

**République Algérienne Démocratique Et Populaire**  
**Ministère de l'enseignement supérieur et de La recherche scientifique**  
**Université Mohammed Seddik Ben Yahia-Jijel**



**Faculté des sciences et de la technologie**  
**Département de Génie des procédés**

**MEMOIRE**

Pour l'obtention du diplôme de master  
Option : Génie des procédés de l'environnement

**Thème**

**Valorisation d'un catalyseur naturel pour la  
synthèse des produits organiques à usage  
pharmaceutique**

**Présenté par :**

*M<sup>elle</sup>* Bouafina khawla

*M<sup>elle</sup>* Moundas Nawal

**Encadré par :**

*D<sup>r.</sup>* F. Belferdi

**Promotion 2021**



## *Remerciement*

*Merci avant tout au dieu ALLAH, le clément, le  
miséricordieux, le plus puissant. . . . . au terme de notre  
travail.*

*Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie organique de  
l'université de Sijel sous la direction du Docteur Fatihâ  
Belferdi.*

*Nous remercions docteur Fatihâ Belferdi, à qui nous  
exprimons toute notre reconnaissance et nos vifs remerciements  
pour avoir accepté de superviser ce travail, pour l'accueil  
qu'elle nous a réservé, malgré un emploi du temps souvent très  
chargé.*

*Nous tenons à remercier l'ensemble des membres du jury, sans  
oublier tous les enseignants du département de génie des  
procédés.*





## *Dédicace*

*À ma mère et à mon père que dieu les  
préserve en témoignage d'affection et de  
reconnaissance*

*À mon frère et mes sœurs*

*À mes amis*

*À tous ceux qui me sont chers*

*À tout ce qui m'ont sorti des ténèbres de  
l'analphabétisme et l'ignorance*

*À tous ceux qui m'ont appris un mot,  
une idée ou une leçon dans ma vie*

*À tous mes enseignants*

*En témoignage de véritable  
reconnaissance et de sincère gratitude.*

*Khawla*

## Dédicace

*Mon Dieu, la nuit n'est pas bonne sans vos remerciements, et le jour n'est pas bon pour votre obéissance, et les moments ne sont pas bons sans votre souvenir, et l'au-delà n'est bon que pour votre pardon, et le ciel n'est bon que par vous voir*

*Je dédie ce modeste travail : **À ma chère maman** qui n'a jamais cessé de ménager ses efforts pour que j'atteigne ce niveau. Ses sacrifices et privations ne l'ont pas empêché d'accomplir son devoir de mère soucieuse de l'avenir de ses enfants*

*À mon cher papa qui a su se montrer patient, compréhensif et encourageant, sa chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort. Ce travail et le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années*

*À mes frères*

*À mes sœurs*

*À tous mes professeurs qui m'ont transmis le meilleur de leur savoir.*

*Sans oublier tous mes ami(e)s*

*Merci à tous*

*NAWAL*

# ***SOMMAIRE***

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3

## **CHAPITRE I : LA CATALYSE**

I. Introduction.....	4
II. Classification des catalyseurs.....	5
II.1. Catalyse homogène.....	5
II.2. Catalyse hétérogène.....	6
II.2.1. Description qualitative de l'acte catalytique.....	6
II.2.2. Avantages de la catalyse hétérogène.....	7
II.2.3. Importance de la surface de contact.....	7
II.2.4. Exemples de catalyseur de type hétérogène.....	8
II.3. Catalyse enzymatique.....	8
II.3.1. Exemple de catalyseur de type enzymatique.....	10
II.4. Catalyse acido-basique.....	10
II.4.1. Catalyse acide.....	10
II.4.2. Catalyse basique.....	11
II.4.3. Catalyse acido-basique généralisée.....	11
II.5. Catalyse d'oxydo-réduction.....	11
II.6. Catalyse nucléophile.....	11
II.7. Catalyse par transfert de phase.....	11
III. Propriétés fondamentales des catalyseurs.....	12
III.1. L'activité.....	12



III.2. La sélectivité.....	12
III.3. La stabilité.....	12
IV. Types de catalyseurs.....	12
IV.1. Les catalyseurs supportés.....	12
IV.2. Les catalyseurs de structure bien définie.....	12
V. Résistance mécanique du catalyseur.....	13
VI. Résistance thermique du catalyseur.....	13
VII. Régénération du catalyseur.....	13
VIII. Application pratique des catalyseurs.....	13
Références bibliographiques.....	15

## **CHAPITRE II : GENERALITE SUR LES ARGILES**

I. Introduction.....	17
II. Définition et origine.....	17
III. Structure des argiles.....	18
IV. Critères de classification des argiles.....	20
V. Classification des argiles.....	20
VI. La montmorillonite.....	22
VI.1. Structure de la montmorillonite.....	23
VII. Les propriétés des argiles.....	24
VII.1. Capacité d'échange cationique.....	24
VII.2. Surface spécifique.....	24
VII.3. Propriétés de gonflement.....	25
VII.3.1. Gonflement interfoliaire.....	25

VII.3.2. Gonflement inter particulaire.....	25
VIII. Activation des argiles.....	25
VIII.1. Activation thermique.....	25
VIII.2. Activation chimique aux acides.....	26
IX. Argile et environnement.....	26
X. Application des argiles.....	27
Références bibliographiques.....	28

### **CHAPITRE III : LA CONDENSATION ALDOLIQUE**

I. Introduction.....	31
II. Mécanisme générale.....	31
III. Types de la condensation aldolique.....	31
III.1. Auto-condensation.....	31
III.2. Condensation aldolique intramoléculaire.....	32
III.3. Condensation aldolique croisée.....	32
III.4. Condensation aldolique mixte.....	32
III.5. Réaction de Claisen Schmidt.....	33
III.5.1. Mécanisme baso-catalysé.....	33
III.5.2. Mécanisme acido-catalysé.....	33
IV. Les chalcones.....	35
IV.1. Définition.....	35
IV.3. Intérêt des chalcones.....	35
Références bibliographiques.....	39



## **CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE, RESULTATS ET DISCUSSION**

I. Introduction.....	40
II. Technique de caractérisation.....	40
II.1. La technique de caractérisation CCM.....	40
II.1.1. Le choix de l'éluant.....	41
II.1.2. Le rapport frontal.....	41
III. Protocole opératoire.....	42
III.1. Préparation de la 1,3-diphénylpropénone (chalcone).....	42
III.1.1. Résultats et discussion.....	43
III.1.1.1. Etude de l'effet de quelques paramètres .....	43
V. Conclusion.....	49
Références bibliographique.....	50
Conclusion générale.....	51
Prespective.....	52
ANNEXES.....	53

## *Liste des figures*

### **Chapitre I**

<b>Figure 1</b> : Schéma simplifié de la catalyse homogène.....	5
<b>Figure 2</b> : Schéma simplifié de la catalyse hétérogène.....	6
<b>Figure 3</b> : Description de l'acte catalytique en catalyse hétérogène.....	7
<b>Figure 4</b> : Modèle de complémentarité stérique.....	9
<b>Figure 5</b> : Modèle d'ajustement induit.....	9
<b>Figure 6</b> : Mécanisme catalytique et libération du produit.....	10

### **Chapitre II**

<b>Figure 1</b> : Structure générale d'une argile.....	18
<b>Figure 2</b> : Schéma d'une couche tétraédrique.....	19
<b>Figure 3</b> : Schéma d'une couche octaédrique.....	19
<b>Figure 4</b> : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO.....	20
<b>Figure 5</b> : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT.....	21
<b>Figure 6</b> : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO .....	21
<b>Figure 7</b> : Représentation schématique de interstratifié Illite/Smectite.....	22
<b>Figure 8</b> : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.....	23

### **Chapitre III**

<b>Figure 1</b> : Publications scientifiques sur la réaction de Claisen-Schmidt depuis 1985 ...	34
<b>Figure 2</b> : 1,3-diphénylprop-2-én-1-one ou benzylidène acétophénone.....	35
<b>Figure 3</b> : chalcones à activité anticancéreuse.....	36
<b>Figure 4</b> : chalcones à activité anti-inflammatoire.....	36
<b>Figure 5</b> : chalcones à activité antioxydants.....	37

<b>Figure 6</b> : chalcones à activité antimicrobienne.....	38
---	----

## **Chapitre IV**

<b>Figure 1</b> : chromatographie : montage et vocabulaire.....	41
<b>Figure 2</b> : Le rapport frontal à partir d'une CCM.....	42
<b>Figure 3</b> : 1,3-diphénylpropénone (Chalcone).....	42
<b>Figure 4</b> : montage de réaction.....	43
<b>Figure 5</b> :Schéma réactionnel de la préparation du Chalcone.....	43

### *Liste des schémas*

#### **Chapitre III**

<b>Schéma 1</b> :Réaction de la condensation aldolique.....	31
<b>Schéma 2</b> : Réaction d'auto condensation.....	31
<b>Schéma 3</b> : Réaction de la condensation aldolique intramoléculaire.....	32
<b>Schéma 4</b> : Réaction de Claisen Schmidt baso-catalysé.....	33
<b>Schéma 5</b> : Réaction de Claisen Schmidt acido-catalysé.....	33

### *Liste des tableaux*

#### **Chapitre III**

<b>Tableau 1</b> : Différents catalyseurs utilisés dans la réaction de Claisen-Schmidt.....	34
---	----

#### **Chapitre IV**

<b>Tableau 1</b> : Rendements pour différents catalyseurs.....	44
<b>Tableau 2</b> : Rendement pour différentes quantités de l'argile-Co <sup>2+</sup> .....	44
<b>Tableau 3</b> : Rendement pour différentes quantités de catalyseur Argile-Fe <sup>3</sup> .....	45
<b>Tableau 4</b> : Rendement pour différentes quantités de catalyseur Argile-Ce <sup>3+</sup> .....	45

<b>Tableau 5</b> : Rendement pour différents types de solvants.....	46
<b>Tableau 6</b> : Rendement pour différents types de solvants.....	46
<b>Tableau 7</b> : Rendement obtenus à 100°C .....	46
<b>Tableau 8</b> : Rendement pour chaque régénération du catalyseur.....	47
<b>Tableau 9</b> : Rendement pour chaque régénération du catalyseur.....	47
<b>Tableau 10</b> : Rendement d'introduction des réactifs.....	48

## La liste des abréviations

<b>AcOEt</b>	Acétate d'éthyle
<b>MeOH</b>	Méthanol
<b>CCM</b>	chromatographie sur couche mince
<b>Ea</b>	Energie d'activation
<b>CEC</b>	Capacité d'échange cationique
<b>Meq</b>	Milliéquivalent
<b>VIH</b>	Virus de l'immunodéficience humaine
<b>R<sub>f</sub></b>	Rapport frontale
<b>T<sub>f</sub></b>	Température de fusion
<b>Rdt</b>	Rendement
<b>Min</b>	Minute
<b>h</b>	heure
<b>g</b>	gramme
<b>C°</b>	Degré Celsius
<b>M</b>	Masse molaire
<b>m</b>	masse
<b>n</b>	nombre de mole
<b>nF-Kb</b>	Facteur nucléaire-Kappa b

# **Introduction générale**

### Introduction générale :

La problématique environnementale suscite depuis quelques années un intérêt croissant chez les industriels auxquels la législation impose des normes antipollution de plus en plus contraignantes. Le respect de ces normes a souvent nécessité un effort d'investissement important et un effort de recherche visant à optimiser au mieux les possibilités de synthèse en chimie organique.

Les nouveaux principes émergeant de la chimie verte comme : les concepts de catalyse, de prévention, d'usage plus sûr des substances dangereuses et/ou toxiques et d'économie d'atomes sont devenus une nécessité à la fois économique et environnementale. Ils prennent aujourd'hui une place importante parmi les stratégies de recherche dans les différents domaines de la chimie [1].

La catalyse a ouvert de nouvelles voies en synthèse organique. En accélérant la cinétique de la réaction, le catalyseur permet de travailler dans des conditions plus douces, moins énergivore, avec des réactifs plus simples.... Abaisant ainsi les coûts de production. Mise en avant dans les douze principes de la chimie verte, elle est un outil de choix pour développer des procédés plus écologiques, plus économique en énergie et en atome.

Le développement de la catalyse hétérogène par les argiles dans de nombreuses réactions a été rapporté dans la littérature, notamment dans le secteur pharmaceutique, cosmétique ou agronomique [2].

Aujourd'hui, l'utilisation de l'argile comme constituant mineur ou matière première majoritaire pour la fabrication des produits fins est beaucoup répandue. En effet, les domaines d'application du minéral argileux sont de plus en plus nombreux car il est employé dans plusieurs secteurs industriels dont les plus développés sont l'industrie céramique pour la fabrication des porcelaines, l'industrie agricole pour diluer les pesticides et surtout l'industrie pharmaceutique pour la fabrication des médicaments [3].

De nombreux travaux sur la catalyse montrent qu'une grande variété de catalyseurs à base d'argile modifiée de diverses façons a été mise en œuvre et utilisée dans plusieurs réactions chimiques (alkylation, craquage, déshydrogénation, époxydation.....)



L'argile dite montmorillonite est un représentant caractéristique des aluminosilicates. Elle a plusieurs caractéristiques telle qu'une grande surface spécifique, acidité, structure lamellaire, ces propriétés rendent la montmorillonite apte à être utilisée comme catalyseurs dans plusieurs réactions chimiques comme la réaction de condensation aldolique.

La condensation aldolique est l'une des voies synthétiques la plus importante qui permet la formation de la liaison carbone-carbone. Elle est produite entre deux cétones et / ou aldéhydes et conduisant à la formation des cétones  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturée. L'aldolisation est utilisé à grande échelle dans la production des produits chimique et dans l'industrie pharmaceutique pour l'obtention des produits optiquement purs.

L'objectif de notre travail s'inscrit dans le cadre général de la catalyse hétérogène et de la chimie verte pour la réalisation d'une nouvelle méthode de synthèse des chalcones en utilisant un catalyseur naturel qui la montmorillonite Algérienne, et pour cela nous avons articulé notre travail en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré aux notions générales sur la catalyse
- Le deuxième chapitre comporte une étude bibliographique dans laquelle introduites toutes les définitions et les notions générales sur l'argile.
- Le troisième chapitre présente des généralités sur la condensation aldolique.
- Le dernier chapitre est focalisé sur l'étude expérimentale : le mode opératoire de la réaction de Claisen Schmidt avec les résultats et discussion.
- On termine notre manuscrit par une conclusion générale.

### Références bibliographiques

[1] –Bougheloum chafika, *application de catalyseurs solides en synthèse organique*, thèse de doctorat, université d’Annaba, 2013.

[2] -Audric Michelot, *immobilisation de catalyseurs sur un support solide inorganique à l’aide d’une chaîne moléculaire afin de permettre leur recyclage*, thèse de doctorat, université de Toulouse, 2015.

[3] -Anzen Koffi AbinanArsene, *caractérisation physico-chimique de quelques matériaux argileux de Cote d’Ivoire*, mémoire de master, université de NanguiAbrogoua, 2017

**Chapitre I**

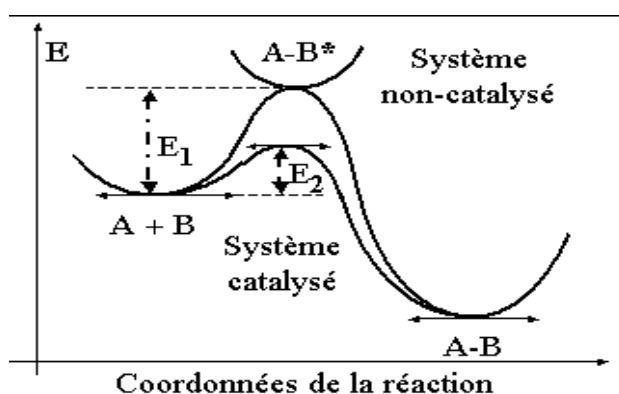
**La catalyse**

## I. Introduction

Le terme « catalyse », a été utilisé pour la première fois par Berzelius (1836) [1]. Il signifie la cinétique d'une réaction chimique sans toucher à sa thermodynamique [2]. La vitesse de la réaction est augmentée lorsqu'on ajoute aux réactifs une espèce chimique dite catalyseur, en faible proportion, et n'intervenant pas dans le bilan chimique de la réaction. Le catalyseur ne modifie pas l'état final, mais dans bien des cas il oriente l'évolution vers un état final différent de celui observé en son absence : il a alors un rôle dit spécifique et sélectif [3].

Contrairement à la thermodynamique qui ne tient pas compte du chemin suivi (principe de l'état initial et de l'état final), la cinétique chimique en est largement dépendante. En modifiant ce chemin, on modifiera la barrière de potentiel. Si  $E_a$  augmente, la barrière s'élève et la constante de vitesse décroît et inversement. Une manière relativement simple pour modifier cette barrière est l'usage d'un catalyseur.

En fait, celui-ci participe à certaines étapes élémentaires, mais est régénéré. Il permet aux réactifs de trouver un chemin réactionnel moins difficile en abaissant la hauteur de la barrière de potentiel.



A la réaction  $A + B \longrightarrow A-B$  est associée une énergie d'activation  $E_1$

La même réaction en présence d'une espèce catalytique C s'écrit :

$A + B + C \longrightarrow A-B + C$  et s'effectue avec l'énergie d'activation  $E_2$  [3].

De nombreuses réactions industrielles sont catalysées pour :

- Eviter des réactions parasites.
- Augmenter le rendement de production horaire.

- Opérer à des températures moins élevées ce qui permet de réduire les coûts de production. De diminuer l'impact des procédés sur l'environnement, en minimisant les sous-produits ou en traitant des émissions et rejets divers.
- Dans l'industrie, le choix d'un catalyseur spécifique permet d'orienter une synthèse vers un produit particulier lorsque plusieurs produits sont susceptibles de se former [4].

## II. classification des catalyseurs

Les différents types de catalyse sont couramment identifiés selon deux classifications :

- La première concerne l'état des constituants (réactifs et catalyseurs) : nous distinguons la catalyse homogène (tous les constituants sont de phase identique, souvent liquide), la catalyse hétérogène (qui implique deux phases distinctes, généralement un catalyseur solide et des réactifs en phase gaz ou liquide) et de manière plus spécifique la catalyse enzymatique (lorsque le catalyseur est un enzyme).
- La seconde classification se base sur la nature des sites actifs et du mécanisme réactionnel : nous parlons alors, de manière non exhaustive, de catalyse acido-basique, de catalyse d'oxydo-réduction, de catalyse nucléophile ou encore de catalyse par transfert de phase [5].

### II.1. Catalyse homogène

Lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs, la catalyse est dite homogène [6]. L'intérêt de ce type de catalyse est de contrôler la réaction qui se déroule sur un site unique dont l'environnement est bien défini, de plus, il est introduit en quantité inférieure par rapport aux réactifs et permet d'accélérer une transformation chimique [2].

Les grands procédés sont l'hydrogénation des alcènes peu encombrés, l'hydroformylation, et la polymérisation d'alcènes chiraux (polypropylène par exemple) [5].



Figure 1 : Schéma simplifié de la catalyse homogène [5]

## II.2. Catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est plus fréquente dans l'industrie que la catalyse homogène [5]. Lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs, la catalyse est dite hétérogène. Dans une catalyse hétérogène, la réaction se déroule à la surface du catalyseur ; est fait appel aux notions de chimie de surface comme l'adsorption, désorption, mais aussi les notions de surface spécifique et porosité [6].

Les catalyseurs peuvent être : un métal pur, un alliage, un oxyde ou un mélange d'oxydes (oxyde mixte). Les réactions se produisent beaucoup plus vite sur les sites actifs ; plus ces sites actifs sont nombreux et plus la réaction est favorisée [2].

Les grands procédés industriels en catalyse hétérogène sont le craquage, la déshydrogénation (reforming), les hydrogénations, les oxydations et les polymérisations d'alcènes (Figure 2) [5].

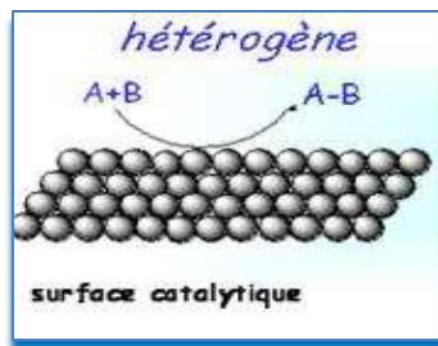


Figure 2 : Schéma simplifié de la catalyse hétérogène

### II.2.1. Description qualitative de l'acte catalytique

En catalyse hétérogène l'acte catalytique est composé de cinq étapes constitutives (figure 3) qui influencent de manière plus ou moins importante la vitesse globale de la transformation.

- 1- Diffusion des réactifs vers la surface active du solide.
- 2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3- Transformation chimique des espèces adsorbées.
- 4- Désorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5- Diffusion des produits quittant la surface vers le fluide.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière alors que les étapes 2,3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques [7].

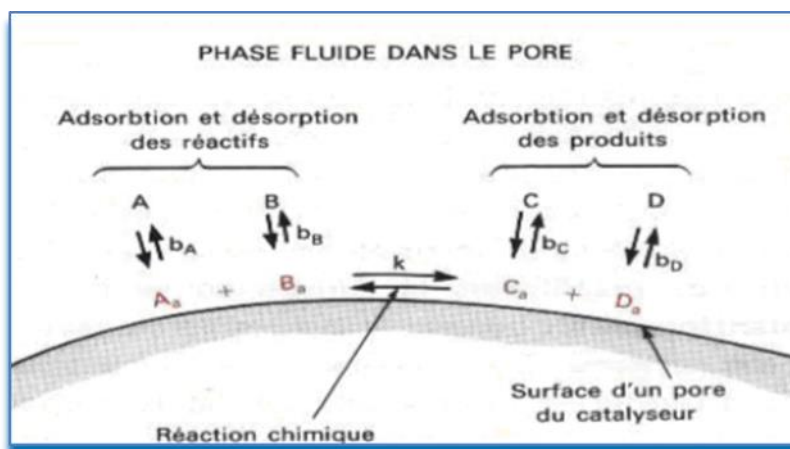


Figure 3 : Description de l'acte catalytique en catalyse hétérogène [8]

## II. 2. 2. avantage de la catalyse hétérogène

Les catalyseurs hétérogènes ont l'avantage d'être :

- Facile à isoler le catalyseur du milieu réactionnel.
- Thermiquement stable.
- Solvant non indispensable.
- Facile à régénérer.
- Recyclés ou encore d'être utilisés dans des procédés continus.
- L'une des priorités de la catalyse en particulier en chimie fine sera de savoir réaliser des réactions avec une sélectivité de 100%, évitant ainsi toute réaction secondaire et donc tout rejet polluant [9].

## II. 2. 3. Importance de la surface de contact

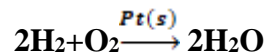
Prenons l'exemple d'un solide de masse volumique  $\rho = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Une masse  $m = 1 \text{ g}$  de ce solide occupe un volume  $V = 1 \text{ cm}^3$ , par exemple un cube de 1 cm de côté. Sa surface correspond alors à 6 faces de  $1 \text{ cm}^2$ , soit  $S_1 = 6 \text{ cm}^2$ . Supposons maintenant que cette même masse soit divisée en grains cubiques de  $1 \mu\text{m}$  de côté. Chaque grain ayant un volume de  $V_2 = 1 \mu\text{m}^3$ , la masse  $m$  de volume  $V$  comporte donc  $V/V_2 = 10^{12}$  grains. La surface d'un grain étant  $6 \mu\text{m}^2$ , la surface totale du solide est  $S_2 = 6 \cdot 10^{12} \mu\text{m}^2 = 6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$ . La



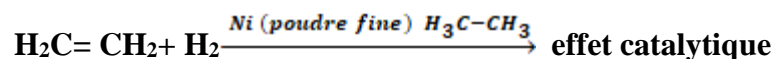
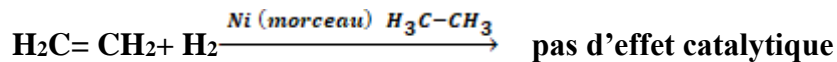
surface étant  $10^4$  fois plus grande, on peut s'attendre à une augmentation de la vitesse d'un facteur  $10^4$  [10].

#### II.2.4. Exemples de catalyseur de type hétérogène

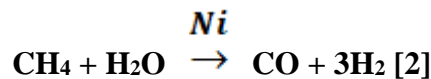
- La réaction de synthèse de l'eau à partir du dihydrogène et du dioxygène peut être catalysée par le platine sous forme solide. Les réactifs sont à l'état gazeux et le catalyseur sous forme solide :



- La réaction d'hydrogénation de l'éthylène peut aussi être catalysée par le Nickel sous forme de poudre fine.



- La transformation de méthane en gaz de synthèse (mélange de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$ ) par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur à base de nickel.



### II. 3. Catalyse enzymatique

La catalyse enzymatique est un cas particulier de la catalyse où le catalyseur est une enzyme. Ce sont des catalyseurs très sélectifs en raison de leur structure spatiale.

La catalyse enzymatique peut se réaliser dans le milieu aqueux (hydrolyse) comme dans les milieux organiques (transtérification).

Le cycle catalytique d'une réaction catalysée se déroule en quatre étapes successives :

- Diffusion** : en général, les réactions sont réalisées dans des conditions telles que ces phénomènes ne constituent pas une étape limitant de la vitesse de la réaction.
- Reconnaissance enzyme-substrat** : la formation du complexe E-S peut s'expliquer soit par le modèle de simple complémentarité stérique (figure 4), soit par celui de l'ajustement induit (figure 5).

- **Complémentarité stérique** : elle représente le haut degré de spécificité de la reconnaissance d'un substrat par le site actif d'une enzyme. Pour l'expliquer, Emil Fischer suggéra en 1894 que cette reconnaissance résulte d'une très forte complémentarité des structures (mais aussi de la nature chimique des groupements fonctionnels) du substrat et de l'enzyme qui se fixe à lui, comme le sont la clé et la serrure.

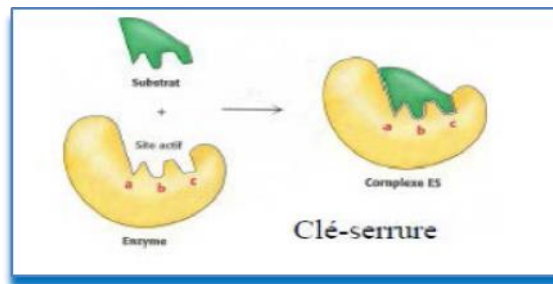


Figure 4 : Modèle de complémentarité stérique [12].

- **Ajustement induit** : en 1958, Daniel Koshland a proposé ce modèle ; le substrat induit un changement conformationnel du site actif de l'enzyme. Les orbitales des groupements catalytiques et des groupements réactionnels du substrat sont alignées de manière optimale pour permettre l'acte catalytique.

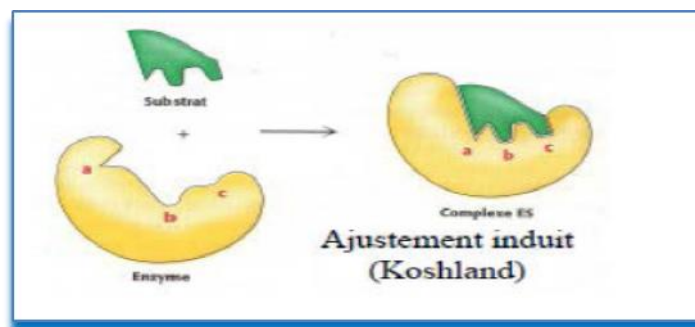


Figure 5 : Modèle d'ajustement induit [12].

- **Mécanisme catalytique** : l'enzyme et son substrat sont associés par diverses forces d'interaction. Ils constituent alors un ou plusieurs interactions réactionnelles instables qui permettent d'abaisser la barrière d'énergie de la réaction et d'aller vers la formation du produit. C'est la reconnaissance Enzyme-Substrat qui permet le rapprochement de certains groupes fonctionnels de l'enzyme et du substrat et facilite la rupture et la formation de certaines liaisons du substrat.

- **Expulsion des produits** : une fois l'étape catalytique proprement dite effectuée, le produit formé reste transitoirement fixé à l'enzyme par des interactions de faible énergie. Il est ensuite libéré avec une vitesse variable selon la réaction. La figure 6 illustre ces deux étapes [12].

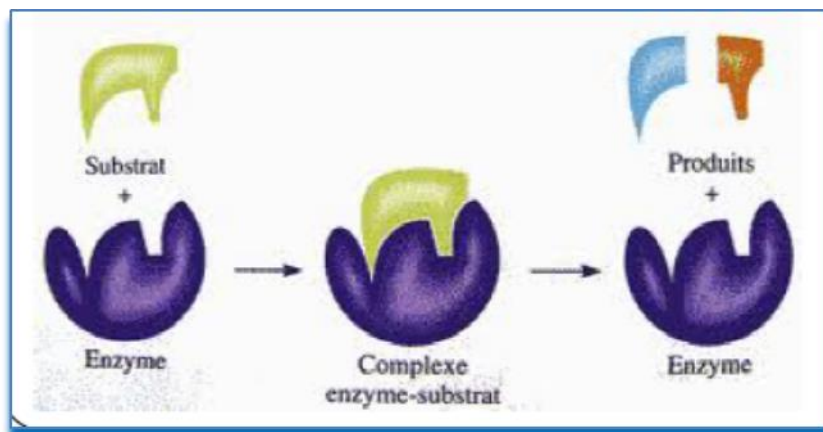


Figure 6 : Mécanisme catalytique et libération du produit [12].

### II. 3. 1. Exemple de catalyseur de type enzymatique

L'enzyme « anhydrasecarbonique » :

Cette enzyme est de la famille des lyases, son rôle est d'augmenter la vitesse de la réaction d'hydratation du  $\text{CO}_2$  pour former de l'acide carbonique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) :



### II.4. Catalyse acido-basique

Le rôle catalytique du solvant est particulièrement important par l'action des ions qu'il génère dans le milieu, et plus précisément, les protons d'une part et l'anion associé d'autre part.

**II.4.1. Catalyse acide** : une réaction qui voit sa vitesse augmenter lorsque le PH diminue, est le siège d'une catalyse par les protons ou catalyse acide, puisqu'elle est favorisée par les donneurs de protons  $\text{H}_3\text{O}^+$  et acides non dissociés présents dans le milieu réactionnel.

**II.4.2. Catalyse basique** : si dans un solvant donné, une réaction est favorisée par une augmentation des espèces capables de fixer un proton ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{NH}_3$  par exemple), elle sera l'objet d'une catalyse basique.

**II.4.3. Catalyse acido-basique généralisée** : certaines réactions sont activées par les acides et par les bases : elles relèvent alors d'une catalyse acido-basique généralisée [16].

## II. 5. Catalyse d'oxydo-réduction

Le phénomène fondamental de cette catalyse est le fait que le transfert direct d'électrons d'un composé riche en électrons « le réducteur » à un composé pauvre en électrons « l'oxydant », est plus lent que le transfert d'électrons du réducteur au catalyseur, suivi du transfert du catalyseur à l'oxydant [5].

D'une façon générale, pour une réaction entre un oxydant  $\text{OX}_1$  et un réducteur  $\text{Red}_2$ , la catalyse n'est possible que pour un couple  $E^\circ_{\text{OX}_2/\text{Red}_2} < E^\circ_{\text{OX}_{\text{cat}}/\text{Red}_{\text{cat}}} < E^\circ_{\text{OX}_1/\text{Red}_1}$  [18].

## II. 6. Catalyse nucléophile

Des réactions de substitution nucléophile peuvent être fortement accélérées en présence de traces d'autres nucléophiles. L'exemple classique est l'iodure de lithium : l'ion iodure très peu lié au lithium est certes un bon nucléophile, mais aussi un très bon nucléofuge. Il sera donc déplacé par le nucléophile principal plus rapidement que ne se serait déroulée la réaction en absence de catalyseur.

## II. 7. Catalyse par transfert de phase

Ici, l'idée est d'amener en contact des espèces qui se trouvent dans deux phases différentes. Ainsi, les substitutions nucléophiles par une fonction hydroxyle sont réalisables, alors que la base est en phase aqueuse et le substrat en phase organique. Le catalyseur transporte l'ion hydroxyde de la phase aqueuse à la phase organique, puis retransporte le nucléofuge de la phase organique à la phase aqueuse. Une règle essentielle est que chaque phase doit respecter l'électroneutralité, si un cation change de phase, un anion doit en changer simultanément (ou un cation doit passer en même temps dans l'autre direction) [5].

### III. Propriétés fondamentales des catalyseurs

Les propriétés fondamentales d'un catalyseur pour faire un bon choix pour une réaction spécifique sont :

**a) L'activité :** l'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce au catalyseur. Une grande activité correspond à une vitesse de réaction accélérée qui se traduira par une productivité élevée et un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères [13].

**b) La sélectivité :** elle mesure la capacité d'un catalyseur à favoriser la réaction recherchée parmi les autres réactions possibles que l'abaissement de l'énergie d'activation pourrait entraîner [14].

**c) La stabilité :** définie par le temps pendant lequel l'activité et la sélectivité du catalyseur restent inchangées. En fait ces propriétés évoluent plus ou moins vite dans le temps [15].

### IV. Types de catalyseurs

#### IV.1. Les catalyseurs supportés

Les catalyseurs supportés se présentent sous la forme d'un solide finement divisé, ayant une grande surface spécifique, renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Cette surface spécifique est dépendante des propriétés remarquables de granulométrie et/ou de porosité interne des supports utilisés.

L'utilisation de tels supports permet donc dans les procédés industriels d'atteindre des rendements de production élevés en mettant en œuvre des quantités faibles de catalyseurs. En outre, ces supports permettent de récupérer les catalyseurs en fin de la réaction et de limiter les phénomènes d'agglomération entre les espèces métalliques, conférant ainsi une meilleure stabilité aux catalyseurs [16].

#### IV. 2. Catalyseurs de structures bien définies

L'insertion du métal dans une structure bien définie peut augmenter aussi bien la dispersion de l'espèce active que les interactions métal-support.

## V. Résistance mécanique du catalyseur

Une bonne résistance mécanique évite au catalyseur l'encrassement dû à son poids et aux différentes contraintes mécaniques résultant du déplacement entre réacteur et régénérateur.

Elle évite aussi l'abrasion des grains, qui par frottement les uns contre les autres, produisent des fines particules qui peuvent créer une augmentation des pertes de charges dans le lit catalytique.

## VI. Résistance thermique du catalyseur

Les réactions catalytiques sont exothermiques, ainsi un catalyseur doit avoir une activité thermique et une capacité thermique appropriées, afin de maintenir un gradient de température en facilitant le transfert de chaleur à l'intérieur et à l'extérieur du grain catalytique [19].

## VII. Régénération du catalyseur

Sur le plan pratique il n'existe pas un catalyseur idéale c-à-d qui reste inchangeable au cours de son utilisation, tous les catalyseurs vieillissent et lorsque la sélectivité et l'activité deviennent insuffisantes, la régénération est fortement recommandée pour rendre au catalyseur toutes ou une partie de ces propriétés [20].

## VIII. Applications pratiques des catalyseurs

On emploie un catalyseur dans le but d'augmenter la vitesse ou le rendement d'une transformation chimique. cela explique la grande importance industrielle de la catalyse.

Si la transformation est exothermique, elle ne sera totale que dans un domaine de températures assez basses dans lequel la vitesse de réaction homogène sera fréquemment très faible. L'emploi d'un catalyseur est alors pratiquement indispensable.

Si la transformation est endothermique, elle ne sera totale que dans un domaine de température élevée où la vitesse de réaction homogène pourra être notable. L'emploi du catalyseur reste néanmoins souhaitable dans de nombreux cas pour améliorer la sélectivité.

Une des fabrications industrielles où les catalyseurs jouent un rôle prépondérant est sans contestation la fabrication de l'acide sulfurique.

Pendant longtemps on utilisait pour provoquer l'oxydation de l'anhydride sulfureux un catalyseur en platine, dont le mécanisme d'action est probablement basé sur la formation à sa surface d'oxyde de platine instable tel que PtO et PtO<sub>2</sub> qui oxydent le gaz sulfureux et qui se régénèrent en présence de l'oxygène atmosphérique. Le coût élevé de ce catalyseur et sa grande sensibilité aux poisons, rend la recherche de nouveaux catalyseurs exempts de ces inconvénients, fort actuelle. Des nouveaux catalyseurs à base de zéolithe d'aluminium et de baryum avec une solution alcaline de vanadate et de silicate de calcium [3].



### Références bibliographiques

- [1] –Mokrane Taher, *nanoparticules de nickel supportées sur alumine préparés par le procédé polyol. Structure et propriété de surface*, thèse de doctorat, université de Guelma, 2017.
- [2] - Laidi Rachida et Boukhlef Youcef, *Etude structurale et texturale des catalyseurs à base du nickel et de terres rares préparés par imprégnation et sol-gel*, mémoire de master, université de Bouira, 2018.
- [3] - Rahim. Mohamed, *Etude de la réaction d'estérification*, mémoire de magister, université de Guelma, 2011.
- [4] -Joël Barrault « *catalyse hétérogène et chimie fine* », laboratoire de catalyse en chimie organique (LACCO), France.
- [5] –Riadi Yassine *catalyse en synthèse organique : valorisation d'un biocatalyseur original et synthèse pallado-catalysée de nouveaux dérivés pyridopyrimidiniques*, thèse de doctorat, institut de chimie organique et analytique, 2013.
- [6] -Rida chahrazed et Mendaci sonia, *étude de la réaction de biginelli catalysée par une montmorillonite de maghnia échangée par plusieurs cations*, mémoire de master, université de jijel,2017
- [7] -le pageJean-François, *catalyse de contact : conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*, paris, édition Technip, 1978, 621p, ISBN2710803291.
- [8] - Aoudjit Farid, *synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstène et leur application dans l'isomérisation des paraffinesC5-C6*, mémoire de magister, université de Boumerdese, 2008.
- [9] -MarceauEric, *catalyse hétérogène : une affaire de surface*, journées de chimie ENS-x-espci, laboratoire de réactivité de surface, université de Sorbonne.

- [10] –F.Turgeon, la catalyse catalyse et les catalyseurs ( document power point) document téléaccessible à l'adresse « <https://slideplayer.fr/slide/13925192/>.
- [11]-László Juhász, VisyJulia, SimonyiMiklós, KrohnKarsten, AntusSandor,*Tetrahedron: Asymmetry*, 2002, 13, 1219-1222.
- [12] -HOUENE Zahia, *nouveaux procédés de synthèse énantiosélective d'alcools biologiquement actifs par catalyse enzymatique*, thèse de doctorat, Université d'Annaba ,2013.
- [13] - Chettibi Sabah, *élaboration et corrélation entre propriétés physiques et activité catalytique des nonoagrégatsradio lytiques à base de nickel supporte sur oxyde*, thèse de doctorat, université de Constantine, 2006.
- [14] – Friedli Claude, *chimie générale pour ingénieur*, ppur presses polytechniques, 2002, 747p, ISBN 880744288.
- [15] –Boubergoug Adel, *régénération du catalyseur UOP(R86) du reforming catalytique*, mémoire de master, université d'Annaba, 2016.
- [16] - Serge Desportes, *imprégnation en voie sèche en lit fluidisé : application à la synthèse de catalyseurs supportés*, thèse de doctorat, 2005.
- [17] –Frémaux Bernard, *Eléments de cinétique et de catalyse*, technique et documentation-Lavoisier, 1989, 221p, ISBN 2-85206-503-7.
- [18] Boulanacer Asma et Bouchenka Lamia, *Etude de l'effet de l'acidification de la montmorillonite sur la réaction de Biginelli*. Mémoire de master. Université de Jijel, 2018.
- [19] –Benchikh Sofiane, *synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques dans la réaction de reformage du méthane des matériaux à base de montmorillonite supporté sur le nickel et le cobalt*, mémoire de master, université de jijel,2010
- [20] - Boukhamkhem Ali, *synthèse et caractérisation des matériaux modifiés à partir du kaolin et de la bentonite pour l'élimination de quatre polluants organiques par adsorption et catalyse hétérogène*, thèse de doctorat, université de Jijel, 2017.

## **Chapitre II**

# **Généralités sur les argiles**

## I. Introduction

Le mot argile provient du latin argilla. Ce même mot est dérivé du grec argilos, dont la racine, agros signifie d'une blancheur éclatante. Du XIIe au XVIe siècle, argile se disait « ardille », puis ce mot est devenu « arzille », puis « arsille » pour finir en « argile ».

Le terme générique argile est couramment utilisé pour désigner différentes roches sédimentaire, cristaux, présentant une forte teneur en minéraux. Il n'existe pas une mais des argiles. Selon leurs compositions et concentration en minéraux, les différentes argiles ont des structures et des propriétés différentes [1].

Les argiles ont été largement utilisées, dans des applications industrielles et au niveau des laboratoires, sous leurs formes naturelles ou modifiées. Elles ont trouvé un large champ d'applications surtout dans des procédés catalytiques grâce à leur acidité et leur porosité qui peuvent être adaptées après des traitements spéciaux [2].

## II. Définition et origine

Il n'existe pas de définition unique du terme « argile ». Deux connotations englobent le mot « argile », l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée. Le géologue et pédologue considèrent comme « argile » tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2  $\mu\text{m}$ . Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelle que soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage.

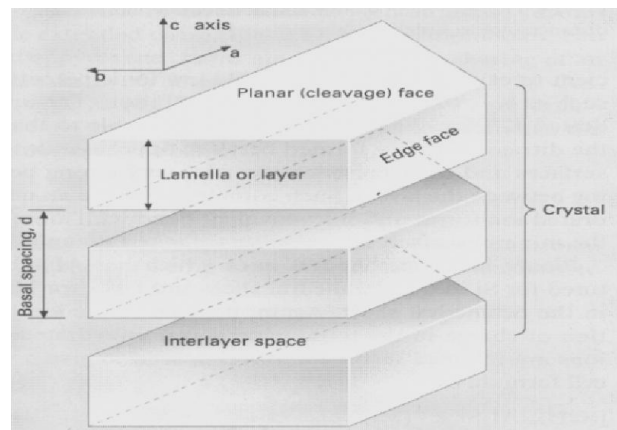
En général l'argile est définie comme étant toute fraction du sol d'aspect granulométrique et de taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$ . Cette fraction contient majoritairement des minéraux argileux mais aussi des minéraux accessoires de type quartz, oxyde de titane de très petite taille [3].

Une argile prévient généralement de l'altération des roches. Elle est en perpétuelle évolution à l'échelle du temps géologique, en passant d'un minéral argileux à un autre et en changeant ses propriétés initiales selon l'environnement. Autrement dit le minéral argileux est issu de la dégradation chimique des composants des roches magmatiques originelles, en particuliers les feldspaths et micas des granits [4].

### III. structure des argiles

Les minéraux argileux sont caractérisés par leur unité structurale ou cellule de base (cristallite) qui est constituée d'un feuillet et d'un interfeuillet appelé aussi espace interfoliaire (figure1).

Quatre ions principaux forment la structure des feuillets : les ions  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ . De plus, selon le type d'argile, d'autres ions sont également rencontrés tels que :  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .

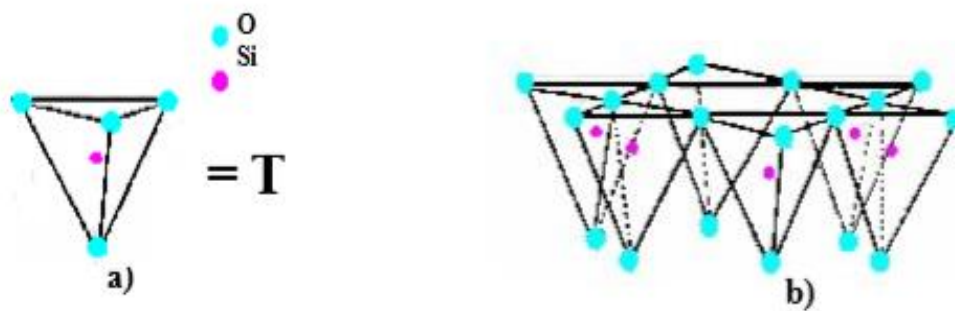


**Figure 1 : Structure générale d'une argile [5]**

L'interfeuillet est constitué de fluide d'eau assurant une liaison électrochimique entre les feuillets. Il existe différents types de liaisons interfeuillet, liées notamment à des phénomènes de substitutions isomorphiques à la surface des cristallites. Une particule d'argile résulte de l'empilement de quelques cristallites élémentaires face à face. Le feuillet est formé de deux ou trois couches cristallisées. On distingue deux types de couches [5] :

➤ **La couche du tétraèdre de silice**

Dans l'élément tétraédrique, l'ion central est la silice ( $\text{Si}^{4+}$ ) qui est entouré par 4 ions d'oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ) (figure 2). Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion d'oxygène entre deux tétraèdres pour former une couche tétraédrique. La formule générale de cet ensemble est  $n [(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}]$ .



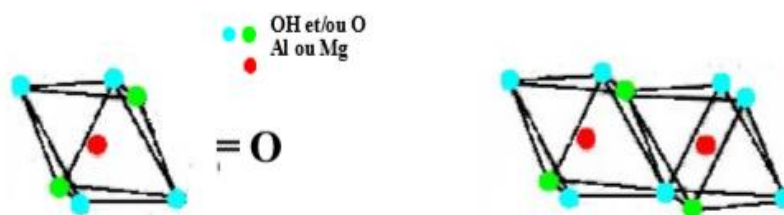
a) Tétrahèdre  $[SiO_4]^{4-}$  b) couche de tétraèdres

Figure 2 : Schéma d'une couche tétraédrique [7].

➤ La couche d'octaèdre d'aluminium ou éventuellement de magnésium

Dans l'élément octaédrique, l'ion central est soit un ion d'aluminium ( $Al^{+3}$ ), soit un ion de magnésium ( $Mg^{+2}$ ). Ces derniers sont entourés par six ions d'hydroxyde ( $OH^-$ ) et /ou d'oxygène (figure 3).

Les unités octaédriques sont liées ensemble de telle sorte que chaque groupement fonctionnel ( $OH^-$ ) est partagé entre 3 unités octaédriques. La formule générale de ce groupement est  $n[Al_2(OH)_6]^{3-}$  ou  $n[Mg_3(OH)_6]^{2-}$  [6].



c) Octaèdre  $[Al(OH)_6]^{3-}$

d) couche d'octaèdres

Figure 3 : Schéma d'une couche octaédrique [7].

#### IV. Critères de classification des argiles

Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants :

- La combinaison de feuillets.
- Le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre.
- La charge de la couche.
- La nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau) [8].

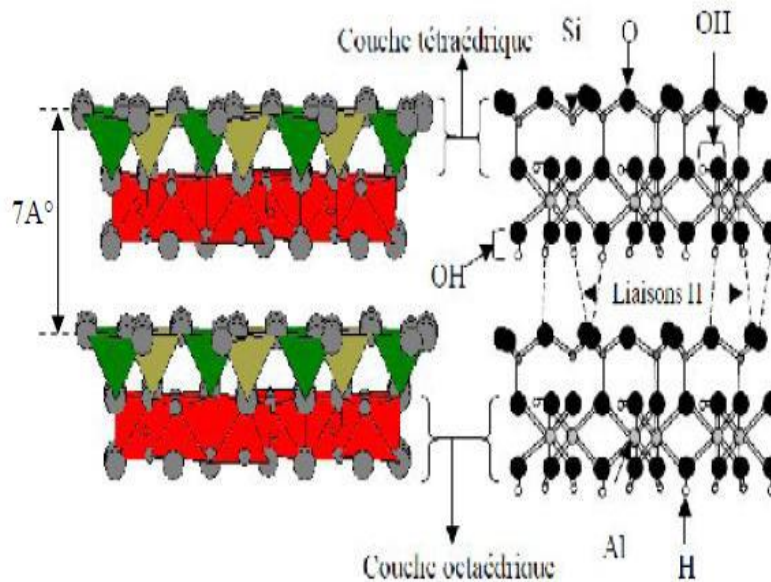
#### V. Classification des argiles

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement des couches tétraédriques et octaédriques.

On distingue 4 groupes :

❖ **Minéraux à 7 Å°** : (kaolinite, Halloysite, Dombasite....) :

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O ou de type 1 : 1. Son épaisseur est d'environ 7 Å°.

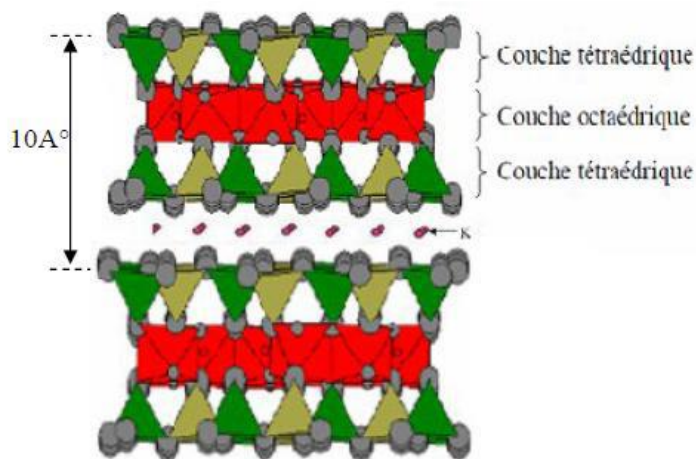


**Figure 4 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO [10].**



❖ **Minéraux à 10 Å** : (pyrophyllite, illite, montmorillonite, saponite...)

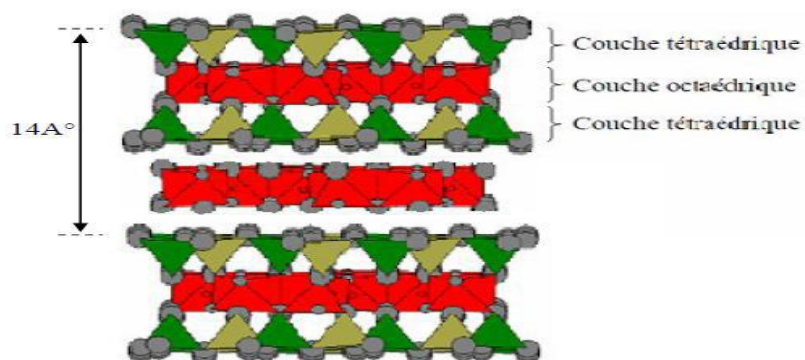
Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O : T ou de type 2 : 1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.



**Figure 5 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT [10].**

❖ **Minéraux à 14 Å** :

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques interfoliaires. Il est qualifié de type T : O : T : O.



**Figure 6 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO [11].**

## ❖ Minéraux interstratifiés

Ce type de minéraux est formé par un mélange d'argile phylliteuses, c'est l'association de deux ou plusieurs feuillets, qui s'alternent de différentes manières :

- ✚ Irrégulière : exemple : la sudoite (chlorite- montmorillonite).
- ✚ Régulière : exemple : bravaisite (illite- montmorillonite) [12].

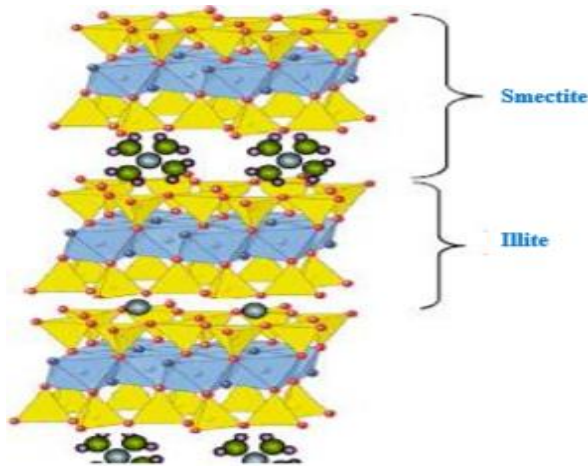


Figure 7 : Représentation schématique de interstratifié Illite/Smectite [12].

## VI. La montmorillonite

La montmorillonite provient de la transformation naturelle des cendres volcaniques dont l'altération s'est produite il y a des milliers d'années par lessivage alcalin ou acide. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 dans le montage de Montmorillon dans la vienne (France) [13]. Parmi les minéraux argileux, la montmorillonite a attiré le plus d'attention.

C'est une argile de couleur blanche, est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique [14].

Les montmorillonites naturelles contiennent des mélanges de cations échangeables (plus souvent :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , ou  $\text{Mg}^{2+}$ ). Pour les montmorillonites commerciales, dans la plupart des cas les cations échangeables sont soit le  $\text{Na}^+$  ou le  $\text{Ca}^{2+}$  et on les appelle respectivement montmorillonite sodique ou calcique.

La montmorillonite est plus fréquemment utilisée comme un acide de Bronsted, ou les cations échangeables sont soit des protons, soit des cations polarisants (exemple  $\text{Al}^{3+}$ ,

$\text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ). La force des sites acides dépend du type des cations interlamellaires présents ( $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ ) [13].

### VI.1. Structure de la montmorillonite

Selon Hofmann, Enel et Wilm, la montmorillonite est composée d'unités constituées de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. Elles sont disposées de telle sorte que les atomes d'oxygène des sommets de chaque tétraèdre de silicium et un des plans d'hydroxyles de la couche octaédrique, se situent dans un même plan. Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central ainsi qu'aux atomes d'oxygène des octaèdres par liaisons covalentes.

Les octaèdres ont par contre leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et de deux hydroxyles de la couche octaédrique placés directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique [15].

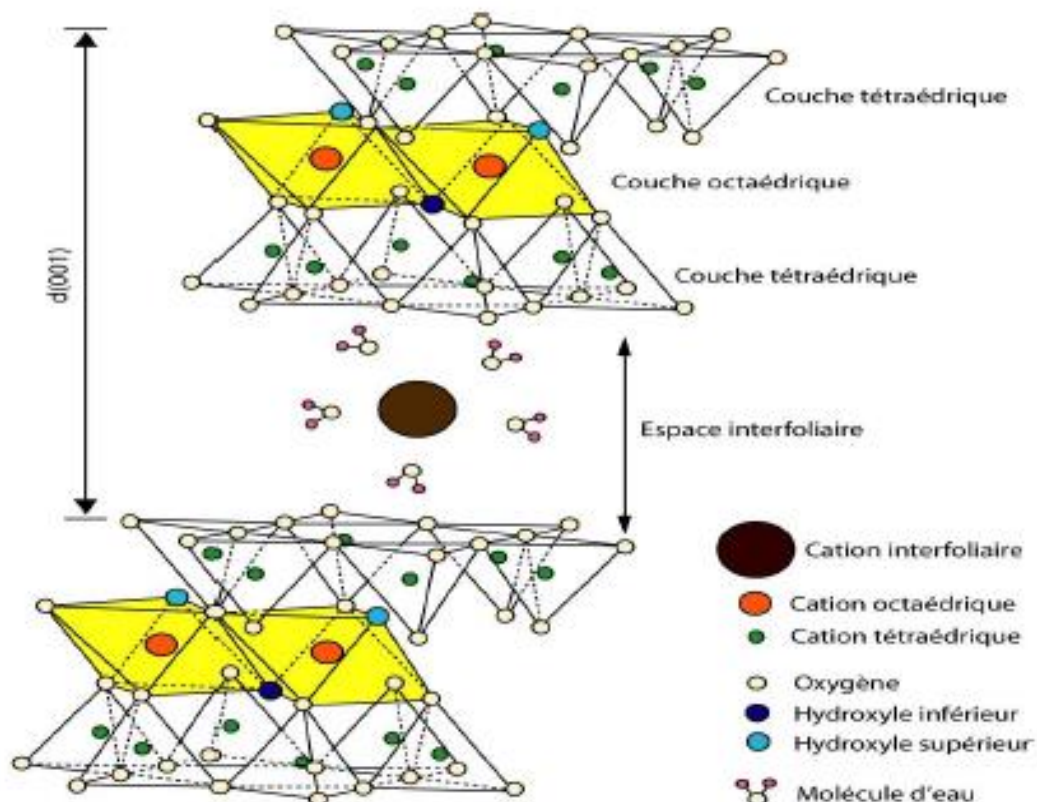


Figure 8 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [16].

## VII. les propriétés des argiles

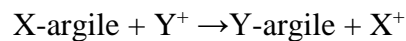
Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont :

- ✚ Capacité d'échange cationique.
- ✚ Surface spécifique.
- ✚ Propriété De Gonflement.

### VII.1. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle s'exprime généralement en milliéquivalent pour 100 grammes.

La montmorillonite a la capacité d'adsorber certains cations et de les maintenir dans un état d'échange, cela signifie que ces cations intercalés peuvent être échangés par le traitement d'autres cations dans une solution aqueuse. Les cations échangeables les plus communs sont  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{NH}_4^+$ . En effet, si l'argile est placée dans une solution d'un électrolyte donné, un échange se produit entre les ions de l'argile ( $\text{X}^+$ ) et ceux de l'électrolyte ( $\text{Y}^+$ ).



Il est important de noter que les molécules et les cations organiques peuvent être également adsorbés par la montmorillonite. Dans le cas des molécules organiques, cela donne lieu à de nombreuses applications dans le domaine du traitement des eaux et dans le domaine pharmaceutique [17].

### VII.2. Surface spécifique

La surface spécifique des minéraux argileux représente la surface totale par unité de masse. Elle s'exprime généralement en  $\text{m}^2/\text{g}$  (elle peut s'exprimer aussi par unité de volume).

Cette surface est importante par rapport au volume des particules à cause de la taille fine des minéraux. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre.

La surface des minéraux argileux est supérieure à celles des minéraux de même taille mais de forme différente. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe.

La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire. La détermination de la surface spécifique d'une argile se fait généralement par introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse d'argile jusqu'à saturation [18].

### VII.3. Propriétés de Gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau (c'est plus particulièrement le cas de la montmorillonite) ce qui a pour effet d'écartier les uns des autres en traduisant ainsi un gonflement. On a deux types de gonflement :

#### VII.3.1. Gonflement inter foliaire

L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches mono moléculaires.

#### VII.3.2. Gonflement inter particulaire

L'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argile. L'hydratation de l'argile est un phénomène réversible, elle peut être séchée ou gonflée à nouveau en gardant ces propriétés. Le degré d'hydratation dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des contre ions, des énergies d'hydratation, la mise en jeu de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau totale. Il a pu être établi pour la montmorillonite que le gonflement allait croissant dans l'ordre suivant des cations compensateurs :



## VIII. Activation des argiles

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (échange ionique) [20].

### VIII.1. Activation thermique

L'activation thermique est un traitement de l'argile à la chaleur pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés Celsius. Ce traitement est limité par la résistance du matériau

aux élévations de températures qui pourrait détruire la structure de l'argile. Parfois le traitement thermique de l'argile préalablement imprégnée par l'acide est favorisé. Le traitement thermique provoque quelques modifications dans le matériau. Le départ de l'eau d'adsorption (eau interfoliaire) est presque total aux environs de 220 °C tandis que le départ de l'eau de constitution et des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures plus élevées entre 350 °C et 1000 °C [21].

### **VIII.2. Activation chimique aux acides**

L'activation à l'acide sulfurique est la plus répandue. L'activation chimique aux acides augmente le nombre de sites acides dans l'argile, qui sont responsables des propriétés d'adsorption et de catalyse. Le maintien du matériau sous activation au-delà de certaines limites fait régresser ce nombre de sites.

Selon la littérature l'activation acide est souvent accompagnée par le départ d'abord des éléments  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ensuite suivront les composés  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}_3$ .

Les composés du Mg partent plus facilement que ceux de Fe et Al.

En fait, l'activation chimique de la montmorillonite est largement étudiée. Au cours du traitement :

- Les cations qui se trouvent dans l'espace interfoliaire sont remplacés par les ions  $\text{H}^+$ .
- La dissolution de l'aluminium de la couche octaédrique et du silicium de la couche tétraédrique avec la dissolution des cations structuraux.
- Augmentation de la surface spécifique [22].

## **IX- Argile et environnement**

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important dans divers problèmes environnementaux et leur utilisation augmente significativement :

- Rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci.
- Rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols.
- Rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.
- Rôle dans la santé.

Suite aux propriétés d'adsorption des argiles et leur capacité à former des complexes organo-minéraux, ils interviennent dans l'élimination des polluants dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces polluants peuvent être rapidement piégés, mais l'efficacité du processus d'adsorption dépend des propriétés et de la concentration de ces derniers et d'autres facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des argiles [23].

## X. Application des argiles

De nos jours, l'utilisation des argiles connaît un nouvel essor notamment dans l'industrie:

- ✚ Céramique pour la fabrication des couronnes dentaires, des porcelaines ....
- ✚ Du bâtiment pour la fabrication des briques (maisons, hauts fourneaux, fours d'affinage et de Laboratoires, ...), des tuiles, des carreaux de grès cérames.
- ✚ Agricole pour diluer les pesticides utilisés en agriculture lors de leur épandage.
- ✚ Pharmaceutique et en médecine pour les pansements gastro-intestinaux, les excipients.
- ✚ Papetière qui compte parmi les premières consommatrices de kaolins.
- ✚ Pétrolière pour la fabrication des boues de forage.

De nombreux travaux de recherches ont montré que les argiles possèdent aussi des propriétés catalytiques :

- ✚ Catalyseurs argileux dans le cracking des produits pétroliers.
- ✚ Propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des aminoacides et leurs polymérisations en peptides.
- ✚ Essais de polymérisation du benzène en polyparaphénylène dans une montmorillonite [24].
- ✚ Traitement des eaux usées pour l'élimination des polluants.



### Références bibliographiques

- [1] - Hermot François, *l'argile, son utilisation a l'officine*, thèse de doctorat, université d'Angers, 2016.
- [2] - Rabah Hafsa, *préparation du matériau PVMO déposé sur argile par imprégnation, application à l'oxydation du cyclohexène*, mémoire de master, université de Tlemcen, 2015.
- [3] - Abidi Nejib, *interactions argiles naturelles-effluents teinturiers-influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants*, thèse de doctorat, université de Strasbourg, 2015.
- [4] - Marthe Tatiana Diatta, *Matières premières argileuses du Sénégal : caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion*, thèse de doctorat, université de Limoges, 2016.
- [5] - Khatem Rachid, *étude des propriétés adsorbantes des argiles modifiées vis-à-vis de polluants organiques. Cas des pesticides et des produits pharmaceutiques*, thèse de doctorat, université de Mostaganem, 2017.
- [6] - Mekki Lakhdar, *comportement d'une argile expansive fortement sur consolidée*, thèse de doctorat, université de Msila, 2018.
- [7] – Boudchicha Mohamed Rida, *étude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-Dolomite*, thèse de doctorat, université de Batna, 2010.
- [8] – Lahouari Mrah, *synthèse et caractérisation de poly(oxyde de propylène) et polystyrène /montmorillonite nanocomposites*, thèse de doctorat, université d'Oran, 2016.
- [9] - Khenifi Aicha, *Elaboration de matériaux à base d'argile, caractérisation, et application à l'élimination des polluants organiques*, thèse de doctorat, université d'Oran, 2010.
- [10] - Koffi. Léon. Konan, *interaction entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium*, thèse de doctorat, université de Limoges, 2006.



- [11] - Choufa Nassima, *Epuration des eaux usées : l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux*, mémoire de magister, université de Souk Ahras, 2013.
- [12] -Mahi Zohra, *récupération de métaux lourds par l'argile de Maghnia modifiée*, mémoire de magister, université d'Oran, 2006.
- [13] – Bendeddouche Choukry Kamel, *nouvelles approche synthétiques utilisant l'argile de Maghnia et l'activation micro-ondes : application à l'obtention de cyclopropanes, d'oxazoles et de furanes*, thèse de doctorat, université d'Oran, 2011-2012.
- [14] – Boucheta Abbèse, *absorption de composés organiques par la houille et la bentonite*, thèse de doctorat, université de sidi Bel Abbes, 2017.
- [15] - Ali Dahmane Tewfik, *synthèses et caractérisations de matériaux mésoporeux de type MCM-41 à partir de sources naturelles*, thèse de doctorat, université d'Oran, 2014.
- [16] - Bensid Nadia, *élaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques*, thèse de doctorat, université d'Annaba, 2016.
- [17] –Necib Bouthaina, *élimination d'un colorant basique en solution aqueuse par une bentonite purifiée*, mémoire de master, université d'Annaba, 2019.
- [18] –Djellabi Rodha, *contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels*, thèse de doctorat, université d'Annaba, 2015.
- [19] -Amirouche Leila, *étude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes*, mémoire de magister, université de Tizi-Ouzou, 2011.
- [20] -Boulanacer Asma et Bouchenka Lamia, *étude de l'effet de l'acidification de la montmorillonite sur la réaction de Biginelli*, mémoire de master, université de Jijel, 2018.
- [21] - Djaroum Aziza et al, *photo-dégradation catalytique d'un produit pharmaceutique*, mémoire de master, université de Mostaganem, 2020.

## Références bibliographiques

---

[22] –Belamri Ines et Hioul Sara, *synthèse de molécules pharmaceutique par catalyse hétérogène en présence de la montmorillonite traitée*, mémoire de master, université de Jijel, 2019.

[23] –Meroufel Bahia, *adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : kaolin, racines de calotropisprocera et noyaux de datte*, thèse de doctorat, université de Lorraine, 2015.

[24]- Anzan Koffi Abinan Arsene, *caractérisation physico-chimique de quelques matériaux argileux de Cote D'Ivoire*, mémoire de master, université de Nangui Abrogoua, 2017.

## **Chapitre III**

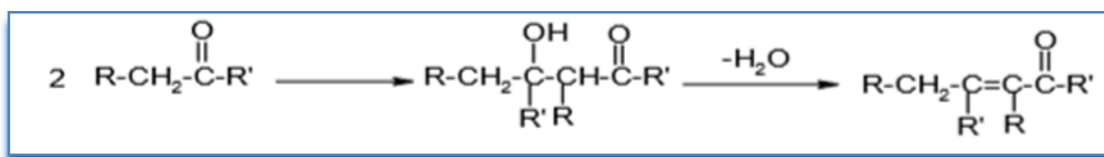
### **La condensation aldolique**

## I. Introduction

Une réaction de condensation est une réaction chimique au cours de laquelle deux molécules, ou deux parties d'une même molécule, réagissent ensemble pour former une molécule généralement plus grosse avec élimination d'une molécule de structure plus petite telles que l'eau, le méthanol, l'acide acétique.... [1].

## II. Mécanisme générale

La condensation aldolique est une autocondensation acido ou baso catalysée d'un aldéhyde ou d'une cétone disposant d'un hydrogène sur le carbone  $\alpha$  (aldéhyde ou cétone énolisables), le produit de la réaction subit d'autres transformations, en particulier une déshydratation selon les conditions thermodynamiques (souvent associées à un chauffage avec des cétones ou spontanément avec des aldéhydes), lorsqu'il reste un atome d'hydrogène en position  $\alpha$  on obtiendra alors un produit carbonylé  $\alpha, \beta$ -insaturé (**schéma1**) [2].



R, R'=H ou alkyle ou aryle

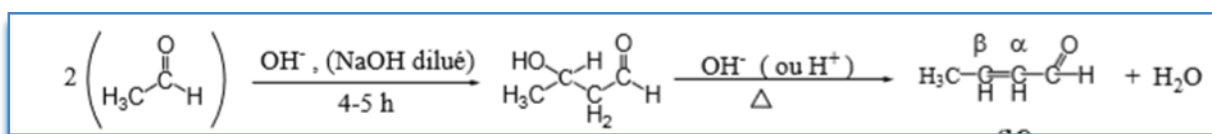
**Schéma 1 : Réaction de la condensation aldolique** [2].

Cette réaction peut également avoir lieu entre des composés carbonylés différents.

## III. Les différents types de la condensation aldolique

### III.1. Auto condensation

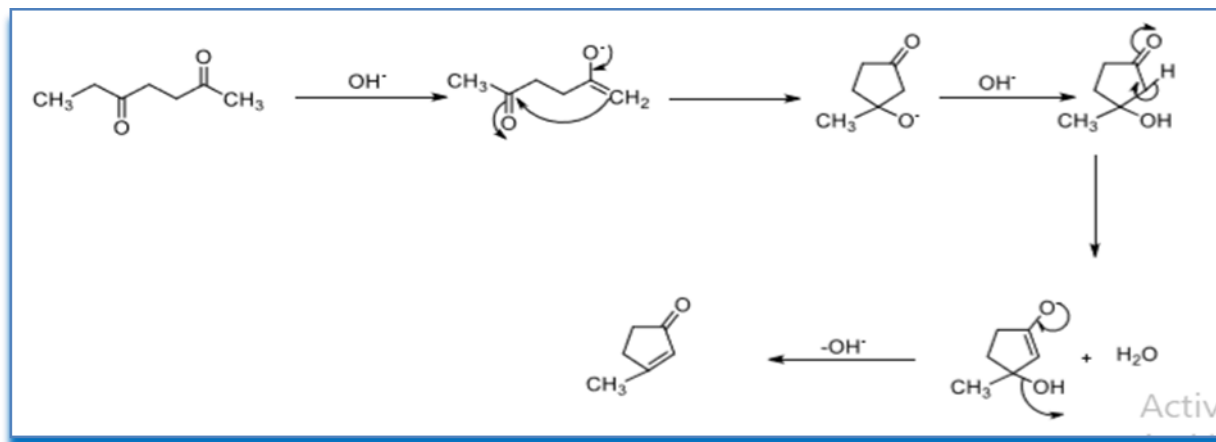
L'auto condensation est une réaction déroulant entre deux molécules identiques, deux aldéhydes ou deux cétones. La réaction de l'acétaldéhyde dans un milieu basique donne le 3-hydroxy butanal qui se déshydrate en croton aldéhyde butène-2- al [2].



**Schéma 2: Réaction d'auto condensation** [2]

### III.2. Condensation aldolique intramoléculaire

Cette réaction est efficace en présence d'une molécule qui a deux fonctions cétones (diones) comme exemple : La préparation du 3-méthyle cyclopenten-2-one à partir d'hexa-2,5 dione (schéma 3) [3].



**Schéma 3** : Réaction de la condensation aldolique intramoléculaire [3]

### III.3. Condensation aldolique croisée

C'est une condensation aldolique dont les réactifs de départ sont deux aldéhydes (ou cétones) de structure différente dans le processus [3].

L'utilisation de l'aldolisation croisée dans des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium souffre de problèmes d'autocondensation (les deux réactifs possèdent des hydrogènes  $\alpha$ ), et donc de la possibilité de formation de plusieurs composés.

Le but d'une condensation aldolique croisée est de préparer un composé carbonylé  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturée homogène, les condensations aldolique croisées peuvent donner jusqu'à quatre produits isomères de constitution (à partir de deux aldéhydes ou d'un aldéhyde ou cétone symétrique) [1].

### III.4. Condensation aldolique mixte

La réaction mettant en jeu entre deux composés carbonylés différents est dite condensation aldolique mixte et les composés carbonylés  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturés obtenus ont généralement la stéréochimie la plus stable. Ces types d'aldolisation doivent se faire dans des conditions soigneusement contrôlées [2].

### III.5. Réaction de Claisen-Schmidt :

Ces réactions sont nommées d'après Rainer Ludwig Claisen et JG Schmidt [7]. La condensation de Claisen-Schmidt est probablement la plus simple et la plus couramment utilisée des méthodes de synthèse des chalcones. Il s'agit d'une réaction d'aldolisation-crotonisation, entre une acétophénone et un benzaldéhyde, qui peut être catalysée par une base ou un acide [8].

#### III.5.1. Mécanisme baso-catalysé

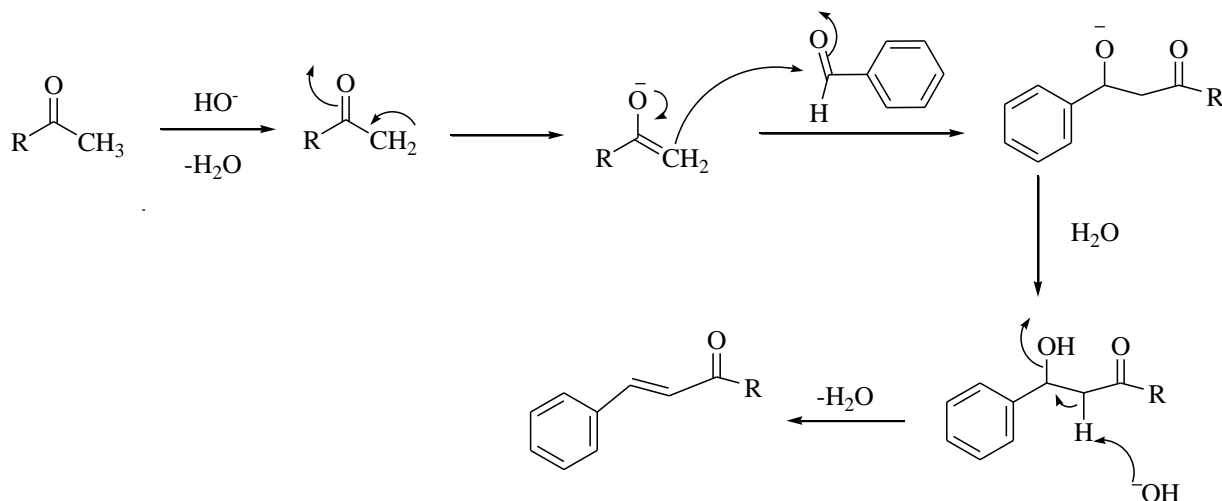


Schéma 4: Réaction de Claisen-Schmidt baso-catalysée [11]

#### III.5.2. Mécanisme acido-catalysé

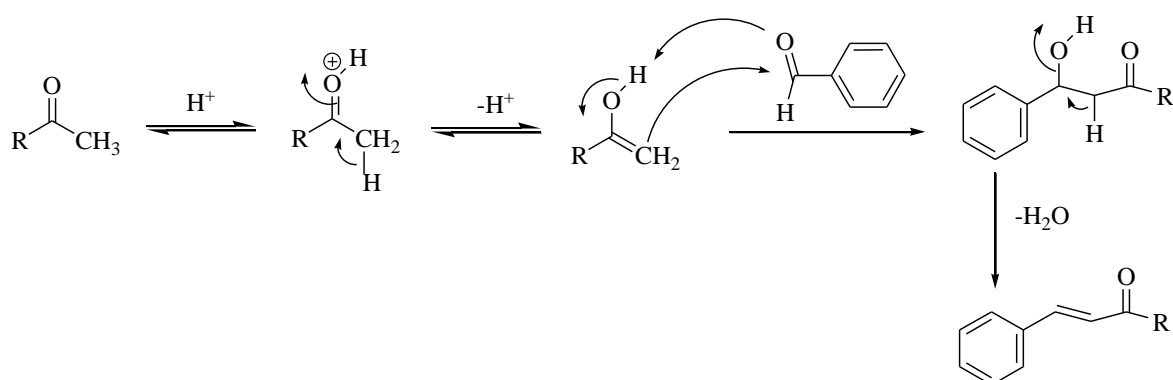
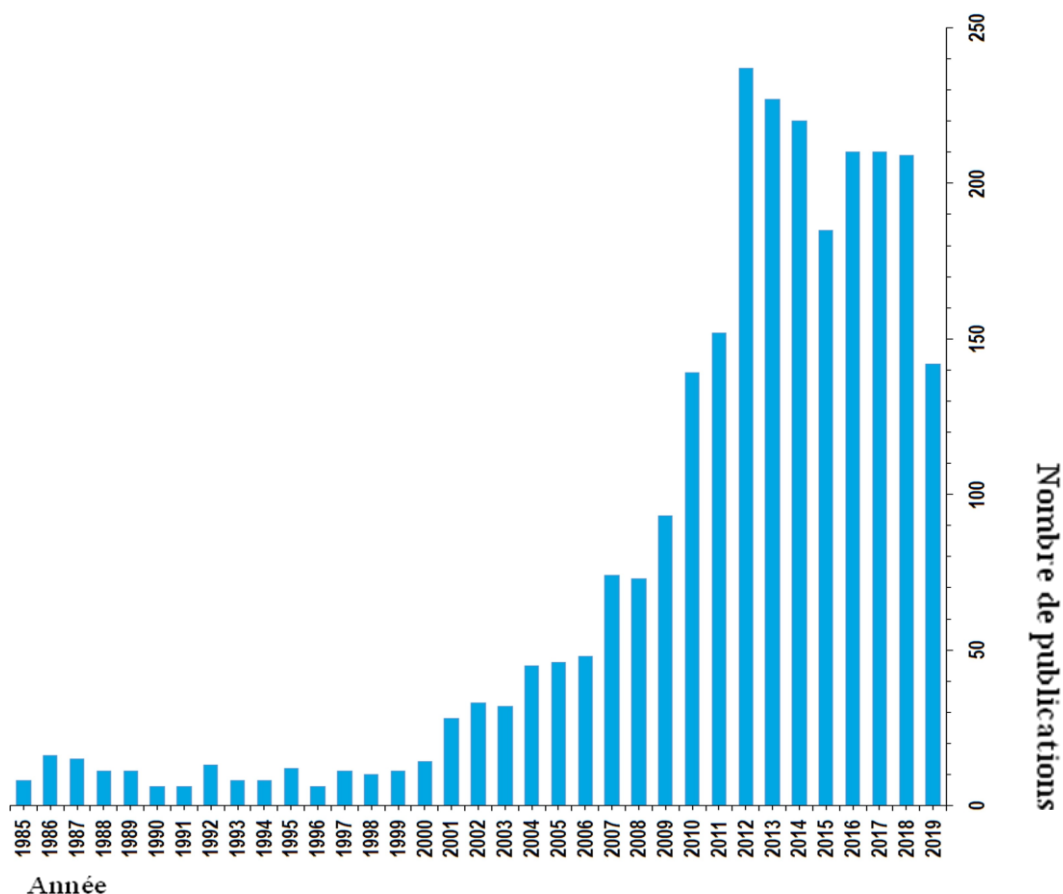


Schéma 5 : Réaction de Claisen-Schmidt acido-catalysée [11]

Au cours des dernières années, un grand nombre d'articles de recherche ont été publiés sur la réaction de Claisen-Schmidt, en particulier après 2010 (Figure 1). Les publications les plus élevées ont été en 2012 avec une moyenne de plus de 200 articles au cours de la période 2012-2018.



**Figure 1** : Publications scientifiques sur la réaction de Claisen-Schmidt depuis 1985 [11]

La réaction de Claisen-Schmidt a été réalisée en utilisant plusieurs catalyseurs, sous irradiation micro-onde et sous ultrasons (tableau 1)

**Tableau 1**: quelques catalyseurs utilisés dans la réaction de Claisen-Schmidt

Les catalyseurs	Temps (h)	Rendement %
Zéolite [10]	3	46
Hydroxyapatite [10]	1 h (MO)	80
NaNO <sub>3</sub> / hydroxyapatite [10]	12	98
NaOH [7]	4	87
KOH [7]	2	60
Acide borique [12]	90 mn (MO)	66-76

MO : sous irradiation micro-onde

## IV. Les chalcones

### IV.1. Définition

Les chalcones ou 1,3-diarylpropénone sont des composés organiques d'origine naturelle appartenant à la famille des flavonoïdes. Ce sont des composés carbonylés  $\alpha$ ,  $\beta$ -éthyléniques dont les propriétés biologiques ont été largement décrites dans la littérature [4]. Au plan chimique, ce sont des benzylidène acétophénone. Elles sont composées d'une chaîne ouverte de flavonoïdes dans laquelle les deux cycles aromatiques sont reliés par un chainon tricarboné cétonique  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturé (Figure 1). La présence d'une double liaison conjuguée confère aux chalcones une couleur jaune. En conséquence, les dihydrochalcones sont généralement incolores. La configuration de la double liaison est généralement E dans les chalcones naturelles. Ces composés sont rarement substitués sur le cycle B.

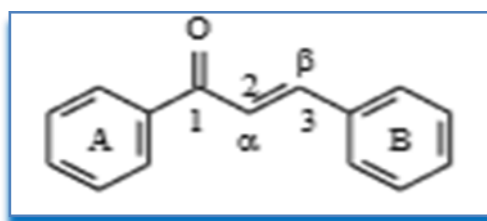


Figure 2 : 1,3-diphénylprop-2-én-1-one ou benzylidène acétophénone [5]

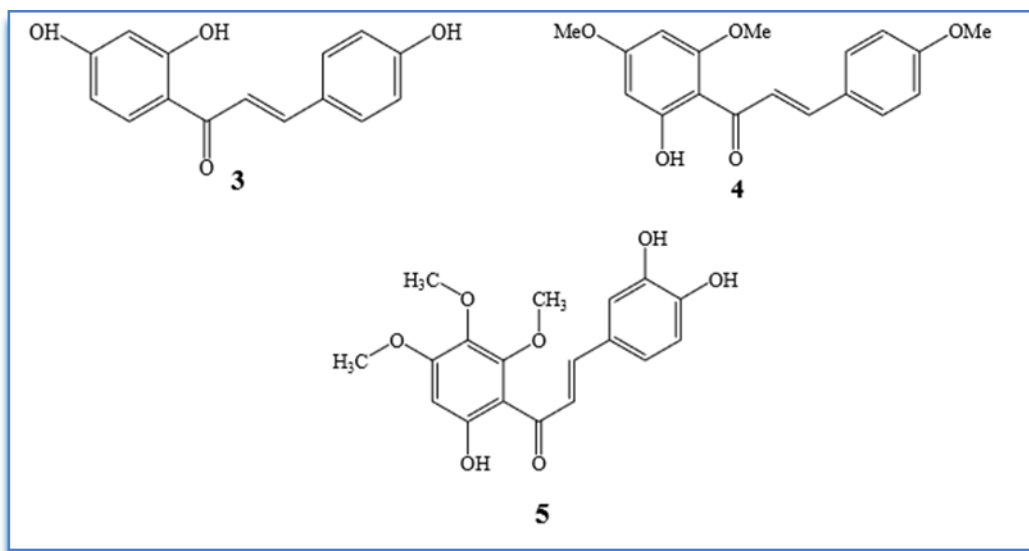
### IV.3. Intérêt des chalcones

La présence de la double liaison et du groupe carbonyle dans les chalcones leur confère plusieurs activités biologiques. Parmi lesquelles on peut citer ; les activités antibiotiques, antifongique, anti-inflammatoire. Des effets sur le système nerveux central et sur le système cardiovasculaire ont été montrés [1].

- **Activités anticancéreuses**

Les dérivés du chalcone sont utilisés pour lutter contre les différents types de cancers. En effet, ils sont capables d'empêcher la prolifération des cellules tumorales et d'inhiber l'activité des interleukines-5 (qui stimulent les globules blanches). Ils se révèlent particulièrement efficaces contre les cancers des ovaires, de l'utérus et du sein [9]. L'Isoliquiritigenin **3**, le Flavokawain **4** et l'hamilcone **5**, sont des exemples de composés anticancéreux.[10]

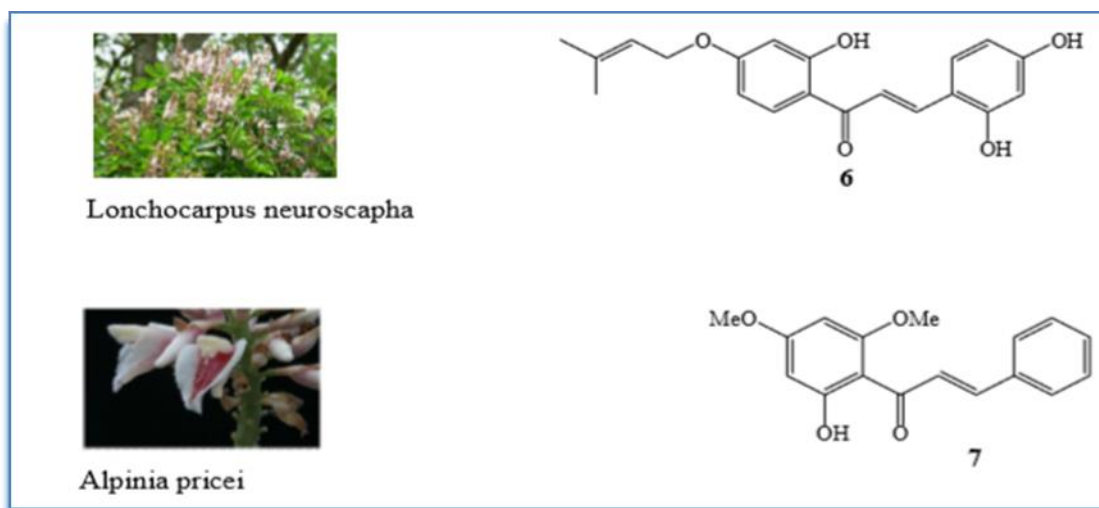




**Figure 3** : Chalcones à activité anticancéreuse [10].

- **Activité anti-inflammatoire**

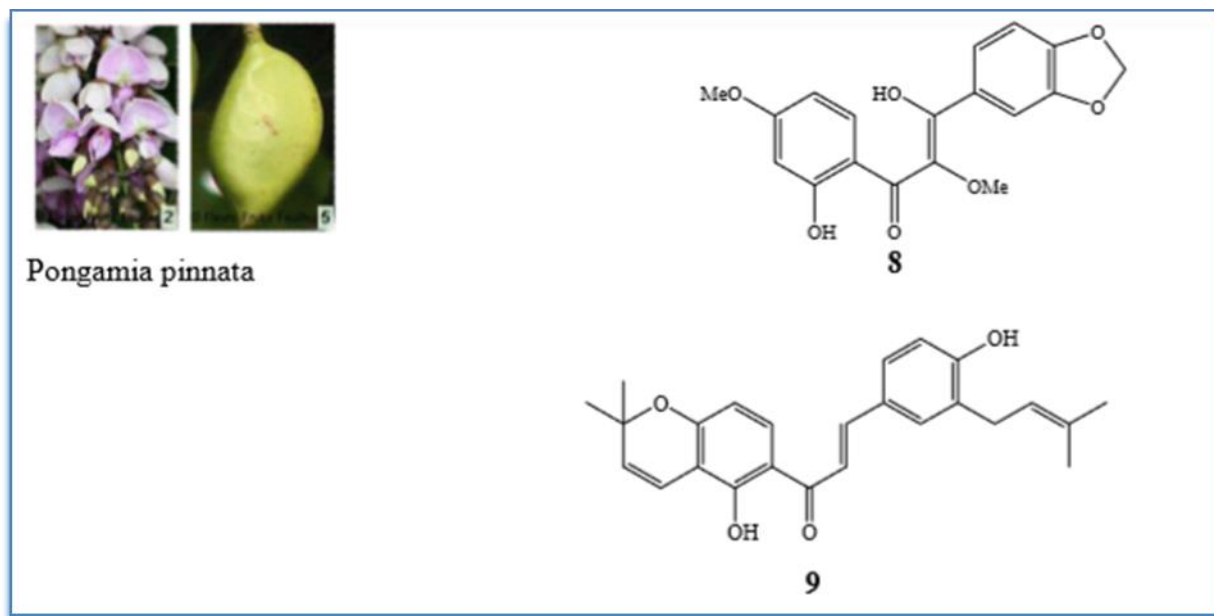
La 4-Hydroxycorodoine **6** qui est rapporté à se produire dans *Lonchocarpus neuroscapha* possède un effet anti-inflammatoire qui réduit l'activation du facteur nucléaire KB (nF-kb) et active les voies de la protéine-1 (AP-1). Le Flavokawain **7** est un puissant anti-inflammatoire qui a été isolé à partir d'*Alpinia pricei* [10].



**Figure 4** : Chalcones à activité anti-inflammatoire [10]

- **Activité antioxydante**

Beaucoup de chalcones ont été isolés à partir de sources naturelles avec une activité antioxydant importante. La Karanjapin **8** et paratocarpin **9**, ont été isolée à partir des écorces de racines de *Pongamia pinnata* [10].

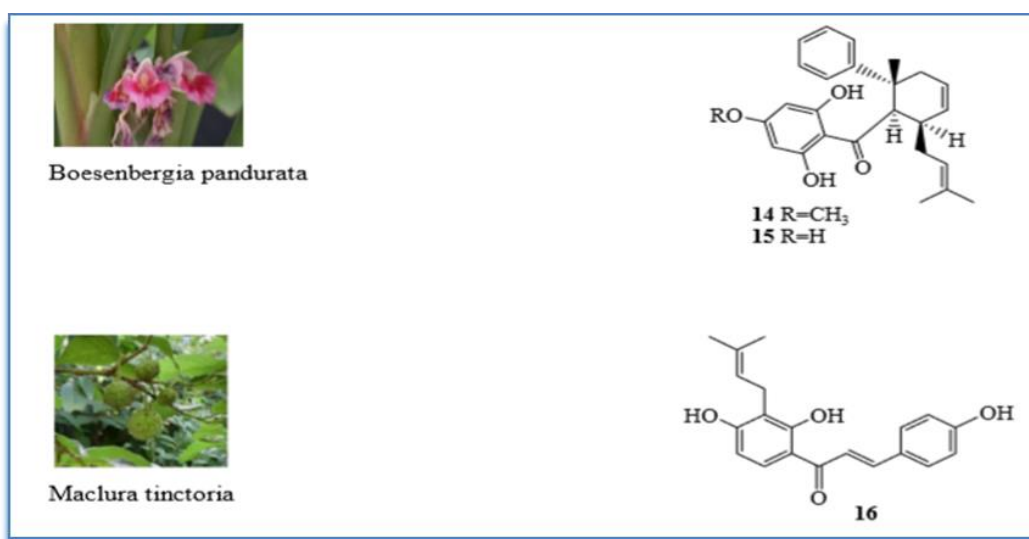


**Figure 5 :** Chalcones à activité antioxydants [10]

- **Activité antimicrobienne**

Salem et Coll. ont isolé les chalcones **10** et **11** de *Psoralea poldeniensis*, ainsi les dihydrochalcones **12** et **13** ont été isolés à partir de *Boronia bipinnata* possédant une activité antipaludique. Les chalcones Panduratin **14** et hydroxypanduratin **15** ont été isolés à partir de *Boesenbergia pandurata*. Ces composés possèdent une activité anti-VIH.

Isobavachalcone **16** isolé de *Maclura tinctoria* par El Sohly et coll. a été identifié avec des activités antifongiques opportunistes liées au *Candida albicans* pathogène et *Cryptococcus neoformans* [10]



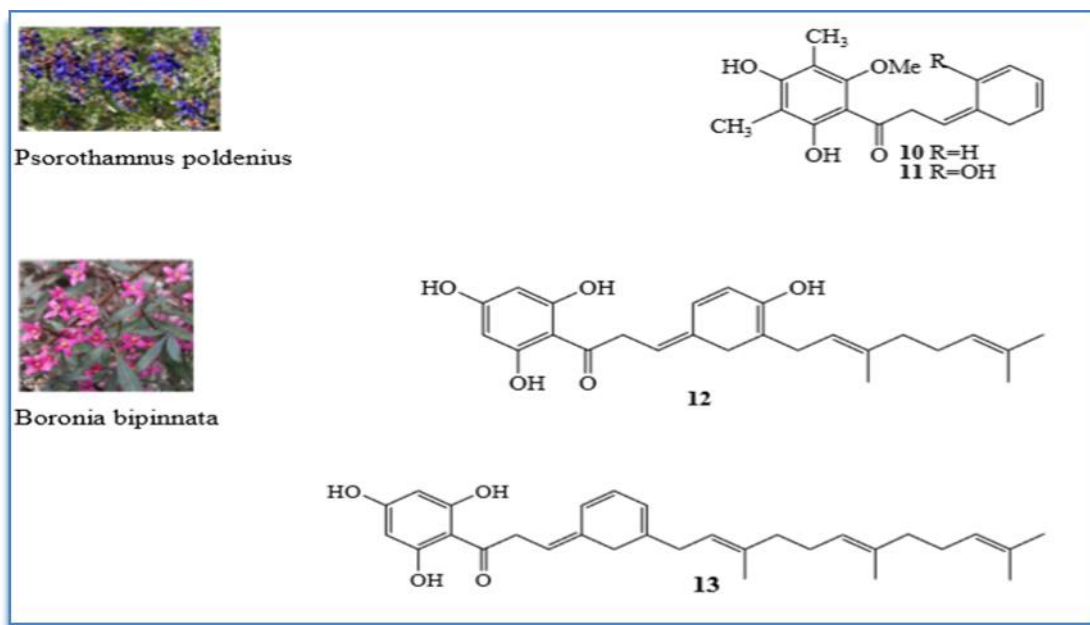


Figure 6: Chalcones à activité antimicrobienne [10].

### Références Bibliographiques

- [1] - Siouani Randa et al, *synthèse de cétones  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturées et de dérivés hydrazone et pyrazoline et évaluation de leur activité antioxydante*, mémoire de master, Université d'Oum EL Bouaghi, 2018.
- [2] - Sid Assia, *Synthèse, Structure de quelques dérivés Pyrazoliniques et Etude de leur Activité Biologique*, Thèse de Doctorat, Université d'Oum El Bouaghi, 2012, 113p.
- [3] - Djemmal Nadia, *synthèse et caractérisation d'une série de cétones  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturées issues de la condensation de 1 et 2- acetonaphtone et des dérivés de benzaldéhyde. Essai de cyclisation*, mémoire de master, université d'Oum El Bouaghi, 2013.
- [4] - Aboudramane Kone, *Récentes avancées dans la synthèse de topopyrones et de calothrixines synthèse et évaluation biologique de molécules de type benzimidazolylchalcone*, Thèse de doctorat, Université de Nantes et Université Félix Houphouët-Boignycomue Université Bretagne Loire, 2018.
- [5] - Kre Abro Jonas, *Synthèse et caractérisation spectroscopique de dérivés du benzimidazo-thiazolone à vecteur arylydène*, thèse de doctorat, Université de Félix Houphouët –Bouagni, 2017.
- [6] - Dridi Delel, *Synthèse de dérivés coumariniques d'intérêts biologiques et antioxydants*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine et de l'Université de Carthage, 2015.
- [7] - Ziani Nouara, *Synthèse des hétérocycles par la réaction 1,-dipolaire*, Thèse de doctorat, Université de Batna, 2016.
- [8] - Benjamin Rioux, *Synthèse et vectorisation de biomolécules de type chalcones en vue d'une application anticancéreuse*. Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2016.
- [9] - Riadi Yassine *catalyse en synthèse organique : valorisation d'un biocatalyseur original et synthèse pallado-catalysée de nouveaux dérivés pyridopyrimidiniques*, thèse de doctorat, institut de chimie organique et analytique, 2013.
- [10] - Hachemane Nacima et Mezani Cylia, *Synthèse des composés 4,6-diaryl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)ones*, Mémoire de Master, Université de Tizi-Ouzou, 2018.
- [11] - Ganapati D. Yadav, Dipti P. Wagh, Claisen-Schmidt Condensation using Green Catalytic Processes: A Critical Review, *Chemistry Select* 2020, 5, 9059 –9085
- [12] Derdour Aicha, *Synthèse sous activation micro-onde des dérivés 5-arylidène Rhodanine, catalysée par l'acide borique et boronique*, thèse de Doctorat, université d'Oran, 2012.

# **Chapitre IV**

## **Partie expérimentale**

### **Résultats & discussion**

## I. Introduction

Au cours de ces dernières années les chalcones constituent un champ de recherche très vaste, en raison de leurs propriétés variées. La synthèse organique des chalcones présente un défi pour les organiciens, qui ont mis en évidence de nombreuses méthodes d'accès aux chalcones, telle que la réaction de Claisen-Schmidt qui constitue une méthode plus simple et plus facile à manipuler.

Dans le présent mémoire, nous nous sommes intéressées à la réaction de Claisen-Schmidt. Cette réaction a été réalisée avec des catalyseurs toxiques ce qui est loin des concepts de la chimie verte, c'est pourquoi il y a eu nécessité de développer des protocoles originaux, pour une préparation efficace et rapide tout en respectant l'environnement qui constitue un défi majeur en synthèse organique.

Le but de notre travail est de trouver une nouvelle méthode, moins couteuse, plus efficace tout en respectant l'environnement pour la préparation du chalcone ou « **1,3-diphénylpropénone** ».

Notre choix s'est porté sur l'utilisation de la Montmorillonite échangée comme catalyseur, et cela en jouant sur plusieurs paramètres :

- Effet de la nature des cations échangé sur la réaction ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ).
- Effet de la quantité et la nature du catalyseur.
- Effet du solvant.
- Effet de température.
- Effet de régénération du catalyseur.
- Effet de l'ordre d'introduction des réactifs.

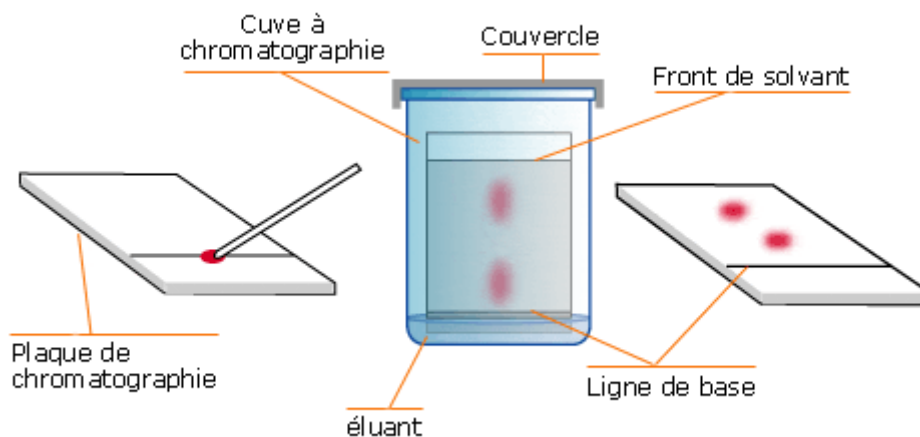
## II. Technique de caractérisation

### II.1. La technique de caractérisation CCM

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique analytique rapide, simple et peu couteuse. La phase stationnaire est constituée d'une couche mince et uniforme de 0.25mm d'épaisseur, d'une substance séchée et finement pulvérisée, appliquée sur un support approprié ; dans notre cas, nous avons utilisé des plaques de gel de silice prêtent à l'emploi à support en aluminium. La phase mobile ou éluant est généralement un mélange binaire ou tertiaire de solvant migre à la surface de la plaque par la capillarité [1].

Les étapes de la chromatographie sur couche mince (CCM) sont :

- Une petite quantité du mélange est déposée sur le support.
- Le support est ensuite placé au contact de l'éluant.
- L'éluant migre de bas en haut, par capillarité, le long du support.
- L'éluant entraîne ainsi les constituants vers le haut du support. C'est le phénomène d'éluion.
- Chaque constituant migre d'un certain haut, caractéristique de la substance. C'est la migration différentielle.
- Il suffit alors de comparer la migration de ces constituants des espèces chimiques de référence ou témoins. C'est l'analyse comparative.



**Figure 1 : chromatographie : montage et vocabulaire.**

La CCM n'est pas suffisante pour identifier un produit ; mais elle permet de vérifier la pureté des composés synthétisés. Elle permet aussi de déterminer le temps nécessaire pour atteindre la fin d'une réaction chimique. [1]

### II.1.1. Choix de l'éluant

Le choix de l'éluant est le point crucial pour réussir une bonne séparation en CCM. Il dépend de la polarité des constituantes que l'on a à séparer. Lors de la mise au point, on essaie couramment divers éluant, pures ou en mélange.

### II.1.2. Le rapport frontal

Chaque composé est défini par son rapport frontal ( $R_f$ ) qui caractérise son facteur de rétention dans des conditions données (type de plaque, éluant .... etc.)

Le  $R_f$  correspond au ratio de la distance parcourue par le soluté (h) par la distance parcourue par le front de solvant (H) :

$$R_f = h/H$$

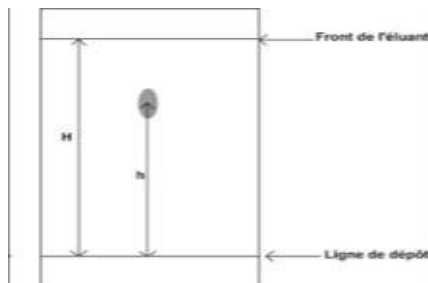


Figure 2 : le rapport frontal à partir d'une CCM.

### III. Protocole opératoire

#### III.1. Préparation de la 1,3-diphénylpropénone (chalcone)

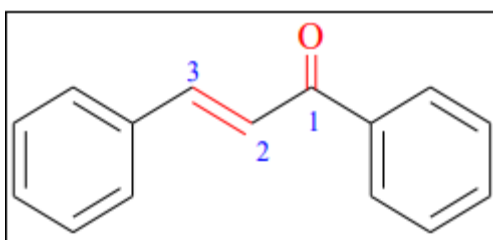


Figure 3 : 1,3-diphénylpropénone (Chalcone)

Dans un ballon, équipé d'un agitateur magnétique, on introduit un mélange de 0.53g (0.005mol) du benzaldéhyde, 0.6g (0.005mol) de l'acétophénone, 0.2 g de catalyseur et 5 ml d'eau distillé. Le mélange a été laissé sous agitation magnétique à température ambiante. L'avancement de la réaction a été contrôlé par la CCM.

A la fin de la réaction, le mélange a été filtré puis lavé par avec dichlorométhane. Ensuite, à l'aide de la rota-vapeur l'eau distillée a été éliminée. Le produit obtenu a été recristallisé avec l'éthanol puis séché.

Le produit obtenu a été identifié par la détermination de son point de fusion à l'aide d'un banc kofler [2].



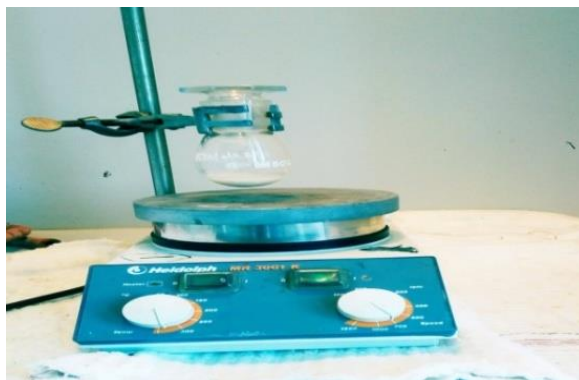
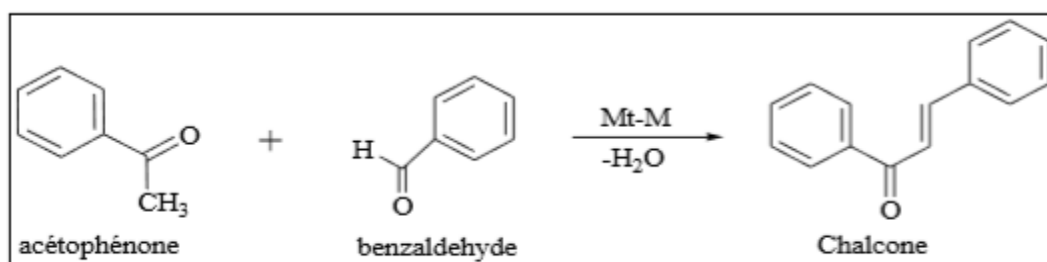


Figure 4 : montage de réaction

### III.1.1. Résultats et discussion

Le 1,3-diphénylpropénone « chalcone » a été préparé selon la synthèse de Claisen Schmidt en faisant réagir le benzaldéhyde et l'acétophénone en présence de la montmorillonite échangée selon le schéma réactionnel suivant :



Mt : montmorillonite ; M :  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$

Figure 5 : Schéma réactionnel de la préparation du Chalcone

#### ✚ Caractérisation du produit obtenu

Le produit obtenu est sous forme d'une poudre beige

$R_f=0.57$  (acétate d'éthyle : cyclohexane 5/5)

$P_f=60^\circ\text{C}$ .

#### III.1.1.1. Etude de l'Effet de quelques paramètres

Nous avons cherché, à définir les meilleurs paramètres pour cette réaction (Cation échangé, la quantité du catalyseur, l'effet du solvant, l'introduction des réactifs, la température), ce qui permet de définir les conditions qui nous donnent le produit recherché avec le meilleur rendement.

### a) Effet du cation échangé

Nous avons étudié en premier temps l'effet du cation échangé tel que :  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

Les valeurs du rendement, pour différents cations sont présentées dans le **tableau 1** :

**Tableau 1** : Rendements pour différents catalyseurs

Catalyseur	Temps	Rendement
Argile- $\text{Co}^{2+}$	2 h 30 min	18 %
Argile - $\text{Fe}^{3+}$	7 h	22%
Argile - $\text{Ce}^{3+}$	12 h	24%

Les résultats obtenus montrent que le produit a été obtenu avec de faibles rendements (18-24%). Le rendement le plus élevé a été obtenu avec l'argile- $\text{Ce}^{3+}$  mais avec une longue durée (12 heures), l'argile  $\text{Fe}^{3+}$  a donné un rendement de 22% après 7 heures et l'argile- $\text{Co}^{2+}$  a donné un rendement de 18% dans un temps très court (2h 30mn)

Ces résultats sont d'abord liés à la capacité d'échange cationique élevée avec le  $\text{Fe}^{3+}$ (108,1meq/100g), le  $\text{Co}^{2+}$ (111,6 meq/100g) [3], mais d'un autre point de vue on peut lier les résultats à l'électronégativité du cation, sachant que le  $\text{Co}^{2+}$  et le  $\text{Fe}^{3+}$  sont plus électronégatifs que le  $\text{Ce}^{3+}$ . Nous supposons que cette propriété influe directement sur l'acidité des cations métalliques. Plus l'électronégativité augmente, plus l'acidité augmente et plus le rendement est élevé.

### b) Effet de la quantité du catalyseur

#### ❖ Pour le catalyseur Argile- $\text{Co}^{2+}$ :

**Tableau 2** : Rendement pour différentes quantités de l'argile- $\text{Co}^{2+}$

	Quantité (g)	Temps	Rendement (%)
$\text{Co}^{2+}$	0.2	2 h 30 min	18
	0.3	1 h 30 min	20
	0.4	1 h	54

❖ Pour le catalyseur Argile-Fe<sup>3+</sup>**Tableau 3** : Rendement pour différentes quantités de catalyseur Argile-Fe<sup>3+</sup>

	Quantité (g)	Temps	Rendement (%)
Fe <sup>3+</sup>	0.2	7 h	22
	0.3	3 h	35
	0.4	2 h 40 min	83

❖ Pour le catalyseur Argile-Ce<sup>3+</sup>**Tableau 4** : Rendement pour différentes quantités de catalyseur Argile-Ce<sup>3+</sup>

	quantité(g)	Temps	Rendement(%)
Ce <sup>3+</sup>	0.2	12 h	24
	0.3	9 h	34
	0.4	6 h	60
	0.6	5 h	80

- A partir des tableaux précédents nous remarquons que les rendements de la réaction augmentent avec l'augmentation de la masse du catalyseur. Cette amélioration dans les valeurs peut être expliquée par le fait que l'augmentation de la masse du catalyseur conduit à l'augmentation de nombre des sites catalytique donc le catalyseur qui sera plus efficace et par conséquent le rendement augmente et la durée de la réaction diminue : la quantité du catalyseur influe sur la cinétique de réaction.
- Notons que le meilleur rendement a été obtenu avec l'argile-Fe<sup>3+</sup> (83%)

**c) Effet du solvant**

Pour étudier l'effet du solvant sur la réaction de Claisen Schmidt, nous avons choisi trois solvants à savoir : l'eau distillée, l'acétonitrile et le tétrahydrofurane (THF).

❖ Pour le catalyseur Argile-Fe<sup>3+</sup>

Tableau 5 : Rendement pour différents types de solvants

Solvant	Quantité (g)	Temps	Rendement(%)
CH <sub>3</sub> CN	0.3	15 h	R <sup>ion</sup> non terminé
THF	0.3	15 h	R <sup>ion</sup> non terminé
Eau Distillé	0.3	3 h	35

❖ Pour le catalyseur Argile-Ce<sup>3+</sup>

Tableau 6 : Rendement pour différents types de solvants

Solvant	Quantité (g)	Temps	Rendement(%)
CH <sub>3</sub> CN	0.3	20 h 30 min	R <sup>ion</sup> non terminé
THF	0.3	20 h 30 min	R <sup>ion</sup> non terminé
Eau Distillé	0.3	9 h	34

- L'étude de l'effet du solvant sur la vitesse de la réaction de Claisen Schmidt montre que le meilleur rendement a été obtenu en utilisant l'eau distillée comme solvant pour les deux catalyseurs, cela justifiée par la solubilité satisfaisante des réactifs dans l'eau.

## d) Effet de Température

Dans le but de voir l'effet de la température sur la réaction, nous avons refait le même protocole opératoire précédant avec le chauffage à reflux (à 100 C° et avec 0.4 g du catalyseur).

Tableau 7 : rendement obtenus à 100°C

Catalyseur	Temps (h)	Rendement (%)
Argile-Ce <sup>3+</sup>	1	65
Argile-Co <sup>2+</sup>	1	85

La température de la réaction peut influencer non seulement sur le rendement mais aussi sur le temps de la réaction. C'est ce que montrent les résultats représentés dans le tableau 7 précédant.

Ces résultats montrent que les catalyseurs hétérogènes proposés (argile-Fe<sup>3+</sup>, argile-Co<sup>2+</sup> et l'argile-Ce<sup>3+</sup>) sont aussi efficaces, si ce n'est meilleurs, que les catalyseurs homogènes (NaOH, KOH, Acide borique ...) (voir le tableau I page 34), compte tenu leurs autres avantages (facile à récupérer dans le milieu réactionnel et à régénérer, il peut également être utilisé en petites quantités, peu coûteux et respectueux de l'environnement).

#### e) Effet de régénération du catalyseur

Une tentative de voir l'efficacité du catalyseur après deux utilisations a été réalisée dans cette partie. L'Argile-Co<sup>2+</sup> et l'argile-Ce<sup>3+</sup> ont été récupérés par une simple filtration puis lavées deux fois avec le dichlorométhane. Ces argiles ont été réutilisées pour deux autres cycles catalytiques.

Les valeurs du rendement pour chaque régénération des catalyseurs sont présentées dans les tableaux suivants (nous avons utilisé 0.4g du catalyseur) :

#### ❖ Pour le catalyseur Argile-Ce<sup>3+</sup>

**Tableau 8** : rendement pour chaque régénération du catalyseur

	Temps (h)	Rendement (%)
Non régénérée	6	60
Régénérée (1 fois)	10	18
Régénérée (2 fois)	21	R <sup>ion</sup> non terminé

#### ❖ Pour le catalyseur Argile-Co<sup>2+</sup>

**Tableau 9** : rendement pour chaque régénération du catalyseur

	Temps (h)	Rendement (%)
Non régénérée	1	54
Régénérée (1 fois)	6	30
Régénérée (2 fois)	9	8

Pour les deux catalyseurs on remarque l'abaissement du rendement lors de leurs deuxièmes et troisièmes utilisations. Cela s'explique par la diminution de l'activité du catalyseur avec le temps.

#### f) Effet de l'introduction des réactifs

En catalyse hétérogène, l'une des étapes importante et limitante de la réaction étant l'adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur, nous avons alors tenté de voir l'effet de l'ordre d'introduction des réactifs dans le milieu réactionnel.

Alors, nous avons procédé de deux manières différentes pour le catalyseur (argile-Ce<sup>3+</sup>)

**1<sup>er</sup> procédé :** mettre sous agitation magnétique pendant 30 minutes du benzaldéhyde (0.53 g) et le catalyseur (0.4 g) dans 5 ml de solvant, après ce temps on y ajoute l'acétophénone (0.6 g).

**2<sup>ème</sup> procédé :** mettre sous l'agitation magnétique pendant 30 minutes l'acétophénone (0.6 g) et le catalyseur (0.4 g) dans 5 ml de solvant. Après ce temps on y ajoute de benzaldéhyde (0.53g). Les valeurs du rendement pour chaque procédé sont présentées dans le tableau 10.

**Tableau 10 :** rendement d'introduction des réactifs (pour le catalyseur argile-Ce<sup>3+</sup>)

	Temps (h)	Rdt (%)
<b>1<sup>er</sup> procédé</b>	8	44
<b>2<sup>ème</sup> procédé</b>	1	30*
<b>Les 2 réactifs introduits en même temps</b>	6	60

\* : il ya eu perte de produit lors de l'évaporation du solvant

Les résultats obtenus (tableau 10) montrent l'importance de l'ordre d'introduction des réactifs: La vitesse de la réaction obtenue avec le 2<sup>ème</sup> procédé (1 heure) est la meilleure par rapport au 1<sup>er</sup> procédé (8 heures) et à celui où tous les réactifs sont introduits en même temps (6 heures).

Ces résultats sont en relation avec l'adsorption des molécules sur la surface du catalyseur, quand on introduit les réactifs en même temps, il peut y avoir une compétition

de leur adsorption sur le catalyseur ce qui peut changer leur nature et donc diminuer leur réactivité les unes envers les autres.

#### **IV-Conclusion**

Dans le but d'effectuer la condensation de Claisen Schmidt par une méthode plus efficace, des séries de réaction en présence de la montmorillonite échangée comme catalyseur ont été réalisées sous des conditions réactionnelles différentes. Ce travail montre que :

- L'acidité d'argile présente une influence sur le rendement de la réaction.
- L'augmentation du rendement de la réaction avec diminution du temps en fonction de l'augmentation de la masse catalytique.
- L'utilisation de l'eau distillée comme solvant donne les meilleurs rendements et cela montré l'influence de la nature du solvant sur la réaction de claisen Schmidt.
- La réutilisation du catalyseur plusieurs fois entraine une diminution de ses propriétés avec le temps et donne des faibles rendements.
- La température influe directement sur le temps et le rendement de la réaction.
- L'ordre d'introduction de réactifs dans le milieu réactionnel semble jouer un rôle important dans l'amélioration de la vitesse de réaction.

### Références bibliographiques

[1] - Hachemane Nacima et Mezani Cylia, synthèse des composés 4,6-diarly-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)ones, mémoire de master, université de Tizi-Ouzou, 2018.

[2] - Riadi Yassine, *catalyse en synthèse organique : valorisation d'un biocatalyseur original et synthèse pallado-catalysée de nouveaux dérivés pyridopyrimidiniques*, thèse de doctorat, institut de chimie organique et analytique, 2013.

[3] Belferdi Fatiha, Bouremmad Farida, Shawuti Shalima, and Gulgun Mehmet Ali. Effect of the Exchanged Cation in an Algerian Montmorillonite Used as a Heterogeneous Catalyst for Biginelli Reaction, *Acta Chim. Slov.* 2021, 68, **doi:** 10.17344/acsi.2020.6300



## **Conclusion générale et perspective**

### Conclusion générale

**Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie organique à l'université de Jijel. Il porte essentiellement sur la mise au point et le développement d'une nouvelle méthode de synthèse des produits organiques à usage pharmaceutique à savoir les chalcones.**

Afin de respecter les principes de la chimie verte ; nous avons valorisé une argile de type montmorillonite venant du gisement de Maghnia, pour la catalyse de la réaction de la Claisen Schmidt.

L'objectif essentiel de notre travail est de tester l'effet du cation échangé dans la montmorillonite sur la réaction de Claisen Schmidt d'une part et d'optimiser les conditions opératoires pour un meilleur rendement.

Le travail présenté dans ce manuscrit regroupe deux parties distinctes :  
Dans la première partie de ce mémoire nous avons mis au point une étude bibliographique qui présente des généralités sur la catalyse, les argiles, et la réaction de condensation aldolique suivie d'une étude expérimentale dans laquelle un mode opératoire a été suivi et qui concerne :

- ❖ L'étude de l'effet des cations échangés dans la montmorillonite sur la réaction de Claisen Schmidt.
- ❖ L'étude de l'influence de quelques paramètres sur le rendement et la vitesse de la réaction.

Les principaux résultats obtenus révèlent que :

- Pour les cations utilisés on peut noter que deux paramètres relatifs à l'argile sont importants pour la cinétique et le rendement de la réaction, ces paramètres sont la capacité d'échange cationique et l'électronégativité du cation.
- Un très bon rendement et une cinétique plus rapide de la réaction ont été obtenus en utilisant l'eau distillé comme solvant.
- L'ordre d'introduction des réactifs dans le milieu réactionnel semble jouer un rôle important dans l'amélioration de la vitesse, ceci a été relié à l'adsorption des réactifs qui est une étape limitante et déterminante dans la catalyse hétérogène.

## Conclusion générale et perspective

---

- Le rendement a été nettement amélioré (85% pour le catalyseur Argile-Co<sup>2+</sup>), lorsque les paramètres de la réaction tels que la quantité du catalyseur, l'effet du solvant, la température ont été optimisés.
- L'utilisation d'argile dans plusieurs cycles de réaction provoque la diminution du rendement de la réaction avec le temps.

En fin, on peut dire que les résultats obtenus montrent que nos catalyseurs hétérogènes proposés (argile-Fe<sup>3+</sup>, argile-Co<sup>2+</sup> et l'argile-Ce<sup>3+</sup>) sont aussi efficaces, si ce n'est meilleurs, que les catalyseurs homogènes, compte tenu leurs autres avantages (facile à récupérer dans le milieu réactionnel et à régénérer, il peut également être utilisé en petites quantités, peu coûteux, disponible et respectueux de l'environnement).

### Perspective

Vu la grande importance des produits obtenus de la condensation aldolique ce travail, peut être approfondi en variant :

- Les produits de départ.
- Les cations échangés.
- Les conditions opératoires : travailler avec les micro-ondes, les ultrasons et sans solvant.
- Appliquer la montmorillonite échangée dans d'autres synthèses organiques.

# **LES ANNEXES**

## ANNEXE 1

## Calcul du rendement

- Pour l'argile-Co<sup>+2</sup> :

$$m_{\text{produit}} = 0.89 \text{ g}$$

$$n_{\text{benzaldéhyde}} = m_{\text{benzaldéhyde}} / M_{\text{benzaldéhyde}} = 0.53 \text{ g} / 106.12 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{benzaldéhyde}} = 0.005 \text{ mol}$$

$$n_{\text{produit}} = m_{\text{produit}} / M_{\text{produit}} = 0.89 \text{ g} / 208.25 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{produit}} = 0.00427 \text{ mol}$$

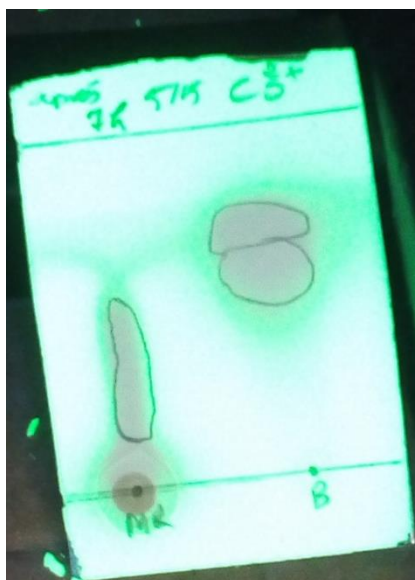
$$R = (n_{\text{produit}} / n_{\text{benzaldéhyde}}) \times 100 = (0.00427 / 0.005) \times 100 = 85\%$$

**ANNEXE 2**

La chromatographie sur couche mince (CCM) a été effectuée sur des plaques en aluminium recouvertes de gel de silice.

La plaque CCM est placée dans une cuve contenant l'éluant. Dans notre étude il s'agit de cyclohexane et l'acétate d'éthyle avec un rapport de 5/5.

Chaque composé est défini par son rapport frontal, qui correspond à sa migration relative par rapport au solvant. Il permet donc s'assurer de la nature d'un composé en le comparant avec un produit de référence. Une même espèce migre à des hauteurs identiques dans des conditions identiques. Pour le benzaldéhyde :  $R_f = 0.57$ .



### Résumé

La chalcone est l'échafaudage bien exploité dans le domaine anticancéreux, inflammatoire, oxydant et méicrobien. Le mécanisme moléculaire de la chalcone au niveau cellulaire a été exploré au cours des dernières décennies c'est pour cela que sa synthèse a suscité un énorme intérêt qui consiste à optimiser ses conditions à fin d'obtenir le meilleur rendement avec un faible cout. La montmorillonite algérienne échangée par différents cations a été utilisée comme catalyseur hétérogène pour la préparation des chalcones par condensation de claisen schmidt.

Dans cette mémoire nous avons synthétisé des chalcones classiques par la condensation de benzaldéhyde avec l'acétophénone en étudiant l'effet de quelques paramètres sur cette réaction.

Tout les résultats obtenus montrent que notre matériau peut être utilisé comme catalyseur efficace pour la synthèse des chalcones avec des rendement comprise entre 18% et 85%.

Les mots clés : les chalcones, condensation de claisen schmidt, catalyseur hétérogène, synthèse organique, montmorillonite.

### الملخص

الكالكون هو المركب الذي يعمل بشكل جيد في مجال مكافحة السرطان، الالتهابات، الأكسدة و الميكروبات. تم استكشاف الآلية الجزيئية للكالكون على المستوى الخلوي خلال العقود الماضية، و هذا هو السبب في أن تركيبه أثار اهتماما كبيرا في تحسين ظروفه من أجل الحصول على مردود أفضل بتكلفة أقل. تم استخدام المونتموريتونيت الجزائري المتبادل مع الكاتيونات المختلفة كمحفز غير متجانس لتحضير الكالكون عن طريق تكثيف claisen schmidt.

في هذه الأطروحة، قمنا بتصنيع الكالكونات الكلاسيكية عن طريق تكثيف البنزاتدهيد مع الأسيتوفينون.

توضح جميع النتائج التي تم الحصول عليها انه يمكن استخدام مادتنا كمحفز فعال لتخليق الكالكون مردود يتراوح بين 18% و 85%.

الكلمات المفتاحية : كالكون، تكثيف كلايسن شميدت، محفز غير متجانس، التوليف العضوي، مونتموريلونيت.

### Abstract

Chalcone is the well-operated scaffolding in the anticancer, inflammatory, oxidative and microbial field. The molecular mechanism of chalcone at the cellular level has been explored in recent decades, which is why its synthesis has aroused enormous interest in optimizing its conditions in order to obtain better yield at a low cost.

Algerian monmorillonite exchanged by different cations was used as a heterogeneous catalyst for the preparation of chalcones by condensation of claisen-schmidt.

In this memory we have synthesized classical chalcones by condensation of benzaldéhyde with acétophenone by studying the effect of some parameters on this reaction.

All the résultats obtained show that our material can be used as an effective catalyst for the synthesis of chalcones with yields between 18% and 85%.

Keywords :chalcone, claisen schmidt condensation, heterogeneous catalyst, organic synthesis, montmorillonite.