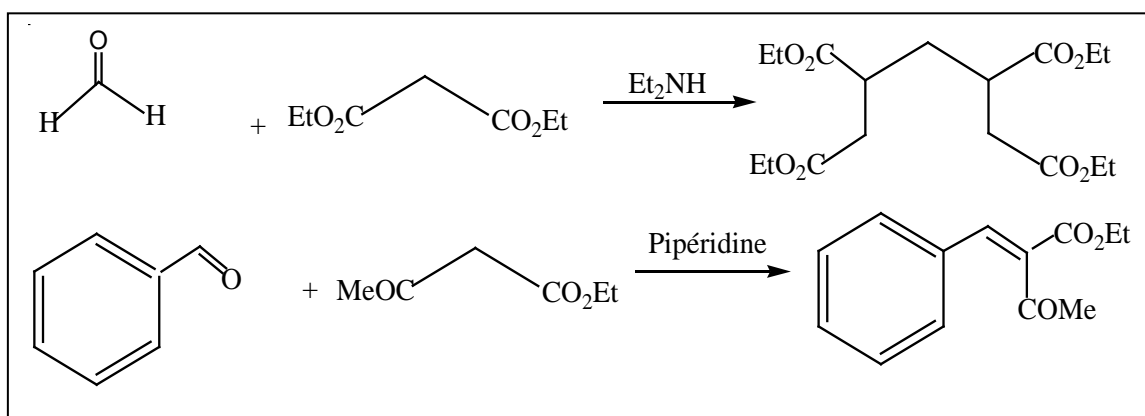
Plusieurs études menées sur l'utilisation des HDL en tant qu'électrolytes et conducteurs protonique ont mis en évidence faite que ces matériaux possèdent une conduction protonique élevée [31]. Leurs bonnes performances de conduction ionique peuvent être attribuées aux échanges protoniques entre les feuillets hydroxylé et les molécules d'eau interfoliaires, ainsi

qu'à la mobilité des anions insérés. Ces capacités ont permis la réalisation d'un capteur d'humidité à partir de ces phases [32]. De fait, les phases HDL sont également intéressantes comme support pour élaborer des électrodes modifiées [33].

## I. 2. La réaction de Knoevenagel

La réaction de Knoevenagel est la méthode la plus utilisée pour la synthèse des doubles liaisons C=C, en chimie organique [34]. Ces condensations se produisent entre les aldéhydes ou les cétones avec les composés de méthylène qui deviennent actifs en présence d'une base faible et permettent ainsi d'obtenir des composés  $\alpha, \beta$ -insaturés de dicarbonyle 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 [35]. 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 I.6 [36].

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



**Figure I.6: Exemple 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 [37]. La réaction d'Henry est une autre variante de la condensation de Knoevenagel qui utilise des composés à méthylène actif.

## I. 2.1. La chimie verte et de nouvelles approches synthétiques

Le concept de « chimie verte » a été développé aux Etats-Unis au début des années 1990 dans le but d'offrir un cadre à la prévention de la pollution liée aux activités chimiques, par les deux chimistes Paul Anastas et John.C Warner [38]. Donc la chimie verte prévoit l'utilisation de principes pour réduire ou éliminer l'usage ou la génération de substances néfastes pour l'environnement, par de nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèses « propres », c'est-à-dire respectueuses de l'environnement.

En 1991, l'agence américaine pour la protection de l'environnement « U.S. Environmental Protection Agency » la première initiative de recherche en chimie verte en proposant la définition suivante : *« la chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses »*. Cette définition a été développée en douze principes par les chimistes américaines Anastas et Warner en 1998 [38].

### 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 [39].

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

Historiquement, les micro-organismes ont été d'une grande importance sociale et économique [40]. 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 [41]. Les hydrotalcites solides, pour leur nature basique, ont été utilisés pour la première fois dans la synthèse des dihydropyridines [42].

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<sub>2</sub>-HT présentaient des performances catalytiques très intéressantes, utilisés avec l'acétate d'ammonium

( $\text{NH}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ ) comme source d'ammoniaque dissous dans l'acétonitrile à température ambiante (figure I.7).

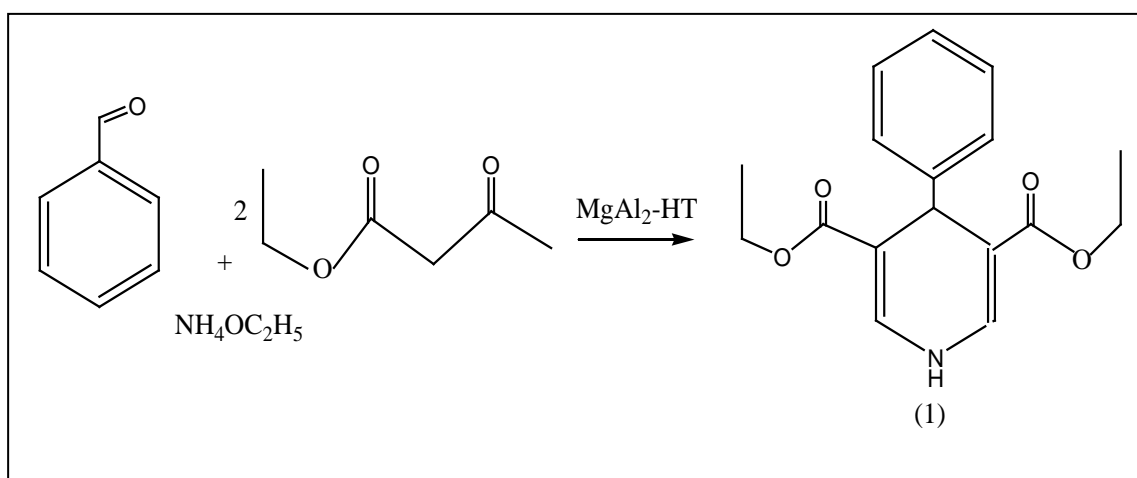


Figure I.7: Réaction de Hantzsch catalysée par Mg-Al-HT.

## I. 2.2. Les dérivés dihydropyridines

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

Après la synthèse de A. Hantzsch, les études pharmacologiques ont montré que les dihydropyridines et ses dérivés possèdent le pouvoir de contrôler l'influx du calcium aux cellules, ce qui a mené à les utiliser dans le traitement de l'hypertension artérielle et les angines de poitrine [43,44]. 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 [45].

En plus de leur importance biologique, ils sont considérés comme des partenaires clés en synthèse organique, on les retrouve aussi comme intermédiaires dans plusieurs réactions d'oxydation, de réduction, condensation et d'alkylation.....etc [46].

### I. 2.3. 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 I.8) de l'utilisation des dérivés du 1,4-dihydro-2,6-diméthylpyridine-3,5-dicarboxylate de diéthyle dans le domaine médical [47].

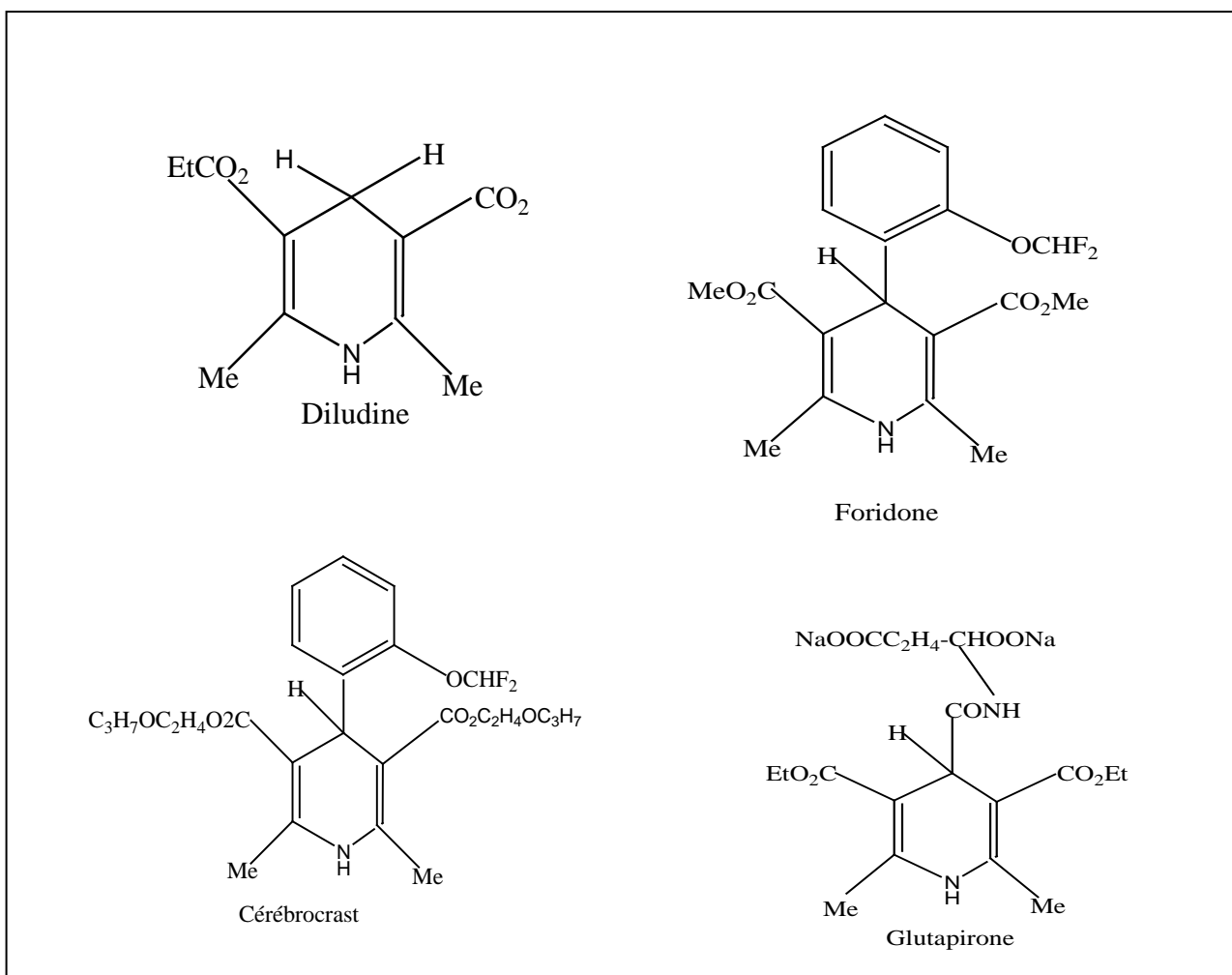


Figure I.8: Les dérivés des dihydropyridines.

## Références Bibliographiques

- [1] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal.Today*, 11 (1991) 173-301.
- [2] V. Rives, in: *Layered Double Hydroxides Present and Future*, Nova Science Publishers, New York, 2001.
- [3] R.V. Gaines, H. C. W. Skinner, E. E. Foord, B. Mason, A. Rosenzweig, *Dana's New*
- [4] J.H. Thomassin, J.C Touray. *Bull, Miner.* 105 (1982) 312.
- [5] W. Feitknecht, *Hel. Chim. Acta*, 25 (1942) 131.
- [6] T. Lopez, E. Ramos , P. Bosch , M .Asomoza , R . Gomez .*mate. Let.*, 30 (1997) 279.
- [7] S. Miyata, T. Kumura, H. Hattori K. Tanabe, *Nippon Kagaku Zasshi*, 92 (1971) 514
- [8] Sato T, Wakabayashi T and Shimada M., *Ing. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25, 89 (1986).
- [9] Yamaoka T, Abe M and Tsuji M., *Mat. Res. Bull.*, 24, 1183 (1989).
- [10] Kanezaki. E, *Solide State Ionics*, 106, 279 (1988).
- [11] E. Kanezaki, *Inorg. Chem.*, 37, 2588 (1998).
- [12] E. Kanezaki, *Mat. Res. Bull.*, 33, 773 (1998).
- [13] A. Drits, T.N. Sokolova and V.I.Cherkashin, *Clays and Clay Minerals*, 35 (1987) 401.
- [14] R. Allmann and H.P.Jepsen, *N.Jhb. Miner. Mh.*, 123 (1969) 544.
- [15] H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.*, 39 (1973) 377.
- [16] R. Allmann, *Chimia*, 24 (1970) 99.
- [17] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, *Clays Clay Miner.*, 37 (1989) 396.
- [18] M.C. Gastuche, G.Brown and M.Mortland, *Clay Minerals*, 7 (1967) 177.
- [19] G. Mascalo and O. Marino, *Miner. Mag.*, 43 (1980) 619.
- [20] Vaccari, A .1998. *Catal. Today*. Vol 41, P. 53.
- [21] Rocha, J., et al., *Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and <sup>27</sup>Al MAS NMR study*. *Journal of Materials Chemistry*, 1999. 9(10): p. 2499-2503.
- [22] Stanimirova, T. and V. Balek, *Characterization of layered double hydroxide Mg-Al-CO<sub>3</sub> prepared by re-hydration of Mg-Al mixed oxide* *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008. 94(2): p. 477-481.
- [23] Pérez-Ramírez, J., S. Abelló, and N.M. van der Pers, *Memory Effect of Activated Mg-Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction*. *Chemistry - A European Journal*, 2007. 13 (3): p. 870-878.
- [24] A. Mendiboure, R. Schöllhom. *Rev. Chim.Miner*, 23 (1986) 819.
- [25] B. I. Intorre, A. E. Martell., *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 358.

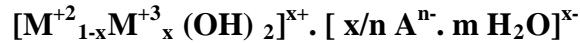
- [26] A. De Roy. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 311 (1998) 173.
- [27] C. Forano, F. Wypych, K. G. Satyanarayana, (Eds.) Elsevier : in *Clays Surfaces: Fundamentals and applications*, New York, 1 (2004) 425G.
- [43]. P. Beaudot, M. E. de Roy, J.P. Besse, *J. Soli. Stat. Chem.* 161 (2001) 332
- [28] Z. P. Xu, J. Zhang, M. O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, *App. Clay Scien.* 53 (2011) 139–150.
- [29] P. Beaudot, M. E. de Roy, J. P. Besse, *J. Solide. State Chem.* 161 (2001) 332-340.
- [30] J. Lynch; analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, manuel pratique de caractérisation; 2eme édition (2001) 124-300.
- [31] A.De Roy, J.P.Besse, *Soli. Stat. Ioni.* 35 (1989), 35-43.
- [32] C. Mousty, O. Kaftan, V. Prevot, C. Forano, *Sens. Actua. B.* 133 (2008) 442–448.
- [33] J. He, M. Wei, X. Duan, in : X. Duan, F. Z. Zhang (Eds.), *Chaceng Zuzhuang yu Gongneng Cailiao*, Chemical Industry Press, Beijing, 17 (2007) 48.
- [34] T.Laue , A. Plagens. *Named Org. Chem.*, (2005 ) 470.
- [35] E. Knoevenagel, 27 (1894) 345.
- [36] J. de D. Lopez-Gonzalez, A.J. Lopez Peinado, R.M. Martin-Aranda, M.L. Rojas-Cervantes. *Carbon*, 31 (1993) 1231.
- [37] B Smith. *Adv. Org. Chem.*, (2001) 471.
- [38] P. T Anastas, , J.C Warner. *Green Chem: Theory and Practice*, Oxford University Press., (2000) 19.
- [39] K. Tanaka. *Solvente-free Org. Synth.*, (2003) 527.
- [40] A. Liese, K. Seelbach, C. Wandrey. *Industrial Biotransformations*, 3 (2006) 527.
- [41] J. J. Castellani. *Medicines in development Biotechnology*, (2011).
- [42] A. Churchil, S. Antonyraj, Kannan. *App. Catal.*, 338 (2008) 121
- [43] R. Peri, S. Padmanabhan, A. Rutledge, S. Singh, D. J. J. Triggler. *J. Med. Chem.*, 43 (2000) 2906.
- [44] 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.
- [45] A. Klegeris, E. Liutkevicius, G. Mikalauskiene, G. Duburs, P. L. Mc.Geer, V. Klusa, *Eur. J. Pharmacol*, 441 (2002) 203.
- [46] J. Khutane, A. Kurfurst. *Ind. Eng. Chem. Pro. Res. Dev.*, 21 (1982) 191.
- [47] G. Tirzitis, I. Koslov, R.A. Ivanova, G.J. Duburs, *Fat. Sci. Technol.*, 90 (1988) 411.



**CHAPITRE II**  
**PREPARATION ET CARACTERISATION**  
**DES HYDROTALCITES**

## Introduction

Les hydrotalcites sont des argiles anioniques de formule générale:



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

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrirons 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.

### II.1. 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 est 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 avec une montée en température de 5°C / min (figure II.1).

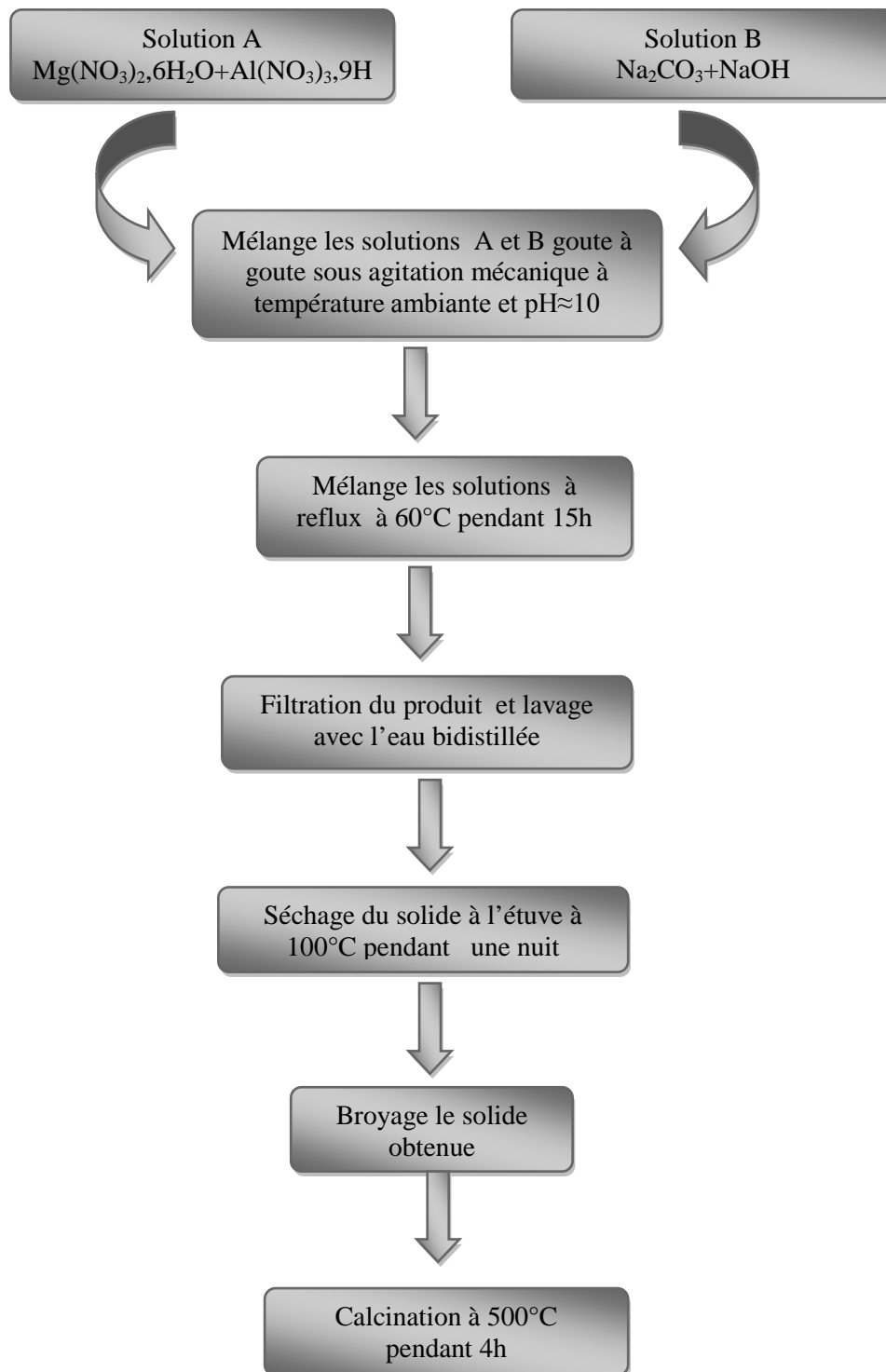


Figure II.1 : Les étapes de préparation des hydrotalcites par la méthode de coprécipitation.

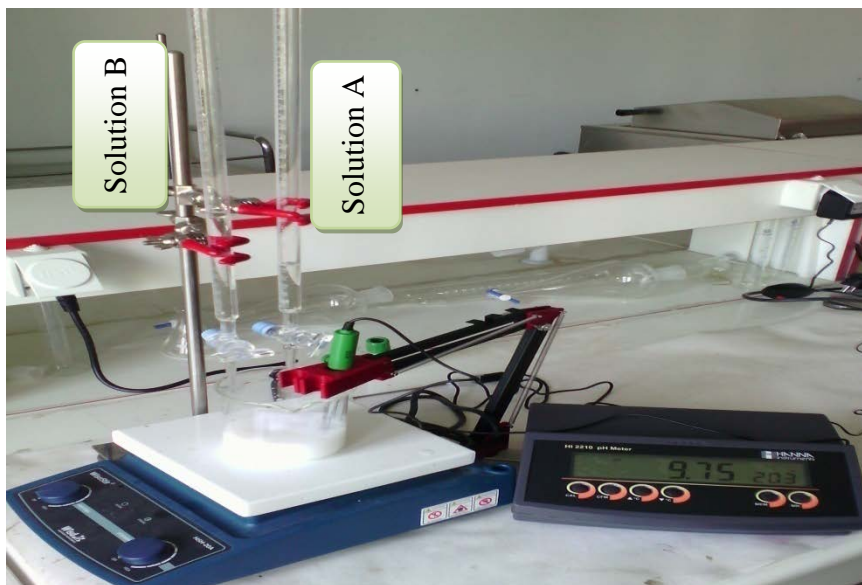


Figure II.2 : Synthèse des hydrotalcites

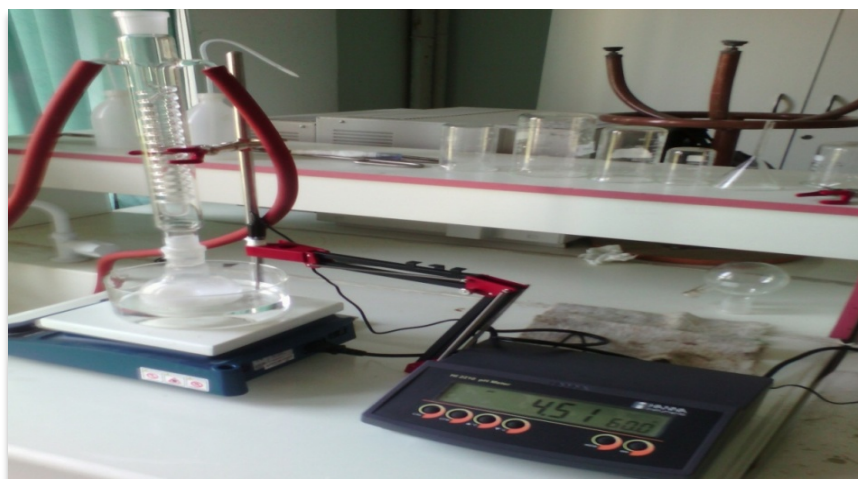


Figure II.3 : Chauffage à reflux.



Figure II.4 : Filtration.



Figure II.5 : Broyage.



Figure II.6 : Hydrotalcite en poudre.



Figure II.7: Four de calcination.

## 2. Préparation des solides par la méthode d'imprégnation

Nous avons préparé deux séries de catalyseurs à base de nickel et de fer où nous faisons varier le pourcentage massique du métal.

Il est connu que l'imprégnation de nickel et fer à base de nitrates sur les oxydes tels que MgO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut générer des catalyseurs fortement basiques. Ces derniers sont en mesure d'améliorer catalytiques [1-4].

Les systèmes préparés sont destinés à catalyser la réaction de Knoevenagel de condensation du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle 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 (figure II. 8).

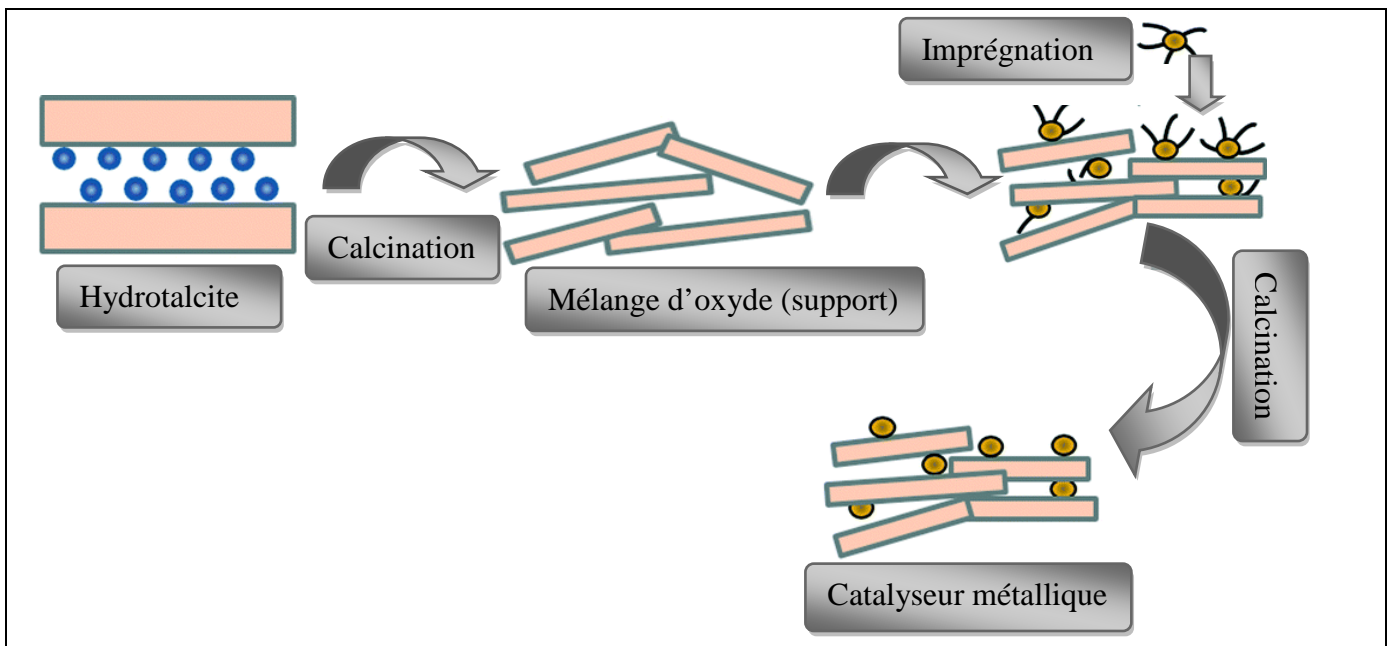


Figure II.8 : Les étapes de préparation de solide.

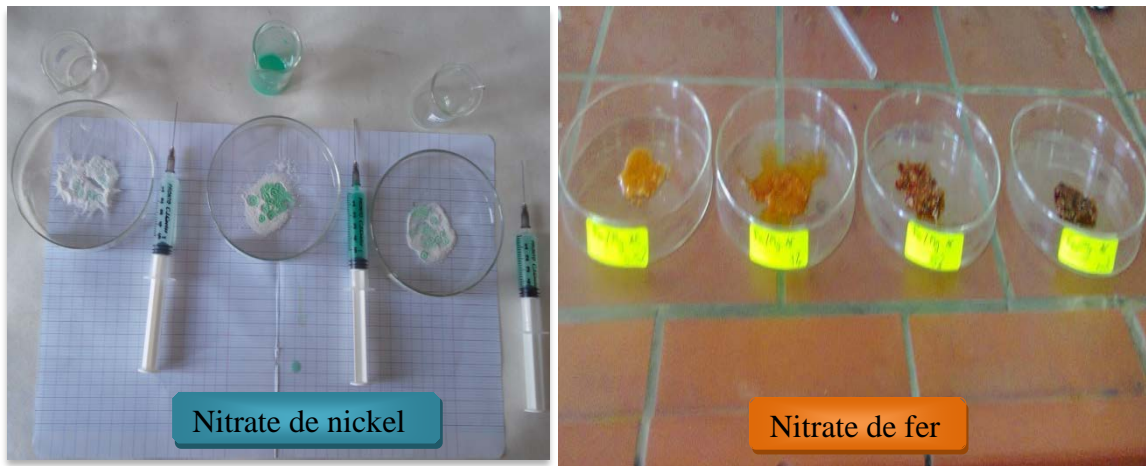


Figure II.9 : Méthode d'imprégnation.

Les solides Mg-Al ont été imprégnés par les nitrates de nickel et fer à 0,5%, 1%, 5% et 10% en poids. Nous avons mis au point deux séries de catalyseurs nommées série 1 et série 2.

**Série 1:** Cette série est composée de catalyseurs à base de nickel supportés par Mg-Al calciné. La charge massique des métaux est de 0,5 %, 1%, 5% et 10%. Les solides catalytiques préparés sont:

$\text{Ni (x\%)} / \text{Mg-Al}$ , avec  $x = 0,5 \%, 1\%, 5\% \text{ et } 10\%$ .

**Série 2:** Cette série est composée de catalyseurs à base de fer supportés par Mg-Al calciné. La charge massique des métaux est de 0,5 %, 1%, 5% et 10%. Les solides catalytiques préparés sont:

$\text{Fe (x\%)} / \text{Mg-Al}$ , avec  $x = 0,5 \%, 1\%, 5\% \text{ et } 10\%$ .

## II. 2. 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 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 II.1 regroupe les résultats obtenus.

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

Tableau II. 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. 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 0,5%, 1 %, 5 % et 10% par nickel et fer révèlent que nos solides possèdent des morphologies plus au moins semblables, sphériques avec des

contours poreux, légèrement irréguliers qui se présentent 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 II.10).

D'après la figure II.11, nous observons de nombreux petits pores sur les surfaces d'hydrotalcites calcinés à 500°C.

D'autre part les morphologies des échantillons imprégnés (figures II 12 à II.19) montrent la présence de particules de formes irrégulières et présentent de gros pores.

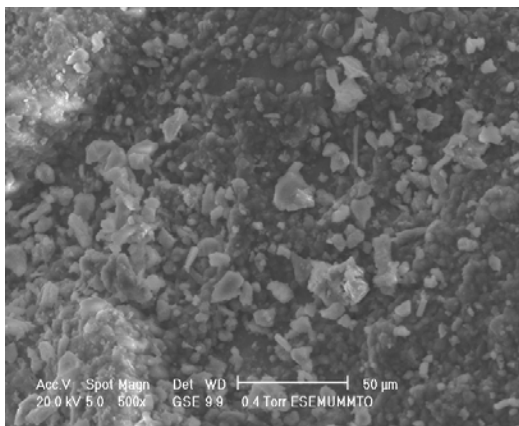


Figure II. 10: Micrographie du solide Mg-Al non calciné.

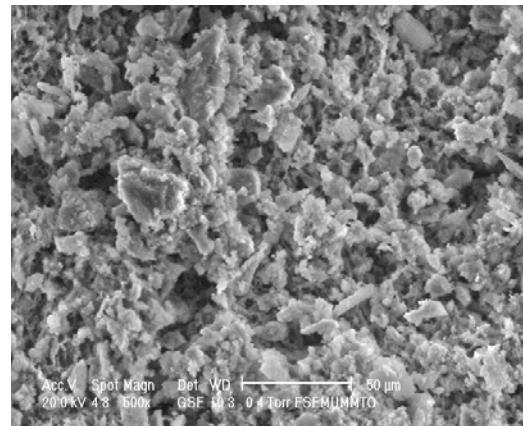


Figure II. 11: Micrographie du solide Mg-Al calciné.

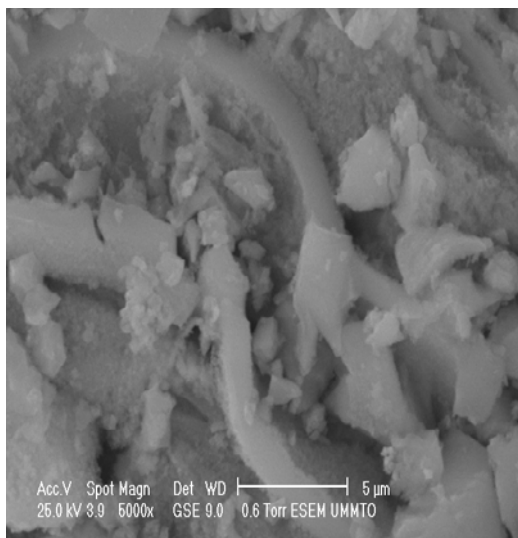


Figure II.12: Micrographie du solide Ni (0,5%)/Mg-Al calciné.

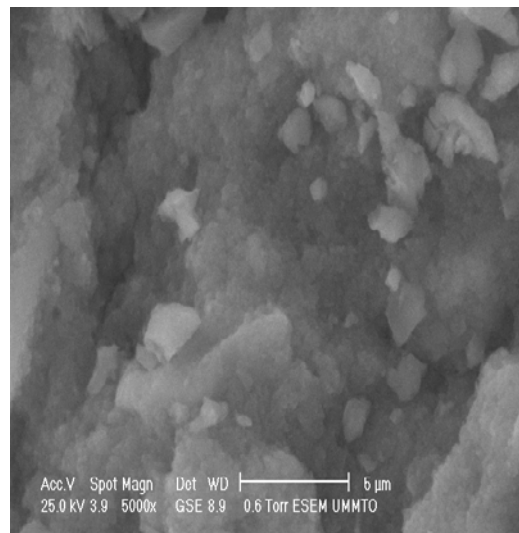


Figure II.13: Micrographie du solide Ni (1%)/Mg Al calciné.

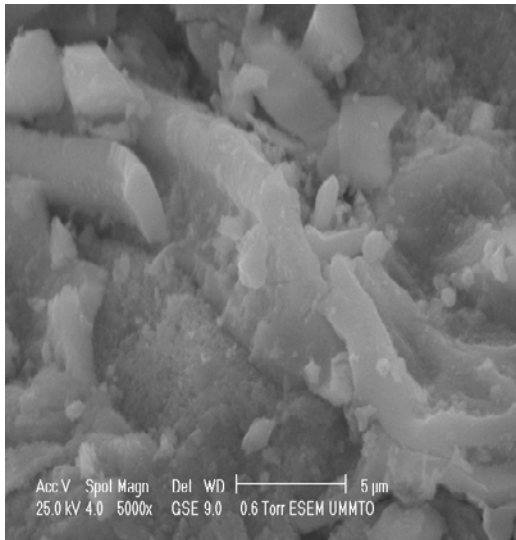


Figure II.14: Micrographie du solide Ni (5%)/Mg-Al calciné.

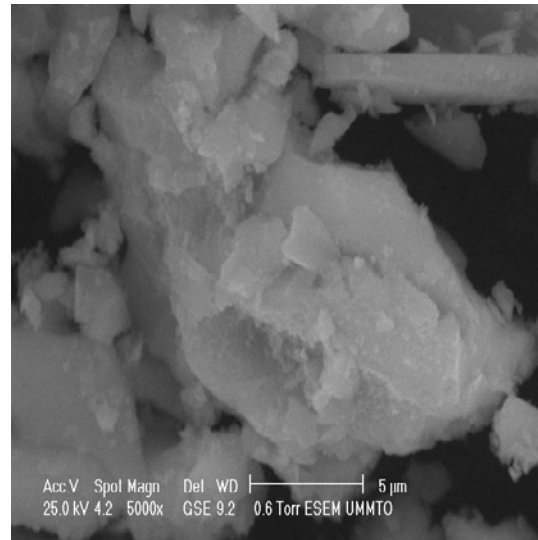


Figure II.15: Micrographie du solide Ni (10%)/Mg-Al calciné.

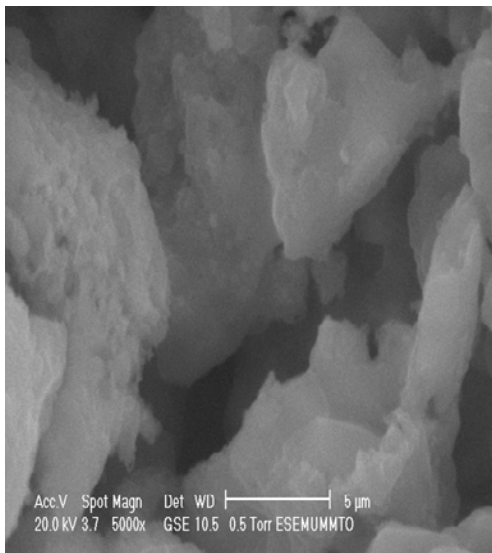


Figure II. 16 : Micrographie du solide Fe (0,5%)/Mg-Al calciné

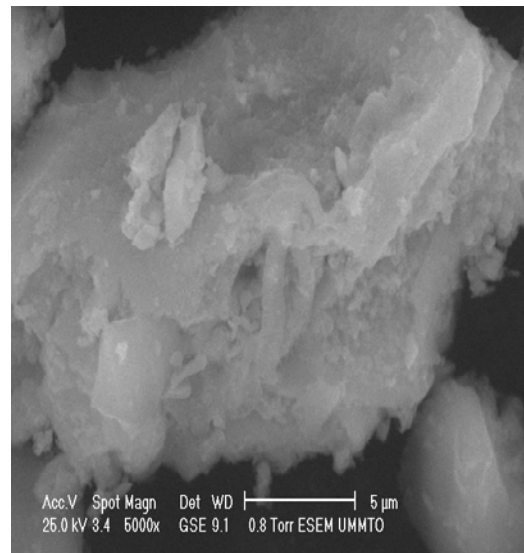


Figure II. 17 : Micrographie du solide Fe (1%)/Mg-Al calciné.

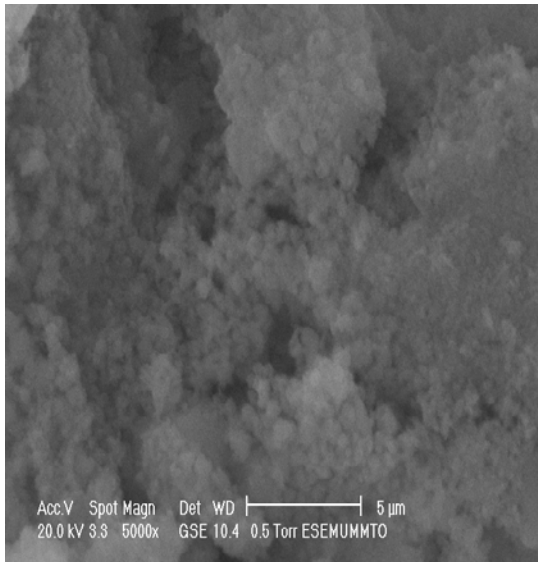


Figure II. 18 : Micrographie du solide Fe (5%)/Mg-Al calciné

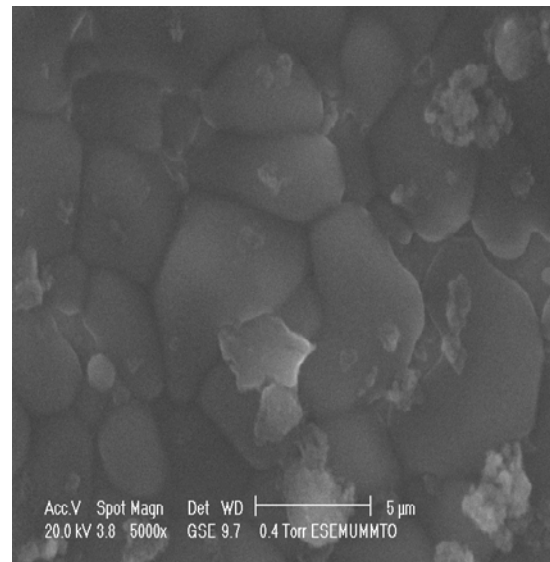


Figure II. 19 : Micrographie du solide Fe (10%)/Mg-Al calciné.

### 3. Diffraction des rayons X (DRX)

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

Nous reportons dans la figure II.20, le diffractogramme d'une hydrotalcite Mg-Al non calciné 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 [7].

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

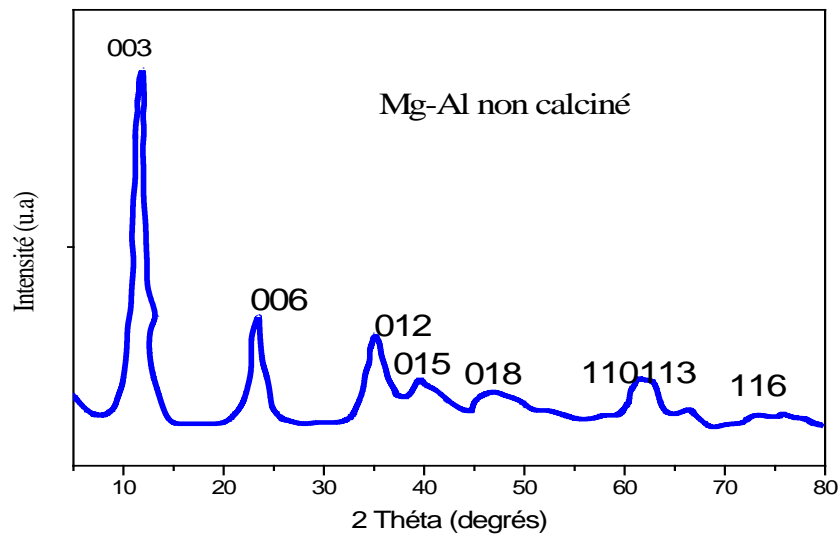


Figure II. 20 : Diffractogramme RX du solide Mg-Al non calciné.

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 :

$$\lambda = 0,154051 \text{ nm (raie } K_\alpha \text{ de cuivre).}$$

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

-« 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 [8, 9].

En effet, la distance interréticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet. Les valeurs de  $d_{110}$ ,  $d_{003}$  et les paramètres de maille (a et c) calculés sont rapportés dans le tableau II.2.

Tableau II. 2: 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

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 [10]:

- 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 21 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.

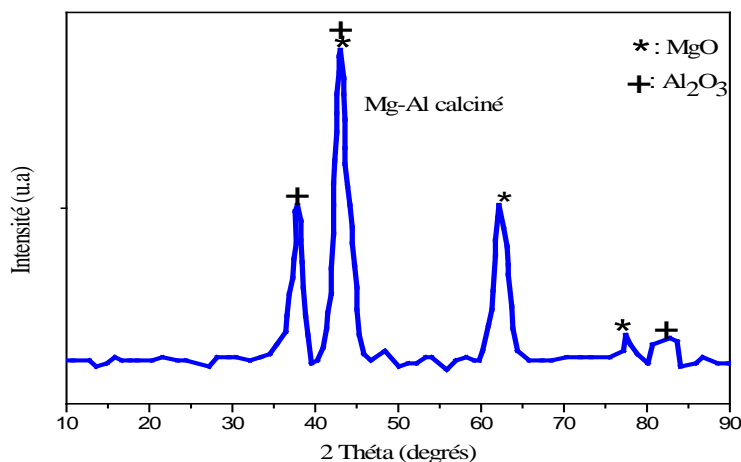


Figure II.21: Diffractogramme RX du solide Mg-Al calciné.

Sur le solide étudié, certains auteurs ont confirmé par les RX, la formation dès 400°C des oxydes métalliques (MgO et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ils ont montré que l'intensité des pics correspondant aux différents oxydes formés dépend de la température de calcination [11-13]. 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.

Les diffractogrammes DRX obtenus dans le cas des catalyseurs de la première et la deuxième série sont regroupés dans les figures II.22 et II.23.

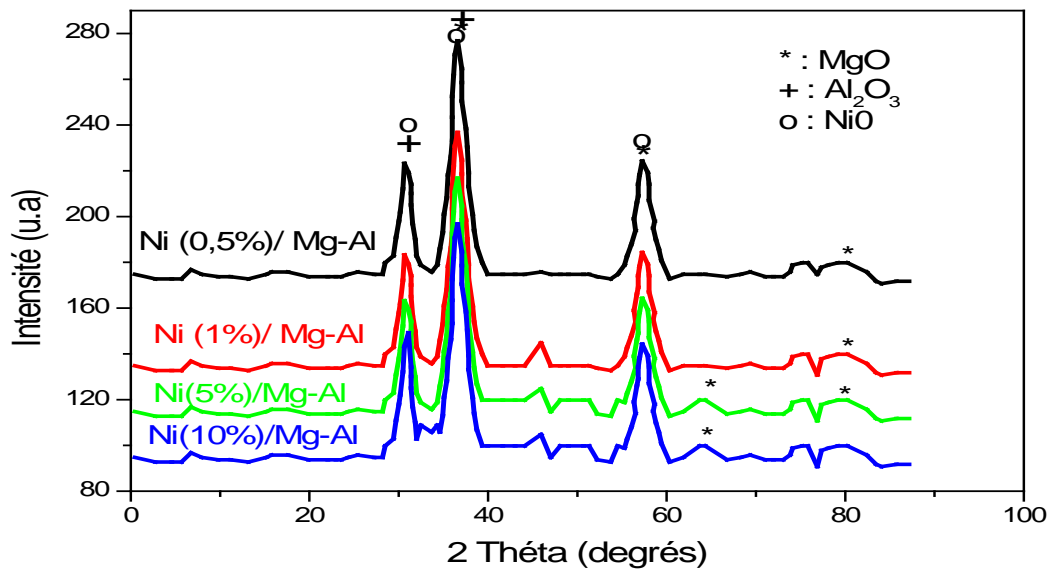


Figure II.22: Diffractogrammes RX des solides Ni (x %) / Mg-Al calcinés  
(x = 0,5%, 1%, 5% et 10%)

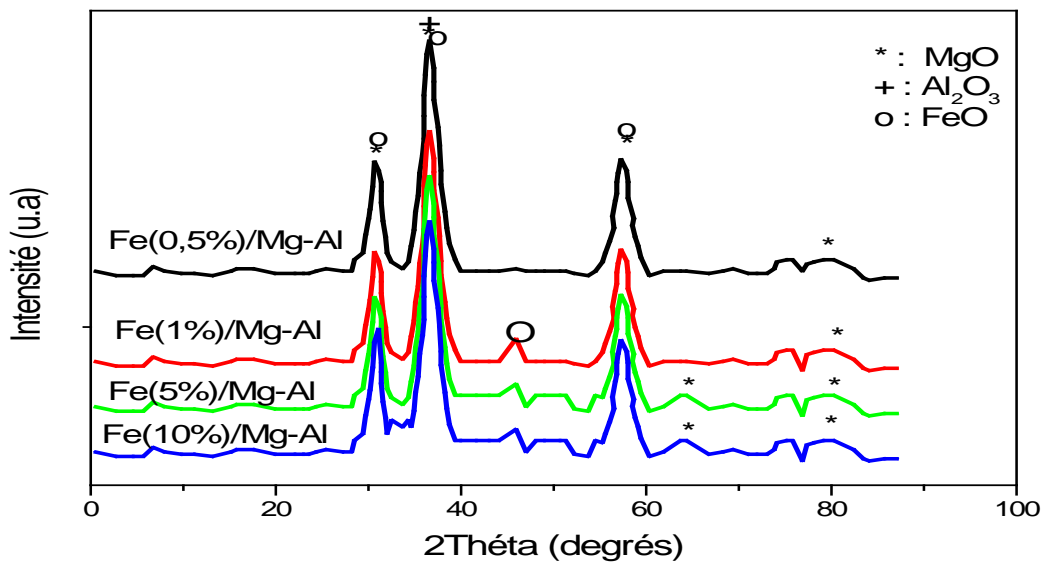


Figure II.23: Diffractogrammes RX des solides Fe (x %) / Mg-Al calcinés  
(x = 0,5%, 1%, 5% et 10%)

Comme il apparaît sur ces spectres, l'imprégnation du support hydrotalcite Mg-Al par le nickel et le fer avec une teneur (x %) et (x = 0,5, 1, 5 et 10) influe très peu sur l'allure des spectres de diffraction de rayons X. Ce résultat est en parfait accord avec les travaux de Tittabut et al [14]. Ces auteurs ont étudié la variation de la charge massique des catalyseurs à base de nickel et le fer supportés sur 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  $81^\circ$  (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); NiO (PDF47-2031) et FeO (PDF53-2323).

#### 4. 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.

Dans cette étude, les spectres infrarouges sont enregistrés à la température ambiante, dans un domaine vibrationnel allant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres infrarouges des échantillons calcinés et non calcinés sont présentés sur la figure II.24.

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, [5,8,9,15].

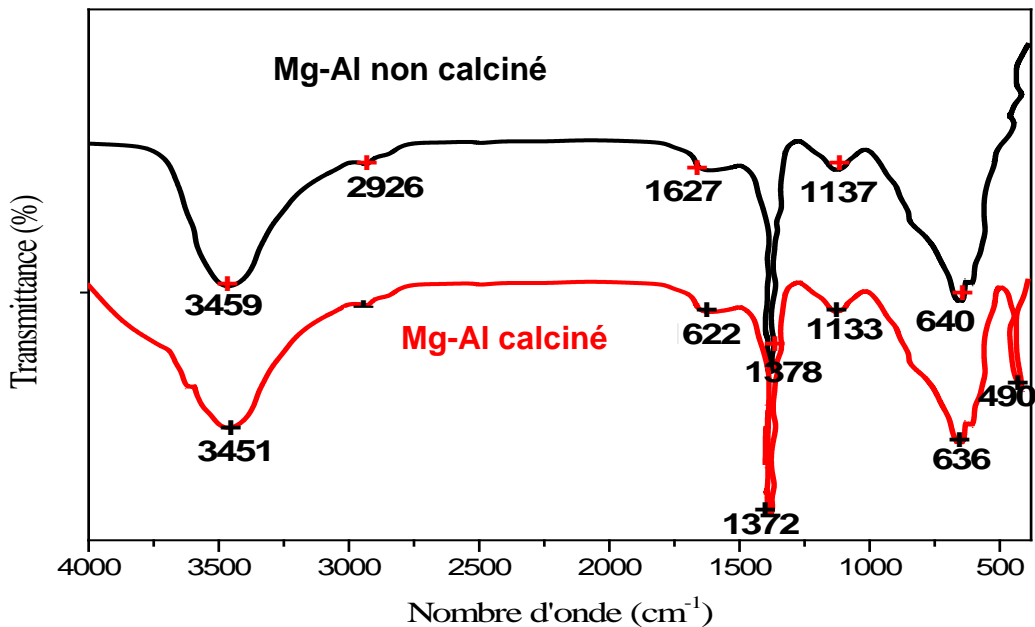


Figure II. 24: Spectres infrarouge des solides Mg-Al non calcinés et Mg-Al calcinés.

Le spectre infrarouge de l'échantillon non calciné montre la présence d'une large bande de vibration au voisinage de 3459  $\text{cm}^{-1}$  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 [12, 16, 17].

Une bande de vibration observée au voisinage de 1627  $\text{cm}^{-1}$  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 [16, 17].

Il a été noté l'existence d'une forte bande d'absorption à  $1378\text{ cm}^{-1}$  que nous pouvons associer aux espèces carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  résiduels non éliminées pendant la calcination [16, 17].

Le traitement thermique des échantillons à  $500^\circ\text{C}$  (figure II.24) 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  $480\text{-}540\text{ cm}^{-1}$  que nous pouvons associer à l'oxyde métallique MgO [18].

Le même type de bandes de vibration a été observé pour les deux séries (figures II.25 et II.26). Cependant la bande de vibration de faible intensité observé dans la région proche de  $420\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond selon la littérature au mode de vibration de la liaison M-O ou M=Ni, Fe.

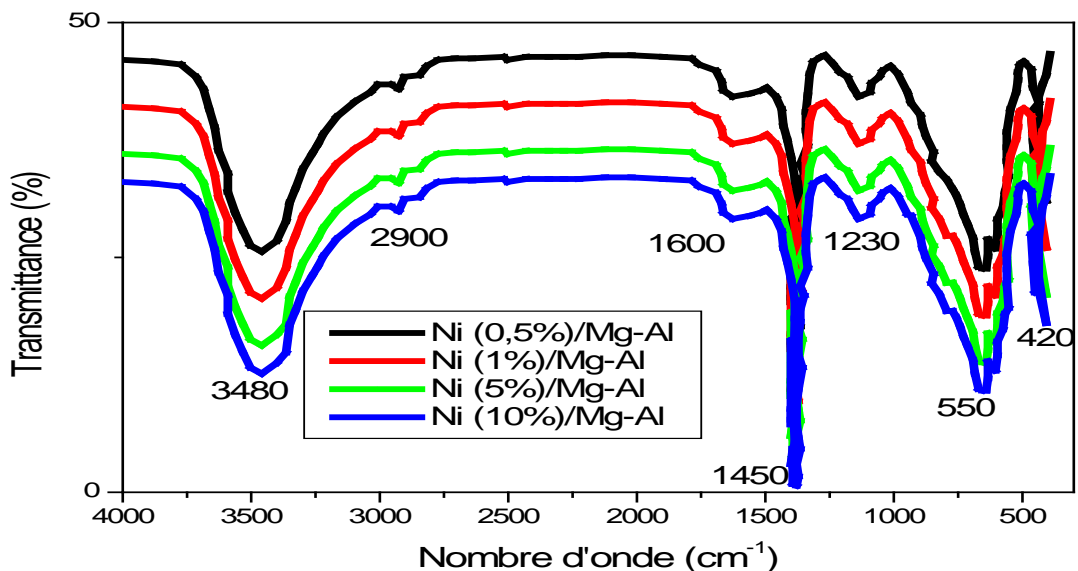


Figure II. 25: Spectres infrarouge des solides Ni (x %) / Mg-Al calcinés

(x = 0,5%, 1%, 5% et 10%)

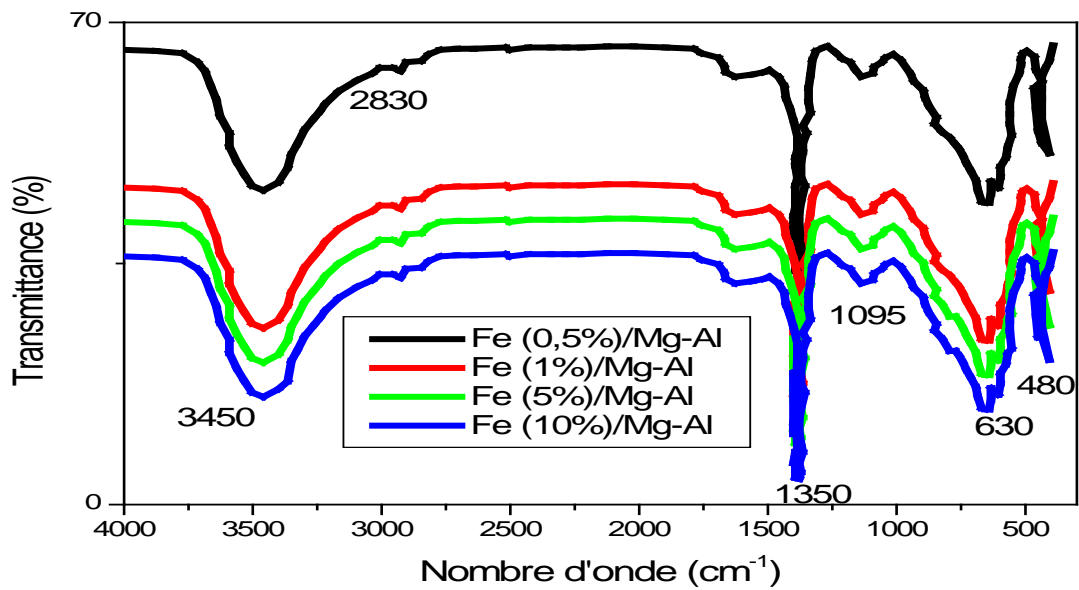


Figure II.26: Spectres infrarouge des solides Fe (x %) / Mg-Al calcinés

(x = 0,5%, 1%, 5% et 10%)

**Références bibliographiques**

- [1] T. Yamaguchi, Y. Wang, M. Komatsu, M. Ookawa. *Catal. Surv. Jpn.*, 5 (2002) 81.
- [2] H. Matsuhashi, 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] R. L. Frost, H. J. Spratt, S. J. Palmer. *Spectrochimica Acta Part A: Mol. And Biomol. Spectr.*, 72 (2009) 984.
- [8] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette. *Clays and Clay Miner.*, 37 (1989) 396.
- [9] I. Pausch, H. H. Lohse, K. Schurmann, R. Allmann. *Clays and Clay Miner.*, 34 (1986)5.
- [10] L. Obalova, M. Valaskova, F. Kovanda, Z. Lancy, et K. Kolinova. *Chem. Pap.*, 58 (2004) 40.
- [11] F. Kovanda , K. Jiratova, J. Rymes, D. Kolousek. *Appl. Clay Sci.*, 18 (2001) 71.
- [12] S. Albertazzi, F. Basile, P. Benito, P. Del Gallo, G. Fornasari, D. Gary, V. Rosetti, A. Vaccari. *Catal. Today*, 128 (2007) 258.
- [13] Z. Yu, D. Chen, M. Ronning, T. Vralstad, E. Ochoa-Fernandez, A. Holmen. *Appl. Catal.A: General*, 338 (2008) 136.
- [14] T. Tittabut et W. Trakarnpruk. *J. Am. Chem. Soc.*, 7 (2008) 2176.
- [15] J.M. Fernandez, M.A. Ulibarri, F.M. Labajos, V. Rives. *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 2507.
- [16] L. Castoldi,, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti. *Appl. Catal. B:Environmental*, 90, (2009) 278.
- [17] X. Yu, J. Wang, M. Zhang, P. Yang, L. Yang, D. Cao. *J. Li, Solid State Sci.*, 11 (2009) 376.
- [18] S. D. Ross. "Inorganic Infrared and Raman Spectra". Mc Graw-Hill, UK (1972) 414.

**CHAPITRE III**  
**REACTIVITE DES SOLIDES SUPPORTE'**  
**SUR DES HYDROTALCITES 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.

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

Dans ce travail, nous avons préparé des catalyseurs contenant des métaux de Ni et Fe 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 [3]. 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 [4].

### III.1. Application catalytique à la réaction de Knoevenagel

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

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

Nous rapportons dans ce chapitre, l'évolution des performances catalytiques des supports hydrotalcites imprégnés par le nickel et le fer dans la réaction de Knoevenagel pour l'obtention des intermédiaires des dihydropyridines (schéma 1).

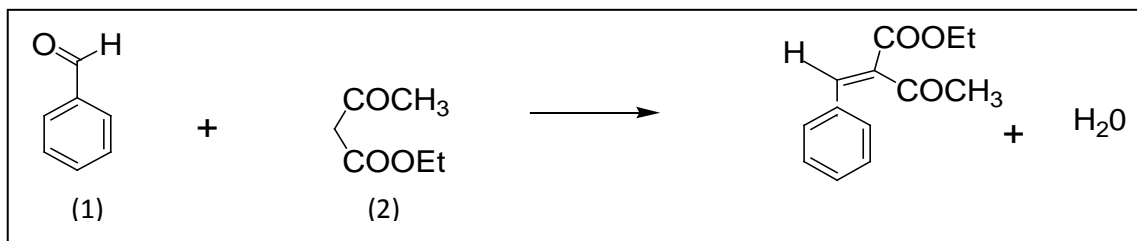


Schéma 1 : Condensation du benzaldéhyde (1)  
avec l'acétoacétate d'éthyle (2) dans la réaction de Knoevenagel.

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

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

- Influence du temps sur la condensation du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle dans la série 1 et la série 2.
- Effet de la température de réaction.
- Effet de la charge catalytique sur le rendement de la réaction.

### III.2. Protocole expérimental

Dans un ballon de 250 ml, on introduit un mélange équimoléculaire de benzaldéhyde et l'acétoacétate d'éthyle, en absence de solvant. Le mélange est maintenu dans un bain de silicone thermostaté sous agitation magnétique à une température de 80°C. Le choix de cette température résulte de plusieurs tests catalytiques visant à augmenter le rendement de la réaction.

Après 5 minutes de réaction, une masse de 50 mg de catalyseur a été ajouté au mélange: c'est le début de la réaction. Des prélèvements sont effectués chaque heure avec une seringue munie d'un filtre, ce qui permet de séparer le catalyseur solide des produits de réaction comme le montre la figure III.1.

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

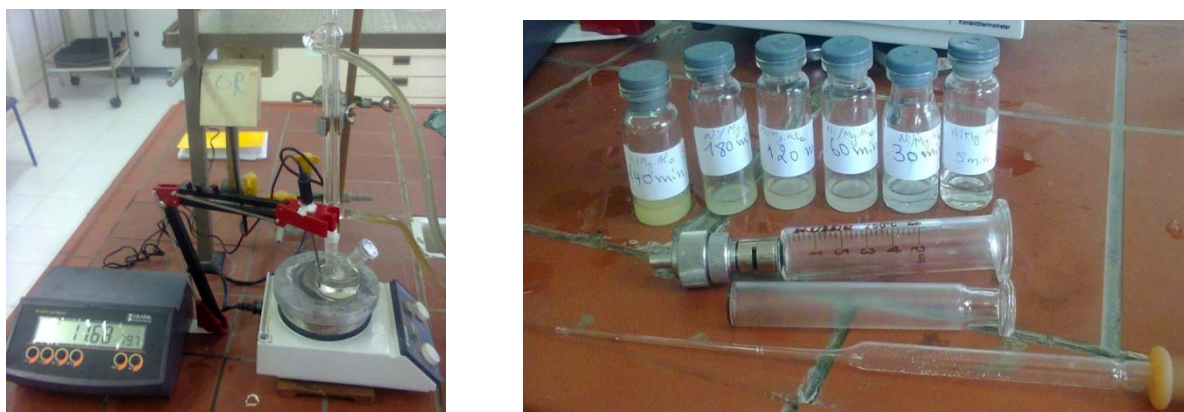


Figure III.1: Dispositif expérimental utilisé pour réaliser la réaction de Knoevenagel.

### III. 3. Résultats et discussion

Les intermédiaires des dérivés de 4-aryl-1,4-dihydropyridine ont été synthétisés à partir de la condensation du benzaldéhyde (1) avec l'acétoacétate d'éthyle (2).

Cette étude a été réalisée en présence de catalyseurs des deux séries, obtenus par imprégnation de métaux Ni et Fe avec des teneurs de 0,5%, 1 % , 5 % et 10% 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 [7- 9].

Il est par ailleurs très important de connaître le caractère acido-basique des solides afin de les utiliser dans les réactions appropriées. L'étude de N. Aider 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 Knoevenagel pour la préparation des intermédiaires dihydropyridine [10].

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

Nous avons suivi l'évolution de la réaction de condensation du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle en fonction du temps sur les hydrotalcites imprégnés par le nickel (x % en poids) / Mg-Al ou (x = 0,5%, 1%, 5%, et 10%). La température de la réaction est maintenue constante tout au long de la manipulation pendant 5 heures.

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

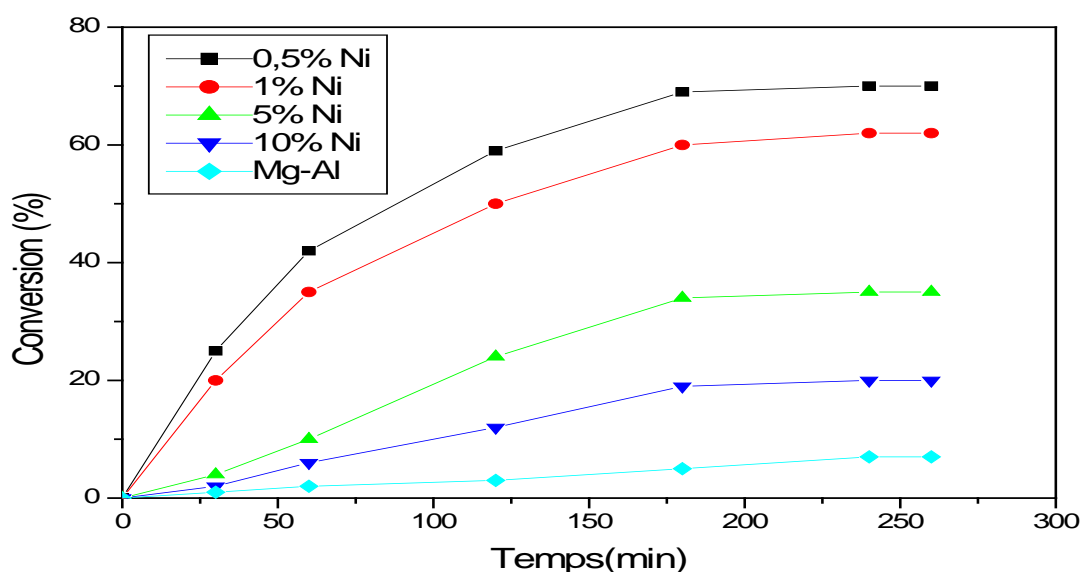


Figure III. 2: Conversion du benzaldéhyde dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 1.

Il ressort de nos résultats que l'activité catalytique augmente au cours du temps pour atteindre un palier représentant le régime stationnaire et la stabilité catalytique. Les taux de conversion varient de 10 à 70 % pour les échantillons Ni (x%) / Mg-Al de la série 1 et pour le composé de référence Mg-Al, le taux de conversion est de 5%.

## 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 Fe (x% en poids) / Mg-Al (x = 0,5%, 1%, 5% et 10%) en présence de l'acétoacétate d'éthyle à (pKa = 10,7) suivant les mêmes conditions expérimentales.

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

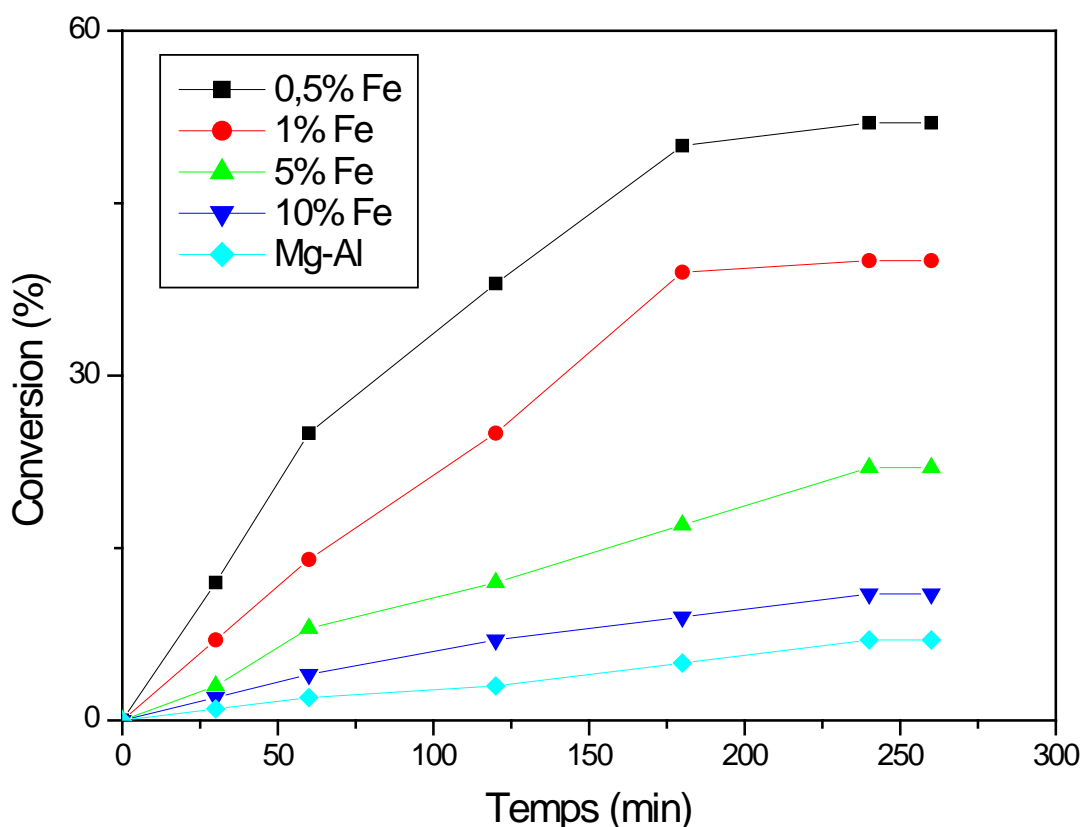


Figure III. 3: Conversion du benzaldéhyde dans la réaction de Knoevenagel en fonction du temps dans la série 2

Les résultats catalytiques montrent que, dans le cas de la série 2, les taux de conversions des catalyseurs Fe (x%) / Mg-Al sont supérieurs au taux de conversion du composé non imprégné Mg-Al.

Les taux de conversion obtenus pour les solides de cette série varient entre 10 % et 50 %.

Suite à cette étude nous observons que les conversions moyennes du benzaldéhyde pour les deux séries évoluent de manière décroissante comme l'indique les séquences suivantes:

Ni (0,5%) / Mg-Al > Ni (1%) / Mg-Al > Ni (5%) / Mg-Al > Ni (10%) / Mg-Al > Mg-Al.

Fe (0,5%) / Mg-Al > Fe (1%) / Mg-Al > Fe (5%) / Mg-Al > Fe (10%) / Mg-Al > Mg-Al.

Il apparaît donc, qu'il y a un taux d'imprégnation à respecter, une forte charge massique des métaux de transitions pendant l'imprégnation, pourrait être une cause de la désactivation du catalyseur. Cette diminution des performances catalytiques des deux

séries peut s'expliquer par la formation d'amas de cristallites lors de l'imprégnation de 10 % en poids, entraînant un bouchage des pores et entravant ainsi le bon déroulement de la réaction.

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 [7].

Il atteint 70 % dans le cas du solide Ni (0,5%) / Mg-Al, contre 50 % en présence du solide Fe (0,5%) Mg-Al (figure III.4). Ces résultats vont dans le sens de l'étude de Perez-Ramirez, qui met en évidence l'influence nickel sur la dissociation de la liaison d'hydrogène pendant la réaction de condensation [11].

Les conversions du benzaldéhyde sont meilleures pour le catalyseur Ni (0,5%)/Mg-Al. Ce fait peut s'expliquer par la libération des sites actifs occupés probablement par des espèces intermédiaires adsorbées à la surface du catalyseur [12, 13]. La plupart des sites basiques sont alors disponibles et efficaces pour la formation des intermédiaires des dihydropyridines.

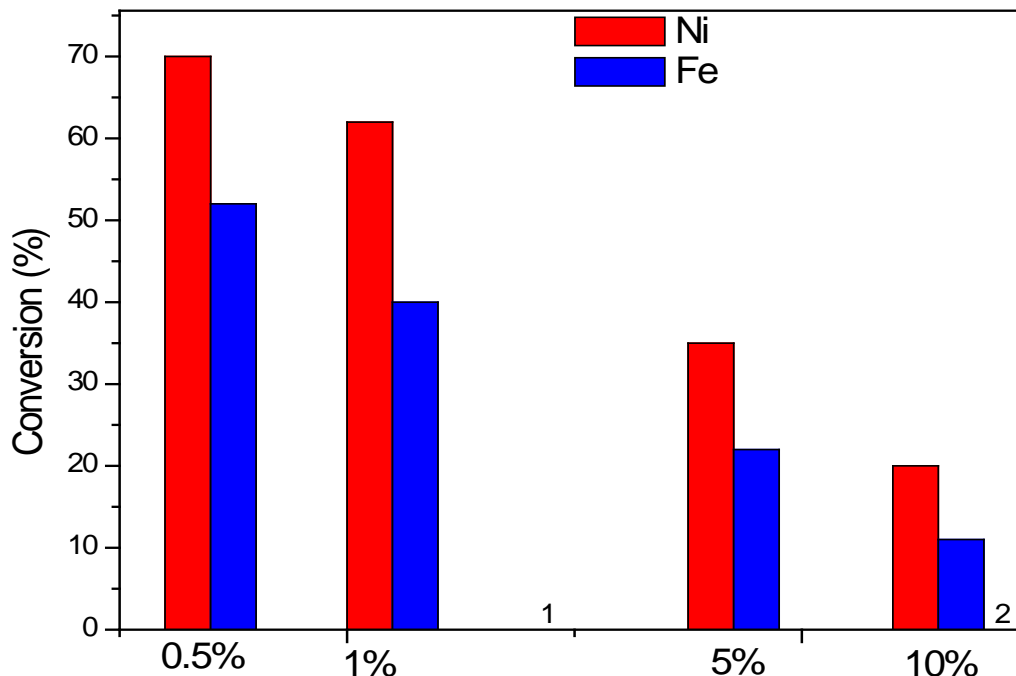


Figure III.4: Comparaison des conversions du benzaldéhyde obtenus par les deux séries.

En conclusion, il est bien clair que l'imprégnation des supports hydrotalcites avec le nickel à 0,5% est meilleure pour la réaction de condensation du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle. Ce résultat est en parfait accord avec la déduction de N.Aider [10]. 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 140°C et un temps de réaction de 5 heures, ces auteurs atteignent un rendement de 87 %.

Les meilleures conversions du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle en intermédiaires des dihydropyridines sont obtenues en présence du catalyseur Ni (0,5%) / Mg-Al, nous le retenons de ce fait pour la suite des travaux.

### **3. 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 Ni (0,5 %) / Mg-Al à 80°C et 140°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 deux réactions [4].

Il ressort des résultats obtenus que l'activité catalytique augmente au cours du temps pour atteindre un palier au bout de 180 minutes de réaction

Les résultats rapportés sur la figure III.5 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.

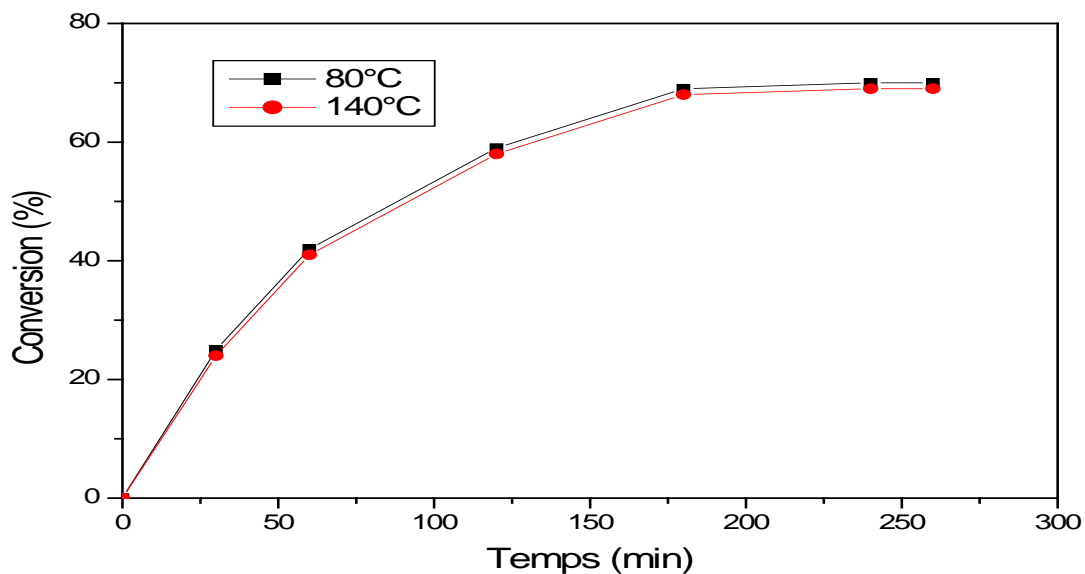


Figure III. 5: Effet de la température de réaction sur la conversion du benzaldéhyde.

Les conversions du benzaldéhyde obtenues sont de l'ordre de 69 % et 70 %. 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 80°C pour la suite des travaux.

#### 4. 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 Ni ( 0,5% ) / 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 Ni ( 0,5 % ) / Mg-Al.

Les résultats de cette étude sont illustrés sur la figure III.6.

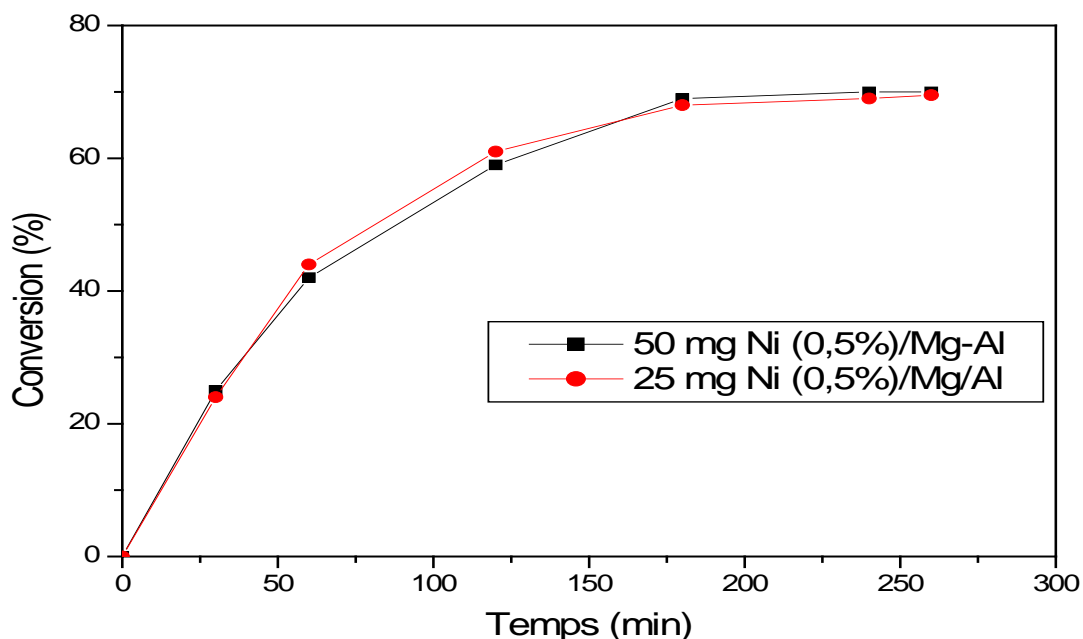


Figure III. 6: Evolution des conversions du benzaldéhyde en fonction du temps selon la variation de la charge catalytique Ni ( 0,5% ) / Mg-Al.

D'après la figure III.6, 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 70 % pour une charge massique de 50 mg contre 69,5 % pour une charge massique de 25 mg. Ce dernier est largement suffisant pour la formation des intermédiaires des dihydropyridines. Nous avons constaté qu'un excès de catalyseur entraîne une 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.

**Références bibliographiques**

- [1]. J. de D. Lopez-Gonzalez, A.J. Lopez Peinado, R.M. Martin-Aranda, M.L. Rojas-Cervantes. *Carbon*, 31 (1993) 1231.
- [2]. E. Perozo-Rondon, V. Calvino-Casilda, R.M. Martin-Aranda, B. Casal-Piga, C.J. Duran-Valle, M.L. Rojas-Cervantes. *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 6080.
- [3]. D. Martin, D. Duprez. *J. Mol. Catal. A*, 118 (1997) 113.
- [4]. Z. Zienkiewicz, V. Calvino-Casilda, I. Sobczak, M. Ziolek, R. M. Martin-Aranda, A.J. Lopez-Peinado. *Catal Today*, 142 (2009) 303.
- [5]. D.J. Trigg. *Cell Mol. Neurobiol*, 23 (2003) 293.
- [6]. S. Mahmoud, A. Ali, E. Hosny, F. Hassan, *Bioorg. Med. Chem.*, 11 (2003) 1865.
- [7]. V. Calvino-Casilda, R.M. Martin-Aranda, A.J. Lopez-Peinado, I. Sobczak, M. Ziolek. *Catal. Today*, 142 (2009) 278.
- [8]. S. Casenave, H. Martinez, C. Guimon, A. Auroux, V. Hulea, A. Cordoneanu, E. Dumitriu. *Thermochimic*, 379 (2001) 85.
- [9]. P. Kustrowski, L. Chmielarz, E. Bozek, M. Sawalha, F. Roessner. *Mater. Res. Bulletin*, 39 (2004) 263.
- [10]. N. AIDER. Thèse de doctorat «ETUDE DES MATERIAUX MESOPOREUX APPLIQUES A LA REACTION DE KNOEVENAGEL», (U.M.M.T.O, 2015).
- [11]. J. Perez-Ramirez, J. Overijnder, F. Kapteijn, J. Mouling. *Applied Catal B: Environmental*, 23 (1999) 59.
- [12]. A. Saadi, Z. Rassoul, M.M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 258 (2006) 56.
- [13]. T. Tittabut et W. Trakarnpruk, *Am. Chem. Soc.* 7 (2008) 2176.

## **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

L'étude présentée dans ce manuscrit repose sur la synthèse des hydrotalcites Mg-Al.

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 métaux transitions (Ni et Fe). 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.

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 ce qui révèle l'effondrement de la structure et la formation des oxydes métalliques (MgO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

L'imprégnation des métaux de transitions (Ni et Fe) à différentes teneur (0,5%, 1%, 5%, et 10%) 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, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO et FeO.

Les micrographies de nos échantillons non calcinés, calcinés et imprégnés par différents métaux de transitions 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 (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)

aux alentours de  $1378\text{ cm}^{-1}$ . 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, Nous constatons pour les solides imprégnés l'apparition d'une bande de vibration de faible intensité dans la région proche de  $420\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison M-O où M représente les métaux de transitions  $M = (\text{Ni et Fe})$ .

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 dihydropyridines.

L'imprégnation du support Mg-Al avec nickel s'avèrent 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:

$\text{Ni (0,5) / Mg-Al} > \text{Ni(1\%)/ Mg-Al} > \text{Ni(5\%) / Mg-Al} > \text{Ni(10\%) / Mg-Al} > \text{Mg-Al}$ .

Une teneur en phase active Ni (0,5%) / Mg-Al semble convenir pour l'obtention de bons conversions du benzaldéhyde avec l'acétoacétate d'éthyle.

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 par la méthode échange anionique.
- ❖ Tester ces matériaux dans d'autres réactions avec chauffage micro-onde convenable à la chimie verte.

# **ANNEXES**

## Annexes des figures

Figure	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
Figure I.1	Hydrotalcite ( $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$ ).	05
Figure I.2	Spectre DRX de la structure d'hydrotalcite.	05
Figure I.3	Structure de la brucite $Mg(OH)_2$ .	07
Figure I.4	Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite.	08
Figure I.5	Structure des hydrotalcites après la calcination aux températures élevées.	09
Figure I.6	Exemple de la réaction de Knoevenagel.	13
Figure I.7	Réaction de Hantzsch catalysé par Mg-Al-HT.	15
Figure I.8	Les dérivés des dihydropyridines.	16
<b>Chapitre II</b>		
Figure II.1	Les étapes de préparation des hydrotalcites par la méthode de coprécipitation.	20
Figure II.2	Synthèse des hydrotalcites.	21
Figure II.3	Chauffage à reflux.	21
Figure II.4	Filtration.	21
Figure II.5	Broyage.	22
Figure II.6	Hydrotalcite en poudre.	22
Figure II.7	Four de calcination.	22
Figure II.8	Les étapes de préparation de catalyseur.	23
Figure II.9	Méthode d'imprégnation.	24
Figure II.10	Micrographie du solide Mg-Al non calciné.	26
Figure II.11	Micrographie du solide calciné.	26
Figure II.12	Micrographie du solide Ni (0,5%) Mg-Al calciné.	26
Figure II.13	Micrographie du solide Ni (1%) Mg-Al calciné.	26
Figure II.14	Micrographie du solide Ni (5%) Mg-Al calciné.	27
Figure II.15	Micrographie du solide Ni (10%) Mg-Al calciné.	27
Figure II.16	Micrographie du solide Fe (0,5%) Mg-Al calciné.	27
Figure II.17	Micrographie du solide Fe (1%) Mg-Al calciné.	27
Figure II.18	Micrographie du solide Fe (5%) Mg-Al calciné.	28
Figure II.19	Micrographie du solide Fe (10%) Mg-Al calciné.	28
Figure II.20	DRX du solide Mg-Al non calciné.	29
Figure II.21	Spectre DRX du solide Mg-Al calciné.	30
Figure II.22	Spectres DRX des solides Ni (x%) /Mg-Al calcinés (x=0,5% ;1% ;5% ;10%).	31
Figure II.23	Spectres DRX des solides Fe (x%) /Mg-Al calcinés (x=0,5% ;1% ;5% ;10%).	32
Figure II.24	Spectre infrarouge des solides Mg-Al non calciné et Mg-Al calciné.	33

Figure II.25	Spectre infrarouge des solides Ni(x%) Mg-Al calciné.	34
Figure II.26	Spectre infrarouge des solides Fe(x%) Mg-Al calciné.	35
Chapitre III		
Figure III. 1	Dispositif expérimental utilisé pour réaliser la réaction de Knoevenagel.	39
Figure III.2	Conversion du benzaldéhyde avec le acétoacétate d'éthyle dans la réaction de Knoevenagel en fonction de temps dans la série 1.	40
Figure III.3	Conversion du benzaldéhyde avec le acétoacétate d'éthyle dans la réaction de Knoevenagel en fonction de temps dans la série 2.	41
Figure III.4	Comparaison des conversions du benzaldéhyde obtenu par les deux séries.	42
Figure III.5	Effet de la température de réaction sur la conversion du benzaldéhyde.	44
Figure III.6	Evolution des conversion du benzaldéhyde en fonction du temps selon la variation de la charge catalytique Ni (0,5%) /Mg-Al.	45

## Annexes des tableaux

Tableau	Titre	Page
Partie I Chapitre I		
Tableau I. 1	Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles	06
Chapitre II		
Tableau II. 1	Analyse chimique par absorption atomique	25
Tableau II. 2	Paramètres cristallographiques de l'échantillon Mg-Al non calciné	30

## Techniques d'analyse des hydrotalcites

### 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).

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.

### 1. Réactifs utilisés

1. Les réactifs utilisés pour la préparation des hydrotalcites :

Les solutions	Nom de sel	Formules chimiques	Masse Molaire (g /mol)	Masse (g)
Solution A	Nitrates de magnésium	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	256,41	12,82
	Nitrates d'aluminium	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375,13	9,37
Solution B	bicarbonate de sodium	$Na_2CO_3$	106,00	5,30
	hydroxyde de sodium	NaOH	40,00	2,00

2. Les réactifs utilisés dans la réaction de Knoevenagel :

Nom de produit	Formules chimiques	Masse Molaire (g /mol)	Masse (g)
Benzaldéhyde	$C_6H_5CHO$	106,12	0,65
Acétatoacétate d'éthyle	$C_6H_{10}O_3$	130,14	0,53

### 2. Techniques de caractérisation des catalyseurs

Il existe plusieurs techniques qui ont été utilisés pour l'analyse des hydrotalcites tel que : microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX),

spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (IRTF) et la spectroscopie d'absorption atomique.

### **a. Microscopie électronique à balayage(MEB)**

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux massifs basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X) sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différents du matériau (topographie, hétérogénéité de composition élémentaire locale respectivement) .

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.

### **b. Diffraction des rayons X (DRX)**

C'est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière , cette méthode est la plus répandue pour l'identification des matériaux argileux, elle permet d'avoir la structure cristalline, la pureté et la distance inter lamellaire qui est déterminée par la mesure des angles de diffraction dans le plan cristallin selon la loi de *Bragg*.

$$\lambda = 2.d.\sin\theta$$

Où

$\lambda$ : est longueur d'onde du faisceau de rayon X.

$\theta$  : est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plan.

$d$  : est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin.

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  $2\theta$ , avec un pas de 0,02°/s.

### **c. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels, la spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'ion compensateurs dans l'espace interfoliaire ainsi que les interactions qui peuvent exister.

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  $\text{cm}^{-1}$  ont été réalisés sur un **Spectrophotomètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR-8400**, en utilisant des pastilles en KBr (produit solide). Les fréquences d'absorption ( $\nu$ ) sont données en  $\text{cm}^{-1}$ .

#### d. Spectroscopie d'absorption atomique

L'absorption atomique est un processus qui se produit lorsqu'un atome appartenant à l'état fondamental passe à l'état excité par l'absorption d'une énergie, sous la forme d'un rayonnement électromagnétique, qui correspond à une longueur d'onde spécifique. Le spectre d'absorption atomique d'un élément est constitué d'une série de raies de résonance, tous originaires de l'état électronique fondamentale et finissent dans différents états excités. En général, la raie de la transition entre l'état fondamental et le premier état excité définit la plus forte capacité d'absorption, et c'est la raie habituellement utilisée.

Les transitions entre l'état fondamental et l'état excité se produisent uniquement lorsque le rayonnement incident, provenant d'une source lumineuse, est exactement égale à la fréquence d'une transition spécifique. Une partie de l'énergie de la radiation incidente  $I_0$  est absorbée. Le rayonnement émis est donné par  $I$ .

$$I = I_0 e^{-\epsilon l}$$

Où

$I_0$  : la radiation incidente

$\epsilon$  : est le coefficient d'absorption de l'élément à analyser.

$l$  : est la longueur du trajet horizontal du rayonnement à travers la chambre d'absorption.

#### e. 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 5ql d'échantillon. Mais avant cette étape, il faut étalonner la CPG.

### ➤ **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.

### ➤ **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 .

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 temps de rétention des différents composés des solutions réactionnelles sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1: Temps de rétention des différents réactifs et produits avec les solides hydrotalcites.

Composés détectés par la CPG	Temps de rétentions (min)
Benzaldéhyde	3,57
Acétoacétate d'éthyle	2,49
Produit final	15,32

## Résumé

Les hydrotalcites sont de nouveaux matériaux mésoporeux basiques de structures HDL que nous avons imprégnés avec des métaux de transitions Ni et Fe afin de les appliquer dans les réactions de la chimie fine. Les systèmes obtenus ont été caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques. Nous avons également suivi l'étude de la réaction de Knoevenagel correspondant à la condensation des benzaldéhydes avec l'acétoacétate d'éthyle sans solvant, qui permet d'obtenir des composés organiques tels que les intermédiaires des dérivés des dihydropyridines. L'influence des différents paramètres de réaction sur l'activité, la sélectivité et la stabilité des solides a été étudiée.

*Mots clés: Hydrotalcites ,Co-précipitation, Condensation de Knoevenagel, et Dihydropyridines.*

## Abstract

Hydrotalcites are new basic mesoporous materials HDL structures we have impregnated with transition metals Ni and Fe to apply in the reactions of fine chemicals. The systems obtained were characterized by several physico-chemical methods. We also follow the study of the reaction corresponding to the Knoevenagel condensation of benzaldehydes with ethyl acetoacetate in the absence of any solvent at which provides organic compounds such as intermediate dihydropyridine derivatives. The influence of different parameters on the reaction activity, selectivity and stability of the solid was studied.

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