

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique  
Université Mohamed Seddik ben Yahia Jijel



Faculté des sciences et de la Technologie  
Département génie des procédés

MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de Master  
Option : Génie des Procédés des Matériaux

**Thème**

L'étude de l'effet de la température de la solution  
d'activation sur les propriétés catalytiques d'une  
montmorillonite

Présenté par :

Nasreddine BELMERABET

Mouloud HANIECHE

Encadré par :

Pr. F. BOUREMMAD

**Promotion juillet 2021**

## *Remerciement*

*Avant tout, nous remercions le bon dieu de nous avoir donné la force et la volonté pour réaliser ce travail*

*Nous adressons tous nos remerciements à Madame Pr. Farida Bouremmad pour l'intérêt qu'elle a accordé à notre travail en acceptant d'être rapporteur de ce mémoire et pour ses précieux conseils et ses encouragements.*

*Un grand merci à Madame Bouchenka Lamia pour ses orientations et son suivi malgré ses occupations.*

*Nous tenons à remercier l'ensemble des enseignants participé à notre formation en Génie des Procédés.*

*Et enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.*



## *Dédicace*

*A mes très chers parents,*

*Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit  
pour mon éducation*

*Ce travail est le fruit des sacrifices que vous avez  
consentis pour ma formation,*

*Toute ma famille,*

*Mes frères et ma sœur Souhila,*

*Mon binôme ; Mouloud,*

*Mes amis, tous mes collègues et surtout*

*Saïd et Abdou.*

*Naseredine*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Ma petite famille pour leurs encouragements tout au long de mon parcours, leur soutien et leurs sacrifices,*

*Mon binôme : Nassro,*

*Mes amis et tous mes collègues.*

*Mouloud*

# Sommaire

Introduction générale.....	01
<b>Chapitre I : Partie bibliographique</b>	
I.1 Les argiles .....	03
I.2 Structure cristalline des phyllosilicates .....	03
I.2.1 Couche tétraédrique.....	03
I.2.2 Couche octaédrique .....	03
I.3 Classification des phyllosilicates.....	04
I.3.1 Les minéraux de type 1:1 (T-O) .....	04
I.3.2 Les minéraux de type 2:1 (T-O-T) .....	04
I.3.3 Les minéraux de type 2 :1 :1 (T-O-T-O) .....	04
I.4 Généralités sur la montmorillonite.....	05
I.4.1 Propriétés des montmorillonites.....	06
I.4.2 Traitement de la montmorillonite.....	07
I.4.3 Champ d'application de la montmorillonite.....	08
I.5 La catalyse.....	08
I.5.1 La catalyse et les catalyseurs.....	08
I.5.2 Intérêt de la catalyse hétérogène .....	09
I.5.3 Propriétés des catalyseurs.....	09
I.5.4 Différentes étapes du cycle catalytique.....	09
I.6 Réaction de Biginelli.....	10
I.6.1 Réactions multicomposants (RMCs) .....	10
I.6.2 Réaction de Biginelli.....	11
I.6.3 Catalyseurs utilisés dans la réaction de Biginelli.....	11
I.6.3.1 Acides de Bronsted.....	12
I.6.3.2 Acides de Lewis.....	12
I.6.3.3 Catalyseurs supportés .....	13
I.6.3.4 Catalyseurs basiques.....	13
I.6.3.5 Liquides ioniques.....	13

I.6.4 Etude du mécanisme réactionnel.....	14
I.6.5 Intérêt biologique de produit de Biginelli(DHPMS) .....	15

## **Chapitre II : Protocol Expérimentale**

II.1 Introduction.....	16
II.2 Préparation et caractérisation de la montmorillonite.....	16

## **Chapitre III: Résultats et discussion**

III.1 Caractérisation de la montmorillonite.....	18
III.2 Tests catalytiques .....	20
III.2.1 Réaction en présence de la montmorillonite traitée.....	20
III.2.2 Effet de la température de la solution d'activation de la montmorillonite..	21
III.2.3 Effet de la masse.....	21
III.2.4 Effet de la température de la réaction.....	22
III.2.5 Effet de l'ordre de l'introduction des réactifs.....	22
III.2.6 Effet de solvant.....	23
III.2.7 Régénération du catalyseur .....	24
III.3 Caractérisation de produit organique (DHPM) .....	24
III.4 Conclusion .....	25

## Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> Représentation d'un tétraèdre (a) et de la couche tétraédrique (b) .....	03
<b>Figure I.2:</b> Représentation d'un octaèdre (c) et de la couche octaédrique (d) .....	04
<b>Figure I.3:</b> Structure de la Kaolinite .....	04
<b>Figure I.4 :</b> Structure cristallographique de la chlorite .....	05
<b>Figure I.5 :</b> Structure cristallographique d'une montmorillonite .....	06
<b>Figure II.1 :</b> Montage de la réaction .....	17
<b>Figure III.1:</b> Spectre des rayons X de la montmorillonite sodique et de la montmorillonite traitée à différentes températures.....	19
<b>Figure III.2 :</b> Spectre infrarouge de la montmorillonite sodique et de la montmorillonite traitée par l'acide à différentes températures .....	20
<b>Figure III.3 :</b> spectre infrarouge de produit organique DHPMs .....	25



## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Propriétés de quelques argiles.....	07
<b>Tableau III.1</b> : Rendement de la réaction pour différentes température de la solution d'activation.....	21
<b>Tableau III.2</b> : Rendement pour différents pourcentages massiques de catalyseur .....	21
<b>Tableau III.3</b> : Rendement pour différentes températures de la réaction .....	22
<b>Tableau III.4</b> : Rendement pour chaque procédé.....	23
<b>Tableau III.5</b> : Rendement de la réaction pour différents solvant.....	23
<b>Tableau III.6</b> : Rendement pour chaque cycle.....	24
<b>Tableau III.7</b> : Point de fusion du produit de la réaction avec différents catalyseurs.....	25

## Liste des Schémas

<b>Schéma I.1</b> : Principe d'une synthèse classique .....	10
<b>Schéma I.2</b> : Principe d'une synthèse multicomposants .....	10
<b>Schéma I.3</b> : Réaction de Biginelli .....	11
<b>Schéma I.4</b> : Mécanismes de la réaction de Biginelli .....	15

## Liste des abréviations

<b>RMC</b>	Réaction multicomposant
<b>DHPMs</b>	Dihydropyrimidinones
<b>CCM</b>	Chromatographie sur couche mince
<b>DRX</b>	diffraction des rayones X
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>Rdt</b>	Rendement

# Introduction générale

### Introduction générale

Le développement industriel qu'a connu l'homme pour améliorer ses conditions de vie a généré d'énormes problèmes vis-à-vis de l'environnement et a causé un déséquilibre écologique monumentale, les déchets polluants et la consommation d'énergie sont les principales causes de ce déséquilibre.

Parmi les industries ayant causé ces problèmes, la synthèse organique compte parmi les plus polluantes par les procédés qu'elle utilise, elle génère d'énormes déchets, consomme énormément de solvants très dangereux, toxiques et nocifs pour la santé et pour l'environnement.

Pour remédier à ce problème, la recherche ne cesse de se développer pour trouver des solutions qui peuvent limiter les problèmes, parmi les décisions prises on compte la limitation de l'utilisation des solvants, minimisation des étapes de synthèse, l'utilisation des catalyseurs moins coûteux et respectueux de l'environnement.

Cet ensemble de considérations a mené à créer le concept de chimie verte dont le principe est d'encourager le développement chimique en prenant en compte le côté écologique et économique.

Dans la synthèse organique, il est donc important de mettre au point des réactions capables de former plusieurs liaisons en une seule étape c'est le cas des réactions multicomposants parmi lesquelles la réaction de Biginelli que nous avons choisie pour mener notre étude.

De plus, les réactions organiques sont toujours menées en présence de catalyseurs et il est à souligner que la catalyse est considérée un pilier de la chimie verte particulièrement la catalyse hétérogène qui industriellement est mieux adaptée vu ces avantages par rapport à la catalyse homogène, elle permet d'extraire le catalyseur du milieu réactionnel par simple filtration et d'utiliser des quantités inférieures en catalyseurs.

L'autre pilier de la chimie verte est la substitution des solvants nocifs par des solvants écologiques et allant même à l'élimination des solvants.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail dont le but est de réaliser une synthèse multicomposants en utilisant un catalyseur hétérogène sans solvant.

Le dihydropyrimidinone DHPM sera donc synthétisé à travers la réaction multicomposants de Biginelli en présence de catalyseur solide en l'occurrence la montmorillonite de Maghnia qui est une argile offrant plusieurs avantages, elle est abondante,

d'une grande surface spécifique, possède une capacité d'échange cationique élevée et offre un degré de liberté pour lui apporter des traitements qui peuvent ainsi lui développer ses propriétés et diversifier son domaine d'application.

Cette argile subira alors un traitement acide et l'accent sera mis sur l'effet de la température de la solution de traitement sur la structure de l'argile et sur ses propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction de Biginelli en présence et en absence de solvant.

Notre étude comportera trois chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à un passage en revue bibliographique sur les argiles, la catalyse homogène et hétérogène et l'intérêt de cette dernière. Nous rappellerons aussi quelques notions concernant les réactions multicomposants, nous décrirons la réaction de Biginelli, son mécanisme et évoquerons l'intérêt de son produit.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons le mode de préparation de la montmorillonite, les techniques de caractérisation utilisées ainsi que la mise en œuvre de la réaction de Biginelli.

Le dernier chapitre sera consacré à la discussion des résultats obtenus. Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

# **Chapitre I**

## **Partie bibliographique**

## Chapitre I : Partie bibliographique

### I.1 Les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates classés selon différents critères tels que la granulométrie, la constitution chimique, la couleur...etc. [1].

Le mot argile provient du mot grec (Argos) ou du latin (argilo) qui veut dire blanc. Selon la nature cristallographique il existe des argiles amorphes et des argiles cristallines de nature phylliteuse appelées les phyllosilicates constituées de feuillets parmi lesquelles on a la montmorillonite qui fait l'objet de cette étude [2].

### I.2 Structure cristalline des phyllosilicates

Les feuillets constituants les phyllosilicates sont formés par un empilement de couches octaédrique et tétraédrique [3].

#### I.2.1 Couche tétraédrique

Un tétraèdre est composé d'un atome central de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène. les tétraèdres s'agencent entre eux formant des mailles hexagonales en se partageant des oxygènes, ce qui donne un empilement tétraédrique appelé couche tétraédrique (Figure I.1) [3].

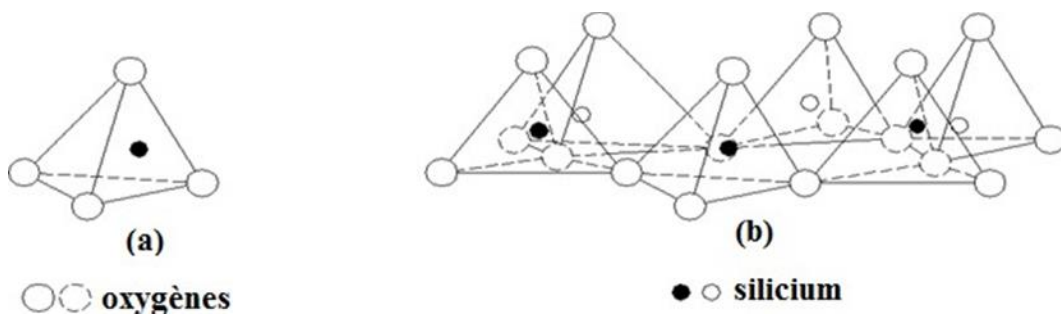


Figure I.1: Représentation d'un tétraèdre (a) et de la couche tétraédrique (b) [3].

#### I.2.2 Couche octaédrique

La couche octaédrique est un agencement d'octaèdres, chacun est composé d'un atome central d'aluminium lié à des groupements d'hydroxyyles ou des atomes d'oxygènes qui occupent les six sommets de l'octaèdre (Figure I.2) [3].



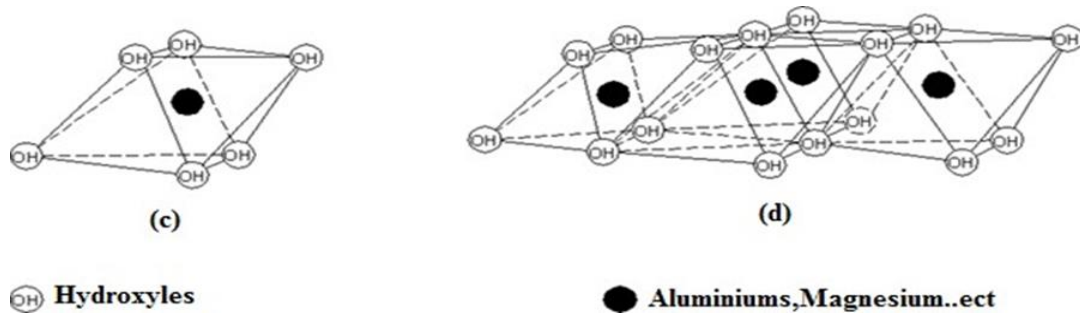


Figure I.2: Représentation d'un octaèdre (c) et de la couche octaédrique (d) [3].

### I.3 Classification des phyllosilicates

Selon l'agencement et le nombre des couches constituant le feuillet, on classe les phyllosilicates comme suit :

#### I.3.1 Les minéraux de type 1:1 (T-O)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique il est qualifié de T:O ou 1:1, son épaisseur est d'environ 7Å. le groupe qui correspond ce type c'est la Kaolinite (Figure I.3) [3].

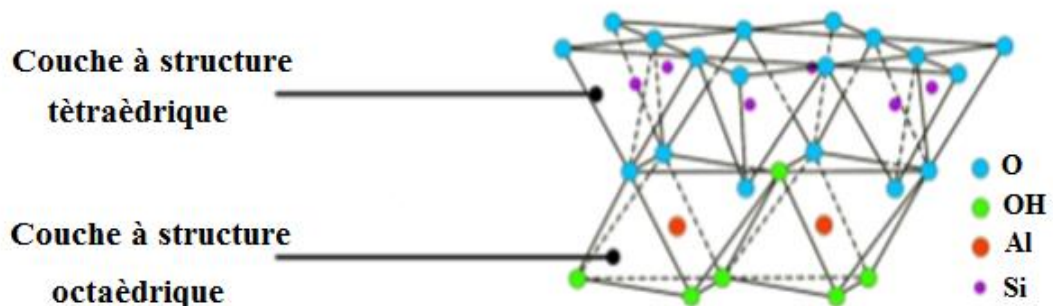


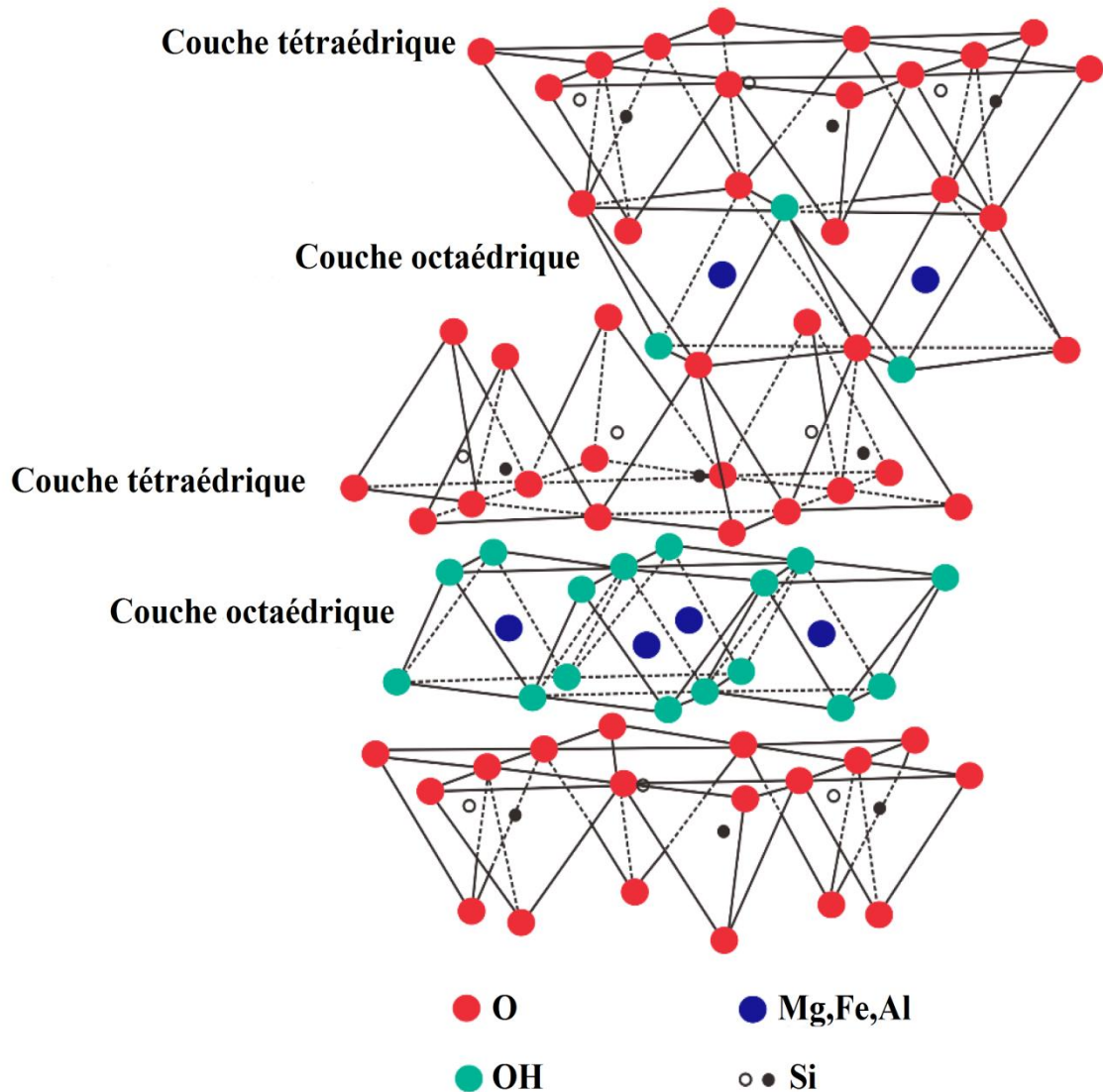
Figure I.3: Structure de la Kaolinite [4].

#### I.3.2 Les minéraux de type 2:1 (T-O-T)

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 10Å [3]. cette classe concerne le matériau de notre étude qui est la Montmorillonite.

#### I.3.3 Les minéraux de type 2 :1 :1 (T-O-T-O)

Ces minéraux ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques T-O-T, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres (qui remplace le cation interfoliaire). L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å. A ce type correspond au groupe des chlorites (Figure I.4) [3].



**Figure I.4 :** Structure cristallographique de la chlorite [5].

#### I.4 Généralités sur la montmorillonite

Le feuillet de la montmorillonite est généralement chargé négativement, cette charge négative est due à la substitution du silicium tétraédrique par l'aluminium, ou la substitution de l'aluminium octaédrique par le fer ou le magnésium, des cations viennent alors se loger entre les feuillets dans l'espace interfoliaire pour compenser cette charge négative, ces cations sont alors appelés cations compensateurs, ils ont la propriété d'être échangeables. La structure de la montmorillonite est présentée sur la Figure I.4.

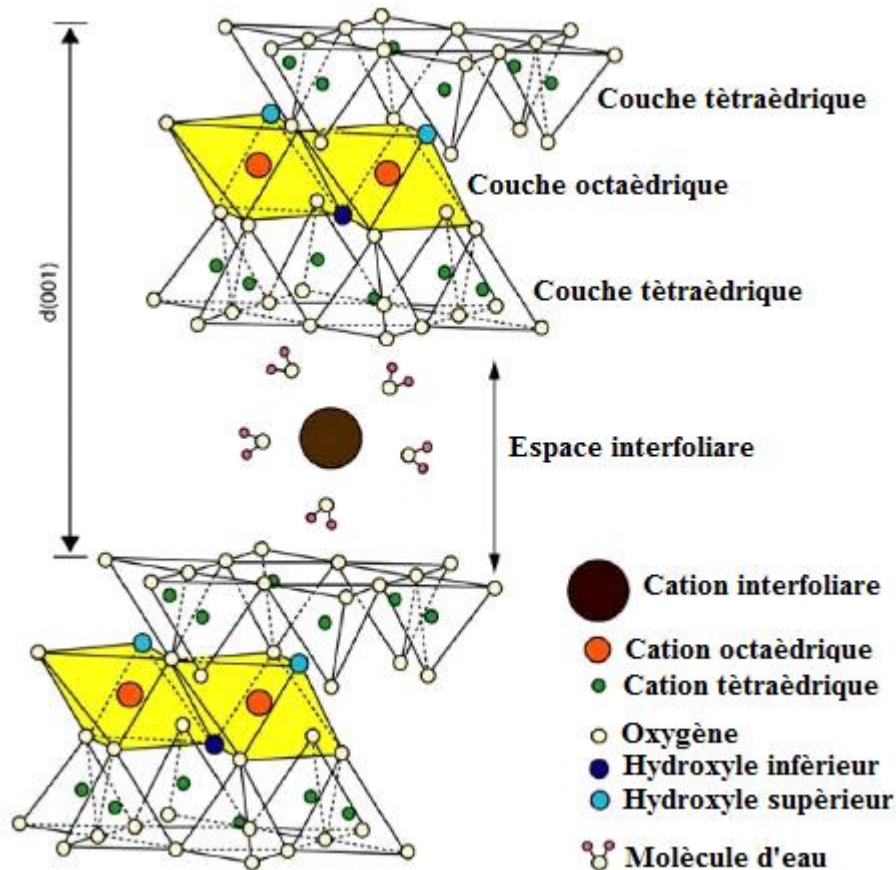


Figure I.5 : Structure cristallographique d'une montmorillonite [6].

### I.4.1 Propriétés des montmorillonites

#### a- Capacité d'échange cationique (CEC)

Elle peut être définie comme étant le nombre de cation monovalent qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour neutraliser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g) [7].

#### b- Surface spécifique

Les argiles possèdent une surface externe comprise entre les particules et une surface interne correspondant à l'espace interfoliaire [8]. Les montmorillonites possèdent une surface spécifique très importante (600 à 800m<sup>2</sup>/g), ce qui permet de les utiliser dans tous les procédés de contact tels que la catalyse hétérogène et l'adsorption [9].

**Tableau I.1:** Propriétés de quelques argiles [10].

Nom	Type	S	CEC
Kaolinite	1 : 1	10-20	3-15
Illite	2 : 1	65-100	10-40
Montmorillonite	2 : 1	700-840	80-150
Chlorite	2 : 1 : 1	800	10-40

S : surface spécifique en m<sup>2</sup>/g.

CEC : capacité d'échange cationique en meq/100g.

#### I.4.2 Traitement de la montmorillonite

Plusieurs voies peuvent être utilisées pour modifier les argiles et les minéraux argileux. On peut citer l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, la calcination...etc. [11]. Dans notre étude on s'intéresse au traitement acide.

##### ❖ Traitement acide

L'effet de l'attaque par l'acide minéral sur les caractéristiques physicochimiques des argiles dépend fortement des conditions du traitement (concentration de l'acide, température, temps de contact...). L'utilisation de solution d'acide concentré à des températures relativement élevées pendant de longues durées conduit généralement à une destruction profonde du réseau cristallin de l'argile avec la formation de quantité importante de silice amorphe. L'attaque de l'argile par l'acide se déroule selon un mécanisme bien déterminé qui commence par l'adsorption de l'acide sur la surface du solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par les protons. Les protons échangés diffusent ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (coupure de liaisons chimiques existantes et formation d'autres liaisons). Les produits solubles de ces réactions chimiques sont par la suite désorbés dans la phase liquide [12-13]. L'attaque chimique s'accompagne d'une dissolution progressive du solide qui peut conduire ensuite à la dislocation, voir l'effondrement, sous des conditions sévères d'attaque, du réseau cristallin et la formation de la silice amorphe [14-17]. Les cations structuraux de l'argile ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) sont remplacés, au cours de l'attaque acide, par des protons  $\text{H}^+$  pour conduire à une augmentation substantielle de l'acidité de surface de l'argile.

Selon certains travaux réalisés, l'emploi des argiles activées comme catalyseurs acides montré que l'activité catalytique de ces argiles dépend de la nature de l'acide utilisé dans

l'étape d'attaque. Les argiles activées à l'acide sulfurique sont dotées d'une activité catalytique plus importante que celles qui sont traitées par les acides nitrique et chlorhydrique. Cette activité plus importante a été attribuée à l'acide sulfurique restant adsorbé à la surface de l'argile au moment de l'activation [18].

### I.4.3 Champ d'application de la montmorillonite

La montmorillonite possède des propriétés importantes. Pour cela, elle connaît un champ d'application très varié :

- Dans l'industrie chimique, elles activent certaines réactions (Alkylation de phénols [19], dimérisation et oligomérisation d'alcènes [20], synthèse d'aldéhydes [21], formation d'esters [22]).
- Les montmorillonites possèdent des capacités d'adsorption très poussées, elles servent à clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés, dégrader des composés organiques polluants ou les transformer en des produits moins nocifs [23,24].
- Utilisées comme source de silice et d'alumine, les montmorillonites forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants..
- Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc [22].
- Dans les industries pharmaceutiques et médicales, elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Ces propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses [25].
- En chromatographie comme phase stationnaire [26].

## I.5 La catalyse

### I.5.1 La catalyse et les catalyseurs

Le phénomène de catalyse a été décrit pour la première fois par Berzelius, en 1835. On appelle catalyse l'augmentation de la vitesse d'une réaction sous l'action d'une espèce chimique, appelée catalyseur, qui n'intervient pas dans le bilan réactionnel [27].

L'action d'un catalyseur est uniquement de nature cinétique. En effet, un catalyseur ne fait qu'augmenter, parfois de façon très importante, la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible. En aucun cas un catalyseur ne peut rendre possible une réaction qui est thermodynamiquement impossible [27].

En d'autres termes, le catalyseur modifie la valeur de la constante de vitesse d'une

réaction en abaissant son énergie d'activation [27].

Si le milieu réactionnel est dans la même phase que le catalyseur, on parle de catalyse homogène, si non la catalyse est alors qualifiée d'hétérogène, le catalyseur est alors un solide où sa rencontre avec les réactifs est effectuée sur l'interface entre les deux phases ce qui demande une surface de contact élevée [27].

### I.5.2 Intérêt de la catalyse hétérogène

Le développement industriel impose de remplacer les catalyseurs solubles, qui sont difficilement extraits du milieu réactionnel, par des catalyseurs solides qui peuvent être retirés par simple filtration dans un réacteur fermé ou d'être fixé dans le flux d'un réacteur ouvert. Cela permet de limiter les quantités de catalyseur utilisées et d'éviter des étapes de purification des produits [27].

### I.5.3 Propriétés des catalyseurs

- ❖ **L'activité** d'un catalyseur pour une transformation donnée peut se traduire par l'augmentation de la vitesse de la réaction, généralement elle est estimée par l'évolution du taux de conversion [27].
- ❖ **La sélectivité** est exprimée par le rendement du produit désiré, le catalyseur doit être capable d'augmenter le rendement du produit désiré en limitant les réactions secondaires [27].
- ❖ **La stabilité du catalyseur** qui représente sa durée de vie, qui peut être altérée par plusieurs facteurs menant à la désactivation, parmi lesquels, la dégradation thermique, l'empoisonnement...etc. [27].

En plus de ces propriétés principales, le catalyseur solide doit avoir une bonne résistance mécanique, facile à préparer, pas nocif pour l'environnement et doit répondre aux exigences économiques en étant le moins cher possible.

### I.5.4 Différentes étapes du cycle catalytique

La réaction ayant lieu à l'interface solide-fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivi de l'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes [27] :

- 1- transfert des réactifs vers la surface du solide.
- 2- adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3- interaction entre réactifs adsorbés à la surface.

4- désorption des produits de la surface catalytique.

5- transfert des produits quittant le catalyseur.

Les étapes 2, 3 et 4 sont de nature chimique, alors que les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière.

Souvent, c'est l'étape chimique 3 qui est limitante. Le renouvellement des molécules au voisinage immédiat de la surface est assuré sans délai par les étapes de transfert, et la concentration de ces molécules est la même à toute distance de la surface. L'énergie d'activation est alors celle de l'étape 3 [27].

Mais parfois les étapes chimiques sont plus efficaces que les étapes de transfert. Au voisinage immédiat de la surface, il y a donc appauvrissement en molécules de départ et enrichissement en produits formés. Il apparaît autour du catalyseur un gradient de concentration pour chacun des réactifs et des produits. On observe alors une limitation diffusionnelle, qui se traduit par une valeur très faible de l'énergie d'activation mesurée [27].

## I.6 Réaction de Biginelli

### I.6.1 Réactions multicomposants (RMCs)

Les réactions chimiques classiques dites « séquentielles » sont des réactions qui impliquent plusieurs étapes successives (Schéma I.1). L'isolement ainsi que la purification des composés intermédiaires s'avèrent être très coûteux en solvant, en temps et en énergie. Afin de faire face à ce mode de synthèse (classique) jugé néfaste, les réactions multicomposants « one pot » se sont distinguées comme un outil de choix. D'une manière générale, il s'agit d'une synthèse monotopie où tous les réactifs présents dans le milieu réactionnel réagissent pour former un seul produit final incorporant ainsi tous les atomes de départ (Schéma I.2). Ainsi, les RMCs conduisent à la conception de structures moléculaires souvent inédites d'où leur importance potentielle dans le domaine de la synthèse organique moderne [28].



Schéma I.1 : Principe d'une synthèse classique [28].



Schéma I.2 : Principe d'une synthèse multicomposants [28].

Les RMCs sont des réactions qui visent à obtenir des molécules simples ou complexes à partir d'au moins trois réactifs de départ. Une méthode qui présente plusieurs avantages du fait de son étroit rapprochement d'une synthèse propre dite « verte » [28].

❖ **Avantage**

- la formation d'une seule molécule cible incorporant l'ensemble des atomes des réactifs de départ est en accord avec le principe d'économie d'atome et d'étapes.
- les RMCs sont considérées comme des procédés propres éco-compatibles grâce à la réduction de déchets et la minimisation des étapes de séparation et des traitements.
- La mise en jeu d'un minimum de trois groupements fonctionnels réagissant dans un ordre bien déterminé fait des RMCs des réactions régiosélectives.
- La grande diversité et complexité moléculaire des molécules issues des RMCs permet de créer de larges bibliothèques moléculaires.

### I.6.2 Réaction de Biginelli

En 1893, Pietro Biginelli a rapporté la synthèse de la dihydropyrimidine par une condensation à trois composants : benzaldéhyde,  $\beta$ -cétoester (acétoacétate d'éthyle) et l'urée catalysée par l'acide chlorique à reflux de l'éthanol. La portée de la réaction de Biginelli a été considérablement étendue par la variation des trois réactifs, ce qui permet l'accès à un grand nombre de dérivés pyrimidiniques multifonctionnalisés dotés d'importantes propriétés biologiques (Schéma I.3) [28].

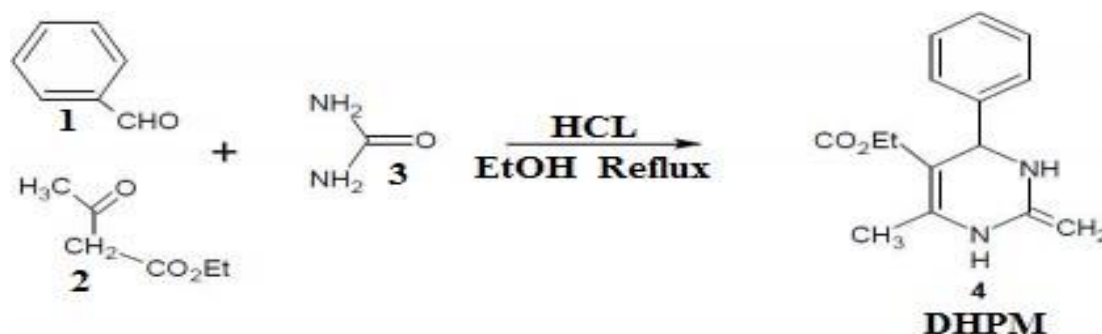


Schéma I.3 : Réaction de Biginelli [28].

### I.6.3 Catalyseurs utilisés dans la réaction de Biginelli

La réaction de Biginelli est restée dans l'ombre pendant plusieurs années du fait qu'elle souffrait de lenteur ( $\approx 18$ h), d'un rendement assez bas (30%), d'utilisation de solvant (EtOH) ainsi que l'emploi de catalyseurs toxiques (HCl). Des conditions jugées en inadéquation avec les concepts de la chimie verte [28].



En 1932, l'équipe de K. Folkers a été la première à avoir repris les travaux de Biginelli, aboutissant à la synthèse de nouveaux dérivés du noyau dihydropyrimidinone en variant les dérivés du benzaldéhyde, améliorant ainsi le rendement avec l'augmentation de la quantité d'HCl atteignant ainsi 78% [29]. Suite aux résultats prometteurs obtenus lors de cette étude, K. Folkers et coll ont procédé à la préparation de la DHPM en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique [30].

Ce n'est que vers la fin des années quatre-vingt-dix que les chimistes commençaient à s'intéresser à nouveau de plus près à ce type de réactions en employant d'autres catalyseurs moins toxiques ainsi que d'autres modes d'activation plus économiques et plus écologiques. Il est à noter que dans un premier temps, divers catalyseurs commerciaux ont été fortement utilisés. Par la suite, ceux préparés au laboratoire ont fait l'objet d'un intérêt bien particulier, de par leurs méthodes de préparation et caractérisations, leur mode d'action ainsi que leur réutilisation [28].

Dans ce qui suit seront cités quelques exemples de catalyseurs de diverses natures déjà employés dans la réaction de Biginelli.

#### **I.6.3.1 Acides de Bronsted**

Un rendement de 98% en dihydropyrimidinone a été obtenu par M. Barbero et coll en employant le 4,5-diméthyl-3,6-bis(o-tolyl)-1,2-benzènesulfonimide 12 en tant qu'acide de Bronsted [31].

En 2011, M.R. Mohammadzadeh et coll ont obtenu un rendement de 88% en DHPM en présence de l'acide trifluoroacétique (TFA) [32].

Autres exemples d'acide de Bronsted utilisés dans la réaction de Biginelli : acide phosphotungstique, acide bromoacétique, acide p-toluènesulfonique [33].

#### **I.6.3.2 Acides de Lewis**

De nombreux acides de Lewis utilisés dans la réaction de Biginelli sont à base de métaux de transition à savoir des chlorures, des nitrates, des triflates et d'autres sels de ces métaux ont été employés avec succès.

En 2006, I. Suzuki et coll ont mis au point la condensation du p-anisaldehyde, de l'acétoacétate d'éthyle et de l'urée en présence du triflates et triflimides de différents métaux (Ni, Cu, Zn, Yb). Ainsi, un rendement de 88% en produit de Biginelli est atteint en utilisant l'eau comme solvant à température ambiante durant 24 heures [34].

En 2014, Y. Qiu et coll. ont utilisé le  $Ce(C_{12}H_{25}SO_3)_3$  dans l'éthanol. Un rendement de 98% est obtenu après 8 heures de réaction [35].

Autres exemples d'acide de Lewis utilisés dans la réaction de Biginelli :  $\text{InCl}_3$  [36],  $\text{InBr}_3$  [37],  $\text{CaCl}_2$  [38].

### I.6.3.3 Catalyseurs supportés

L'utilisation de supports permet non seulement l'obtention d'une bonne dispersion de la phase active sur le support mais aussi d'assurer la réutilisation du système catalytique (rallonger son cycle de vie) pour une chimie éco-compatible.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  sont les supports catalytiques les plus employés. Ainsi, l'utilisation du  $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$  par G.Kour et coll. en présence de l'acide diphenique a mené à un rendement de 94% en DHPM [39].

En 2014, K.Kouachi et coll. ont étudié la réactivité du catalyseur à base de molybdène supporté sur la  $\gamma$ -alumine dans la même réaction. Un maximum de rendement de 81% est atteint avec une teneur 7% en molybdène [40].

### I.6.3.4 Catalyseurs basiques

Bien que la catalyse acide soit la plus étudiée, un rendement de 81% a été obtenu en 2012 par A. Debache et coll en présence du ter-butoxide de potassium noté (t-BuOK) de nature basique comme catalyseur [41].

### I.6.3.5 Liquides ioniques

La tendance actuelle en synthèse organique moderne est l'utilisation des liquides ioniques en raison de leurs multiples propriétés avantageuses (nature bénigne, faible volatilité, stabilité thermique, efficacité catalytique et réutilisation) [42].

En plus de cette large gamme de catalyseurs utilisés dans la réaction de Biginelli citée précédemment, d'autres familles comme les résines [43] et les polymères [44] sont aussi étudiés. Les montmorillonites sont aussi très étudiées surtout qu'elles présentent des avantages confirmés comme la grande surface spécifique, l'échange cationique ce qui donne un grand degré de liberté sur le choix des cations échangeables à utiliser, des changements structurelles peuvent être aussi apportés par des traitements chimiques et thermiques, on peut citer alors :

En 2021, F. Belferdi et al. ont étudié la réaction de Biginelli catalysée par une montmorillonite échangée par plusieurs cations. Des rendements élevés ont été obtenus avec l'utilisation de la montmorillonite échangée par  $\text{Fe}^{3+}$  (60 %) et de la montmorillonite échangée par  $\text{Co}^{2+}$  (57%) [45].

### I.6.4 Etude du mécanisme réactionnel

Le mécanisme de la réaction de Biginelli a été le sujet de nombreuses discussions :

- **Folkers et Johnson (1933)** ont proposé un mécanisme où ils suggèrent que le premier intermédiaire est la diamine provenant de la condensation de l'aldéhyde avec deux molécules d'urée [46].
- **Sweet et Fissekis (1973)** ont proposé un autre mécanisme qui commence par la condensation aldolique de l'acétoacétate d'éthyle sur l'aldéhyde dont l'intermédiaire réagit avec l'urée [47].
- **Atwal (1987)** a donné une proposition pour surmonter les problèmes liés aux faibles rendements du produit de Biginelli, principalement dans le cas des aldéhydes aliphatiques et les aldéhydes substitués en position ortho par des fonctions carbonyle. Cette approche implique deux étapes : la première concerne la synthèse séparée du composé carbonyle insaturé par l'intermédiaire de Knoevenagel et la seconde repose sur l'addition catalysée par une urée substituée [48].
- **Kappe (1997)** a étudié le mécanisme en utilisant les spectroscopies RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  et les réactions de piégeage. Il a établi que l'étape clé repose sur l'addition de l'urée sur l'aldéhyde qui permet d'accéder à la formation de l'ion intermédiaire N-acyliminium. Celle-ci est suivie par une condensation de l'intermédiaire avec l'acétoacétate d'éthyle conduisant à la formation d'un second intermédiaire. La cyclisation de l'intermédiaire résultant donne l'hexa hydroypyrimidine, lequel subit une déshydratation pour former au final le produit DHPM [49].
- **Ivecea Cepanec (2007)** a démontré que la réaction de Biginelli passe par l'intermédiaire L'ureidocrotonate formé par la réaction bimoléculaire de l'acétoacétate d'éthyle et l'urée [50].

Ces cinq mécanismes sont résumés sur le schéma I.4 :

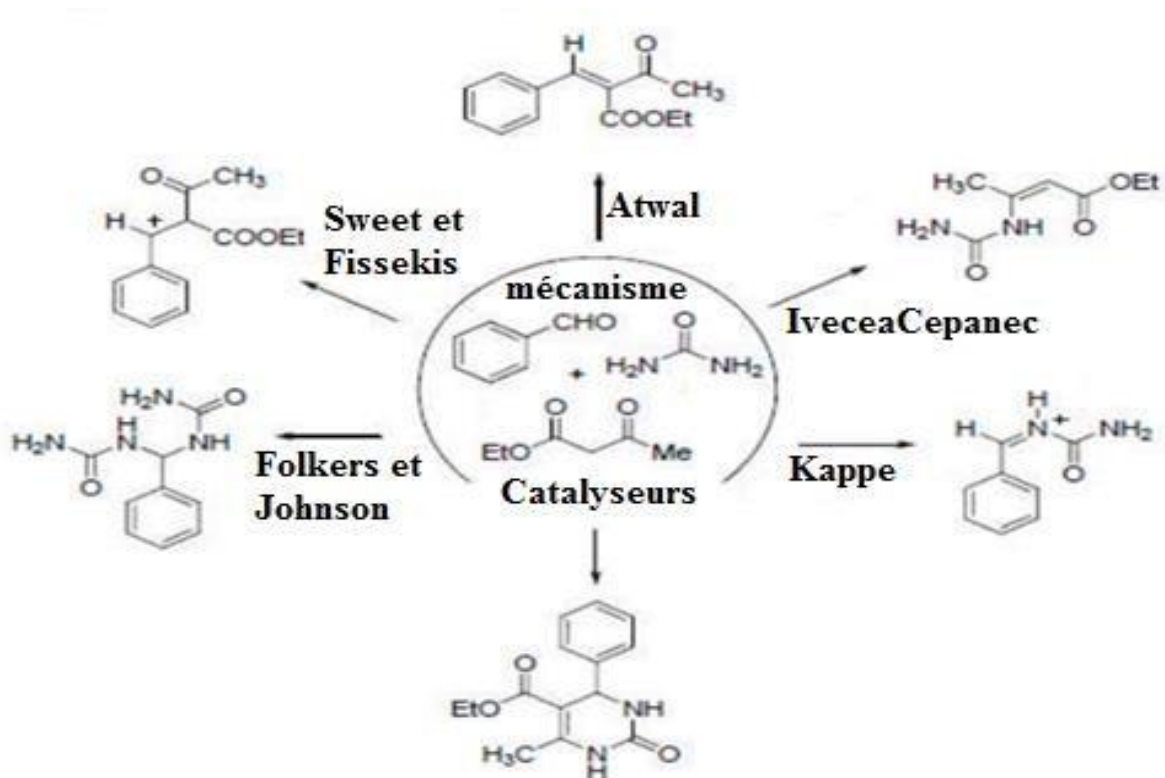


Schéma I.4: Mécanismes de la réaction de Biginelli [50].

### I.6.5 Intérêt biologique de produit de Biginelli (DHPMS) :

Les DHPMS présentent une classe importante de système hétérocyclique qui a eu un intérêt remarquable dans la chimie organique et médicinale [51]. Ceci est dû d'une part à leur profil pharmacologique [51] et structural [52], car ces composés ont une similarité structurale aux bloqueurs de canaux calcique de la catégorie des 1,4-dihydropyridines telle la Nifedipine largement utilisée dans la médecine cardiovasculaire, et d'autre part au potentiel thérapeutique et activités biologiques intéressantes [53].

**Chapitre II**

**Partie**

**Expérimentale**

## Chapitre II : Partie Expérimentale

### II.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter le protocole expérimental qui commence par la présentation de la méthode de traitement de la montmorillonite sodique par l'acide sulfurique à différentes températures ainsi que les techniques de caractérisations utilisées pour la montmorillonite et pour le produit de la réaction, ensuite, la réaction de Biginelli sera mise en évidence en étudiant l'effet de divers paramètres en mettant l'accent sur la température de traitement de la montmorillonite ainsi que l'effet de la présence ou non du solvant.

### II.2 Préparation et caractérisation de la montmorillonite

#### a. Préparation

Le minerai choisi pour notre étude est la montmorillonite algérienne qui provient des gisements de Hammam Boughrara de Maghnia à l'ouest (on peut l'appeler la Maghnite) fournie par l'ENOF (entreprise nationale des substances utiles et matériaux non ferreux) dont la composition est donnée :

69.4 % SiO<sub>2</sub>, 1.1 % MgO, 14.7 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.8 % K<sub>2</sub>O, 0.3 % CaO, 1.2 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5 % Na<sub>2</sub>O, 0.2 % TiO<sub>2</sub>, 0.05 % As avec 11% perte au feu [54].

L'argile est activée par une solution d'acide sulfurique, dont la valeur de concentration est égale à 1 mol/L aux températures 25°C, 60°C et 80°C et sous agitation pendant 3 h dans les proportions 10 g d'argile pour 200 ml de solution. Le mélange argile/acide est ensuite séparé par simple filtration. La phase solide est lavée à l'eau distillée, elle est ensuite séchée à l'étuve à 60°C pendant 24h et enfin broyée puis conservée à l'abri de l'humidité jusqu'au moment de l'utilisation.

#### b. Caractérisations

Les techniques de caractérisation utilisées pour mettre en évidence les différentes modifications structurales apportées à la montmorillonite avant et après son activation ainsi que pour la caractérisation du produit de la réaction de Biginelli sont :

- ❖ **Diffraction des Rayons X (DRX)** : qui donne des informations sur les modifications structurales au niveau du réseau cristallin de la montmorillonite en fonction de la température de la solution d'activation par le suivi de la distance  $d_{001}$ . Les spectres de DRX sont réalisés à l'université de Biskra avec  $0^\circ < 2\theta < 80^\circ$ .
- ❖ **Spectroscopie Infra Rouge (IR)** : Pour la montmorillonite, elle permet de détecter les

vibrations caractéristiques des liaisons chimiques existantes au niveau de la montmorillonite, elle peut aussi confirmer les résultats de la diffraction des rayons X. Pour le produit de la réaction chimique (DHPM), la spectroscopie IR a permis d'identifier les différentes liaisons du produit. Les spectres sont réalisés à l'université de Sétif avec  $400 < \lambda < 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### c. Mise en œuvre de la réaction de Biginelli

Dans un bicol de 100 ml, on met la benzaldéhyde (5mmol), l'acétoacétate d'éthyle (12 mmol), l'urée (6.25 mmol) et une quantité de catalyseur prise par rapport à la masse de la benzaldéhyde, le mélange réactionnel est mis sous agitation à reflux à la température de travail. Le montage est présenté sur la Figure II.1. L'avancement de la réaction est contrôlé par Chromatographie sur Couche Mince (CCM) après chaque 1h en utilisant un éluant constitué par un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle avec un rapport volumique de 1/4.



**Figure II.1 :** Montage de la réaction.

Pour la récupération du produit de la réaction de Biginelli, on a procédé aux étapes suivantes :

- ❖ Le mélange est lavé par le méthanol pour récupérer le produit final, on procède à la filtration du mélange.
- ❖ Le produit a été recueilli par évaporation lente dans la température ambiante.
- ❖ Afin d'obtenir un produit analytiquement pur, le produit est recristallisé dans l'éthanol chaud.
- ❖ Après la filtration, le produit est séché plusieurs heures puis pesé, les rendements ont été calculés selon la méthode présentée dans l'annexe I.
- ❖ Le produit obtenu est identifié par IR et la détermination du point de fusion avec un Banc-Kofler.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**



## Chapitre III: Résultats et discussion

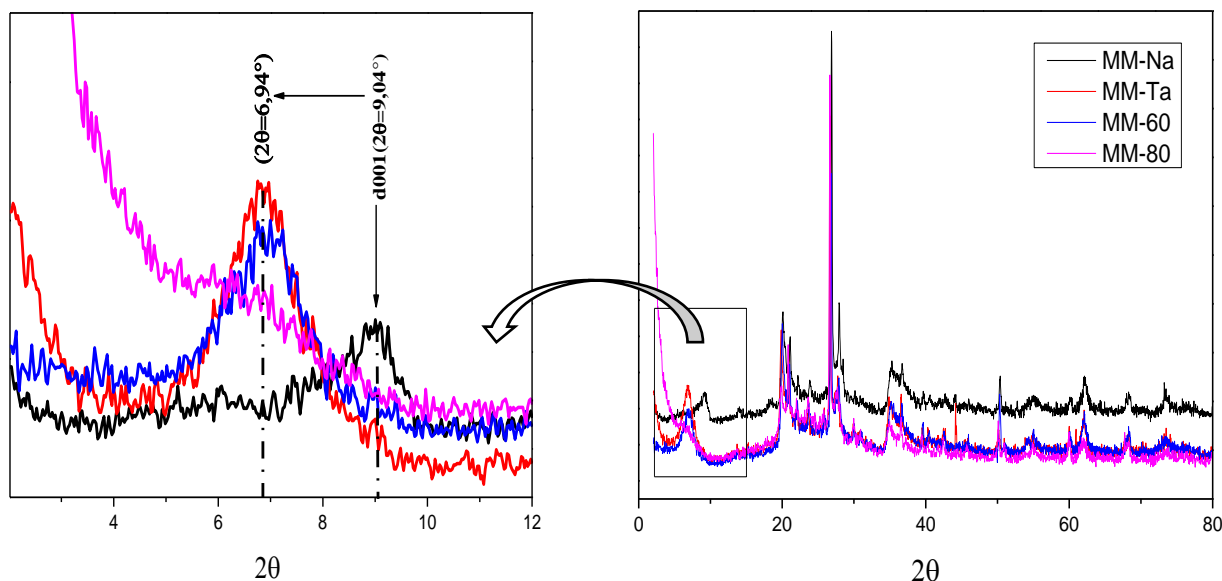
Ce chapitre est dédié à la présentation des différents résultats expérimentaux ainsi qu'à leur discussion.

### III.1 Caractérisation de la montmorillonite

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

Les spectres DRX des différents échantillons avant et après l'activation acide sont illustrés sur la Figure III.1. Pour la montmorillonite brute, on remarque la raie principale caractéristique de l'espace interfoliaire détectée à une valeur de  $2\theta=9.04^\circ$ , cette raie correspond à la distance basale  $d_{001}$ , on peut aussi constaté les autres pics caractéristiques de la montmorillonite qui sont situés à  $2\theta =19.7 ; 26 ; 28 ; 35 ; 36$  et  $62^\circ$  et qui sont attribués aux plans de réflexion (020) ; (110);(005) ;(200) ;(130) et (060) respectivement [55]. Ainsi que l'existence de certaines impuretés essentiellement le quartz à  $2\theta=20.89^\circ$  et  $50^\circ$ . Après l'activation acide, le pic caractéristique de l'espace interfoliaire a été décalé avec une intensité élevée de  $2\theta=9.04^\circ$  à  $2\theta= 6.94^\circ$  pour les échantillons traités à température ambiante et à  $60^\circ\text{C}$ , on note sa disparition pour l'échantillon traité à  $80^\circ\text{C}$ . Le décalage peut s'expliquer par le phénomène d'échange cationique des cations compensateurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ) par les protons  $\text{H}^+$  de la solution acide, par ailleurs la disparition de ce pic peut être attribuée à la destruction de l'espace interfoliaire  $d_{001}$  à cause de l'attaque acide.

En outre, les spectres DRX ne révèlent pas d'autres changements significatifs dans la structure des échantillons étudiés, les pics correspondant aux plans cristallins autres que (001) sont restés identifiés et ceci affirme que la structure en couche de la montmorillonite a été conservée après le processus d'activation et l'attaque acide n'affecte pas la structure bidimensionnelle de l'argile [56].

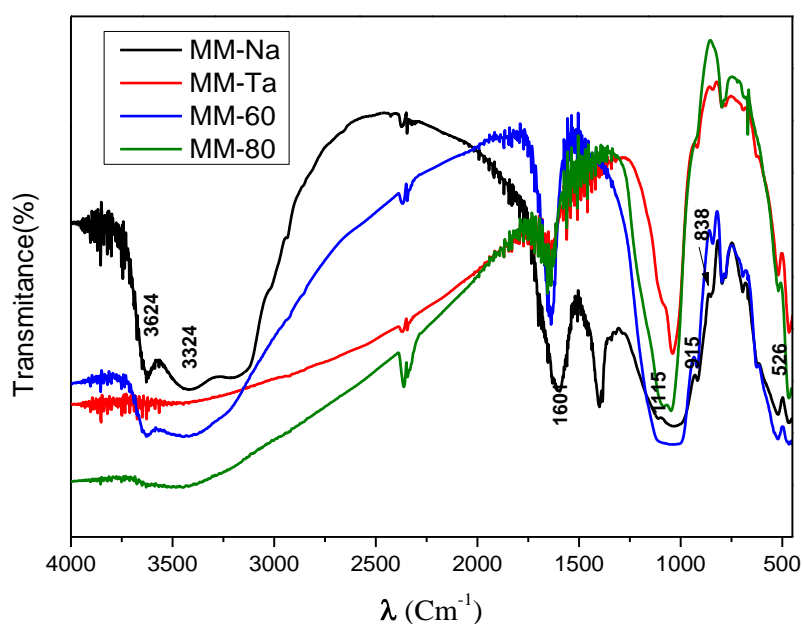


**Figure III.1:** Spectre des rayons X de la montmorillonite sodique et de la montmorillonite traitée à différentes températures.

### b. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres IR de la montmorillonite brute et traitées sont présentés sur la Figure III.2. Le spectre de la montmorillonite brute montre des bandes situées à  $3624$  et  $915\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyles liés aux cations octaédriques ( $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  et  $\text{Mg}^{+2}$ ). Les bandes à  $3324$  et  $1601\text{ cm}^{-1}$  sont dues au groupement OH de l'eau adsorbée à la surface de l'argile. Le spectre montre également la présence des bandes à  $838$  et  $534\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de flexion Al-O-Si de la couche tétraédrique [57].

Après l'activation acide, une diminution de l'intensité des bandes a été observée à  $3324$  et  $1601$ , pour la première bande ceci peut s'expliquer par la libération des groupes OH associés à l'eau adsorbée sur la surface d'argile, pour celle à  $1601$  la diminution est due au remplacement de la molécule d'eau adsorbée par les protons  $\text{H}^+$  de la solution d'activation. La disparition des bandes vers  $3624$  et  $915\text{ cm}^{-1}$  traduit l'attaque de la couche octaédrique. La couche tétraédrique a été également attaquée car les bandes à  $838$  et  $526\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la couche tétraédrique diminuent d'intensité alors que la bande vers  $1115\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de valence de la silice amorphe augmente d'intensité.



**Figure III.2 :** Spectre infrarouge de la montmorillonite sodique et de la montmorillonite traitée par l'acide à différentes températures.

### III.2 Tests catalytiques

Pour réaliser cette réaction, nous avons préparé le DHPM en présence de la montmorillonite comme catalyseur, cette montmorillonite a été traitée par l'acide sulfurique à différentes températures, en plus de la mise en évidence de l'effet de cette température sur la réaction, l'effet de certains paramètres tels que la température du milieu réactionnel, la quantité du catalyseur, la présence ou non du solvant, l'ordre de l'introduction des réactifs ont été étudiés, un test de régénération du catalyseur a été aussi réalisé.

Pour prouver l'effet du catalyseur, on note que la réaction a aussi été menée en l'absence du catalyseur et du solvant, la réaction a donné un rendement de 47 % pour un temps de 9 heures.

#### III.2.1 Réaction en présence de la montmorillonite traitée

Afin d'améliorer le temps et le rendement de la réaction nous avons étudié l'effet de quelques paramètres opératoires tel que l'effet de la température de la solution d'activation (traitement), l'effet de la masse du catalyseur et l'influence de la température de la réaction ainsi que l'effet de l'ordre d'introduction des réactif.

### III.2.2 Effet de la température de la solution d'activation de la montmorillonite

Les résultats de la réaction de Biginelli en présence des montmorillonites traitées par l'acide sulfurique 1 mol/L aux trois températures (25 °C, 60 °C et 80°C) sont donnés sur le Tableau III.1.

**Tableau III.1:** Rendement de la réaction pour différentes température de la solution d'activation.

Température de traitement	25°C	60°C	80°C
Temps (h)	7	5.30	6
Rdt%	66	67	76

Le rendement augmente de 66% à 76% en fonction de la température de traitement de la montmorillonite par l'acide sulfurique. Ceci confirme que l'augmentation de la température de la solution d'activation a créé plus de sites acides dans la montmorillonite qui sont responsable de l'augmentation du rendement.

Nous avons alors continué le travail avec la montmorillonite traitée par l'acide sulfurique à la température de 80°C en étudiant l'effet de différents paramètres.

### III.2.3 Effet de la masse

Nous avons choisis trois pourcentages massiques pour le test catalytique (5%,10%,15%). En réalisant la réaction à 80°C.

**Tableau III.2 :** Rendement pour différents pourcentages massiques de catalyseur.

Masse (%)	5	10	15
Temps(h)	6	5	4,30
Rdt%	76	54	51

D'après les résultats du tableau, on constate que la masse de 5% a donné le meilleur rendement, le résultat est expliqué par le fait que l'augmentation de la quantité de catalyseur rend le milieu réactionnel pâteux, difficile à agiter surtout que la réaction est réalisée en absence du solvant, ce qui empêche le mélange des différents réactifs et par conséquent limite leur diffusion et leur adsorption sur la surface du catalyseur sachant que ces étapes sont fondamentales dans l'acte catalytique hétérogène.

Le travail est alors poursuivi avec une masse de 5%.

### III.2.4 Effet de la température de la réaction

Pour fixer la meilleure température de la réaction, celle ci est examinée à trois températures différentes (45 °C, 80°C et 100 °C).

**Tableau III.3:** Rendement pour différentes températures de la réaction.

Température	45	80	100
Temps (h)	7,30	6	4
Rdt%	24	76	50

D'après les résultats du tableau on voit dans notre cas que la température de 45 °C a donné un rendement faible, parce qu'elle n'a pas facilité et aidé à la diffusion et l'adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur.

La température qui a donné un meilleur rendement est 80 °C

Le rendement a encore diminué à la température de 100 °C, cela peut être expliqué par l'ouverture du bicol chaque heure pour contrôler la réaction, ce qui provoque l'évaporation des réactifs à l'extérieure du bicol.

### III.2.5 Effet de l'ordre de l'introduction des réactifs

En catalyse hétérogène, il est bien connu que l'adsorption des réactifs à la surface du catalyseur est une étape importante et peut être même limitante de la réaction chimique. Nous avons tenté de voir l'effet de l'ordre d'introduction des réactifs dans le milieu réactionnel, on a alors procédé de 6 manières différentes.

**1<sup>ème</sup> Procédé :** Procédé de Biginelli, on introduit les trois réactifs en même temps sous agitation sans solvant en présence du catalyseur.

**2<sup>er</sup> procédé :** Mettre sous agitation la benzaldéhyde et le catalyseur sans solvant pendant 2 heures. Après ce temps on y ajoute l'urée et l'acétoacétate d'éthyle.

**3<sup>ème</sup> Procédé :** Mettre sous agitation l'acétoacétate d'éthyle et le catalyseur sans solvant pendant 2 heures. Après ce temps on y ajoute l'urée et la benzaldéhyde.

**4<sup>ème</sup> Procédé :** Mettre sous agitation l'acétoacétate d'éthyle et la benzaldéhyde avec le catalyseur sans solvant pendant 2 heures. Après ce temps on y ajoute l'urée.

**5<sup>ème</sup> Procédé :** Mettre sous agitation l'acétoacétate d'éthyle et l'urée avec le catalyseur sans solvant pendant 2 heures. Après ce temps on y ajoute la benzaldéhyde.

**6<sup>ème</sup> Procédé :** Mettre sous agitation la benzaldéhyde et l'urée avec le catalyseur sans solvant pendant 2 heures. Après ce temps on y ajoute l'acétoacétate d'éthyle.

**Remarque :** la durée de 2h est pour laisser l'action du phénomène d'adsorption qui est une étape importante de l'acte catalytique.

Les valeurs du rendement pour chaque procédé sont présentées dans le tableau III.4.

**Tableau III.4:** Rendement pour chaque procédé.

Procédés	1	2	3	4	5	6
Temps(h)	6	7	6	8	7,30	7
Rdt%	76	50	56	71	78	44

Les résultats obtenus montrent l'importance de l'ordre de l'introduction des réactifs sur le rendement et le temps de la réaction, en effet, les rendements obtenus avec le 5<sup>ème</sup> et le 1<sup>ème</sup> procédé sont les plus élevés (78% et 76%) par rapport au résultat obtenu pour les autres procédés qui nous ont donnés des rendements inférieurs dans des temps comparables. On voit que l'introduction de l'acétoacétate d'éthyle avec l'urée en présence du catalyseur donne un meilleur rendement ce qui peut donner une idée sur le mécanisme réactionnel qui reste à vérifier par des travaux plus poussés.

### III.2.6 Effet de solvant

Sachant que le solvant est un liquide généralement inerte qui dissout les réactifs, leur permettant ainsi d'entrer en contact et d'interagir. Nous nous sommes penchés sur l'étude de l'effet de la présence du solvant sur la réaction de Biginelli. Dans notre étude nous avons choisi deux solvants : l'éthanol et le cyclohexane.

**Tableau III.5:** Rendement de la réaction pour différents solvant.

Solvant	Ethanol	Cyclohexane
Temps (h)	7,30	8
Rdt%	51	53

On remarque qu'en présence de solvant, le rendement et le temps des réactions ne sont pas améliorés.

Quand on introduit les réactifs en présence de solvant, il peut y avoir une compétition de leur adsorption sur le catalyseur ce qui peut changer leur nature et donc diminuer leur réactivité les uns envers les autres.

### III.2.7 Régénération du catalyseur

Une tentative de voir l'efficacité du catalyseur après deux utilisations a été réalisée dans cette partie.

Nous avons récupéré, par simple filtration, la montmorillonite utilisée dans le cas de la réaction où nous avons fait l'introduction de deux réactifs (l'acétoacétate d'éthyle, urée), elle a été lavée simplement par l'éthanol, nous l'avons réutilisée pour un autre cycle catalytique dans les mêmes conditions.

Les valeurs du rendement pour chaque cycle du catalyseur sont présentées dans le tableau III.6.

**Tableau III.6 :** Rendement pour chaque cycle.

Cycle	Cycle 1	Cycle 2
Temps (h)	7,30	7,30
Rdt%	78	67

On remarque que la valeur du rendement a baissé de 11% quand la montmorillonite est récupérée au bout de la deuxième utilisation. On peut dire que le catalyseur garde toujours sa propriété d'activer la réaction si on le compare à la réaction sans catalyseur, même si son activité a baissé, ce résultat n'est pas déterminant car la méthode de régénération n'a pas été optimisée et peut être améliorée en utilisant un autre solvant pour le lavage de la montmorillonite.

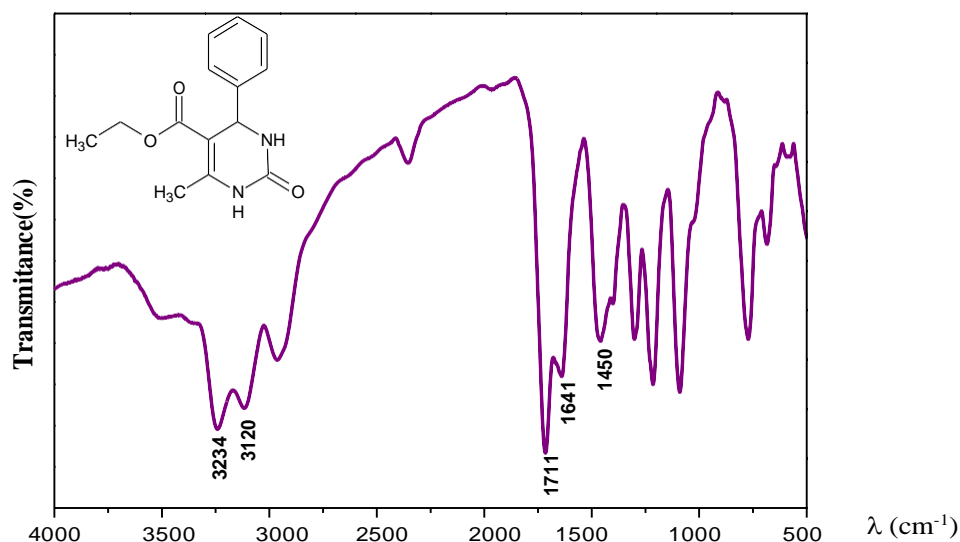
### III.3 Caractérisation de produit organique (DHPM)

Afin de confirmer que notre produit est le même produit de la réaction de Biginelli (DHPM), nous avons caractérisé par spectroscopie infrarouge et nous avons aussi déterminé leur point de fusion.

#### a. Spectroscopie infrarouge de produit DHPM

Le spectre IR de produit de la réaction de Biginelli (DHPM) est illustré sur la Figure III.3. Le spectre de produit DHPMs est défini par la présence de deux bandes consécutives attribuées aux deux liaisons NH du noyau DHPM qui se présentent respectivement à environ 3234 et 3120  $\text{cm}^{-1}$ . La bande qui apparaît vers 1711  $\text{cm}^{-1}$  est due au groupement C=O de la fonction ester alors que la bande du groupement C=O de la fonction amide est située à 1641  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre montre aussi une bande à 1450  $\text{cm}^{-1}$ , cette bande correspond à la liaison C=C.

Les résultats trouvés par IR sont en bon accord avec littérature donc ces résultats confirment l'obtention du produit DHPM pur.



**Figure III.3 :** spectre infrarouge de produit organique DHPMs.

### b. Point de fusion

Les valeurs de point de fusion du produit de la réaction avec différents catalyseurs sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau III.7 :** Point de fusion du produit de la réaction avec différents catalyseurs.

Catalyseur	Point de fusion (°C)
MM-Ta	206
MM-60	210
MM-80	206

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les travaux soutenant sur le point de fusion du DHPM [210-212°C] [58,59]. Ce qui confirme que le produit obtenu est le même produit de Biginelli dans toutes les réactions réalisées.

### III.4 Conclusion

En conclusion de cette partie on peut dire que

- L'utilisation de la montmorillonite traitée par l'acide sulfurique à différentes températures a montré son activité catalytique vis-à-vis de la réaction de Biginelli du point de vue rendement et temps de réaction.
- L'effet de la température de la solution d'activation est remarquable, la montmorillonite



traitée à la température de 80 °C a donné un rendement plus élevé que les autres.

- La masse catalytique présente une influence sur le temps et le rendement de la réaction : elle a donné un bon rendement avec un pourcentage massique de 5%, par contre l'augmentation de la masse du catalyseur a donné un rendement faible malgré l'augmentation des sites acides et ceci est dû à l'agitation difficile de la réaction.
- L'ordre d'introduction des réactifs dans le milieu réactionnel semble jouer un rôle important dans l'amélioration du rendement.
- La réaction avec solvant donne des rendements faibles comparée à la réaction sans solvant cela est dû à la compétition d'adsorption des réactifs et du solvant sur la surface du catalyseur ce qui diminue leur réactivité les uns envers les autres.
- On peut régénérer la montmorillonite par simple filtration, reste à trouver les meilleures conditions de régénération.
- La réaction dans le milieu sec rend le procédé plus sécuritaire que ce soit pour l'homme ou pour l'environnement.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la température de la solution acide d'activation de la montmorillonite de Maghnia sur la catalyse de la réaction de Biginelli, l'effet des paramètres opératoires a aussi été aussi étudié.

D'autre part, il est aussi question de focaliser le travail sur la réaction sans solvant pour entrer dans le cadre de la chimie verte qui vise à respecter l'environnement par l'utilisation de méthodes de synthèse plus respectueuses et moins polluantes.

La montmorillonite activée a été caractérisée par Diffraction des Rayons X (DRX) et par spectroscopie Infrarouge (IR), la réaction a été suivie par Chromatographie sur Couche Mince (CCM) et le produit de la réaction a été analysé par IR et par mesure de sa température de fusion.

Pour la réalisation des tests catalytiques, on a dans un premier temps mis en évidence l'effet de la température de la solution d'activation de la montmorillonite sur la réaction de Biginelli sans solvant, on a alors traité la montmorillonite par une solution d'acide sulfurique 1Molaire à trois températures différentes (25°C, 60°C et 80°C).

Par la suite une étude paramétrique a été réalisée en prenant en compte l'effet de la quantité du catalyseur, la température de la réaction et l'ordre de l'introduction des réactifs, à titre comparatif, la réaction a aussi été testée en présence de deux solvants.

La caractérisation a montré que la montmorillonite traitée à 80°C, est différente des deux autres traitées à 25°C et 60°C, la DRX a prouvé que l'espace interfoliaire a disparu pour la première sans altérer les raies des feuillettes ce qui prouve qu'il y a eu enchevêtrement des feuillettes.

Les tests catalytiques ont montré que la montmorillonite traitée à 80°C a donné un meilleur rendement de la réaction (76%,6h) par rapport aux deux autres (25°C, 60°C) ayant donné respectivement (66% en 7h, 67% en 5h30mn.).

L'étude paramétrique réalisée par la montmorillonite traitée à 80°C, a révélé que pour les quantités de catalyseur choisies en pourcentages massiques (5%, 10%, 15%), le rendement de la réaction diminue en fonction de la masse du catalyseur ce qui est lié à la texture du mélange réactionnel qui devient pâteux et difficile à agiter en augmentant la quantité du catalyseur. Pour l'effet de la température de la réaction variant de 45 °C passant par 80°C et allant jusqu'à 100 °C, le meilleur résultat a été trouvé avec la température 80°C (76%,6h).

La réaction en présence du solvant a abouti à des résultats qui confirment que la réaction sans solvant est meilleure en terme de rendement et donc plus respectueuse de l'environnement.

L'étude que nous avons menée montre aussi que l'ordre d'introduction des réactifs est important et peut donner une idée sur le mécanisme réactionnel et le phénomène d'adsorption des réactifs sur le catalyseur.

Pour le test de régénération du catalyseur, on peut dire que les conditions de régénération peuvent être améliorées.

La structure du produit de la réaction DHPM a été élucidée sans difficultés par la spectroscopie IR et la détermination de la température de fusion, les résultats obtenus sont tous conformes aux données rapportées dans la littérature.

Ce travail peut être complété par l'étude approfondie des conditions de régénération du catalyseur ainsi que par la variation des réactifs pour produire d'autres DHPMs.

**Références**

**Bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1] : L. Djouadi, *Activité photocatalytique des nanocomposites à base de TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>2</sub>*, Mémoire de magistère, U. Blida, 2010.
- [2] : M. Zenasni, *Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue)*, Thèse de doctorat, U.Lorraine, 2015.
- [3] : L.Youcef, et al., *Purification et caractérisation de l'attapulгите algérienne. application à l'adsorption du bleu de methylene. Appl. à l'adsorption du bleu methylene*, Mémoire de magistère, U.D'Oran 2012.
- [4] : M. Bouchaar, *Conception d'un montage de microfabrication pour les nanocomposites à base de résines thermoplastiques*, Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, 2011.
- [5] : H.Dahai, et al., *The Laboratory-Based HySpex Features of Chlorite as the Exploration Tool for High-Grade Iron Ore in Anshan-Benxi Area, Liaoning Province, Northeast China*, Applied Sciences, 10 21, 2020, 7444.
- [6] : L. Bouna, *Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO<sub>2</sub> en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueu.* Thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse, 2012.
- [7] : C. Charbonneau, *Structures et propriétés rhéologiques d'hydrogels à dynamique contrôlée obtenus par l'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles*, Thèse de doctorat, U. Maine, 2012.
- [8] : Al-Asheh, Set al., *Adsorption of phenol using different types of activated bentonites*, Separation and purification technology ,3 1, 2003, 1.
- [9] : A.Habi, et al., *Etude de la morphologie et des propriétés thermiques et mécaniques des mélanges PLA/PCL en présence de deux argiles: c30b et c15a*, Thèse de doctorat, U. béjaia, 2013.
- [10] : B. Belhalfaoui, *Etude de l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse par une bentonite et une cellulose modifiée*, Thèse de doctorat, U.Boumerdes, 2010.

- [11] : N. Daas, *Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés: Application à l'élimination des micropolluants*. Thèse de doctorat, U. Ferhat Abbase setif, 2018.
- [12] : E. Tavani, et al., *Adsorption of sulphuric acid on smectite from acidic aqueous solutions*, *Cerâmica*, 45 295, 1999, 13.
- [13] : S .Yariv, et al., *Geochemistry of colloid systems: for earth scientists*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1, 2012.
- [14] : A. Gannouni, et al., *Acid activation of some clay from south Tunisian preparation of bleaching grounds for vegetable oils*, *J Soc Tun* ,4 ,2001, 1357.
- [15] : G. J. Ross, *Structural decomposition of an orthochlorite during its acid dissolution*, *The Canadian Mineralogist*, 9 4, 1968,522.
- [16] : Abdul-Latif, et al.,*Kinetics of acid-dissolution of palygorskite (attapulgate) and sepiolite*, *Clays and Clay Minerals*, 17 3 ,1969, 16.
- [17] : D.Taylor, et al., *Society of Mining Engineers of AIME, Transactions* ,282 ,1988.
- [18] : Neji,et al., *Activation d'une argile smectite Tunisienne à l'acide sulfurique: rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile journal*, de la Société Chimique de Tunisie ,11, 2009,191.
- [19] : F. Zahaf, *Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants*, U.mascara, 2017.
- [20] : J. M. Adams, *Synthetic organic chemistry using pillared, cation-exchanged and acid-treated montmorillonite catalysts—A review*, *Applied Clay Science*, 2 4 ,1987,309.
- [21] : K.El Adraa, *Design de composites verts pour la dépollution des terres agricoles: Expérience et théorie*,Thèse de doctorat, U . Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.
- [22] : R. Gregory, et al., *The production of ethyl acetate from ethylene and acetic acid using clay catalysts*, *Clay minerals* ,184 ,1983, 431.
- [23] : Shen, Yun-Hwei, *Removal of phenol from water by adsorption–flocculation using organobentonite*,*Water research* ,36 5, 2002, 1107.

- [24] : Jiang, Jia-Qian, et al., *Comparison of modified montmorillonite adsorbents: part I: preparation, characterization and phenol adsorption*, *Chemosphere*, 47 7, 2002, 711.
- [25] : Munyai Brenda, Tchikaoui Fatiha, *Valorisation du glycérol sur catalyseur à base de montmorillonite*, Mémoire de Master, U. Blida, 2017.
- [26] : P .Meunier, et al., *Montmorillonite clay as a reagent for vitamin A*, *Bulletin de la Societe de chimie biologique* ,25 ,1943, 327.
- [27] : D .Cornet, *Catalyse hétérogène*, *Technique de l'ingénieur*, J 1250.
- [28] : C. Khiaar, *Etude de réactions multicomposants sur de nouveaux catalyseurs via la réaction biginelli et par voie radicalaire* , Thèse de doctorat, U. Mouloud Mammer tizi ouzou, 2018.
- [29] : K .Folkers ,et al., *Researches on pyrimidines. Cxxx. Synthesis of 2-keto-1, 2, 3, 4-tetrahydropyrimidines*, *Journal of the American Chemical Society*, 54 9, 1932, 3751.
- [30] : K.Folkers, et al., *Researches on pyrimidines. CXXXIII. Some reactions and derivatives of 2-keto-4-phenyl-5-carbethoxy-6-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydropyrimidine*, *Journal of the American Chemical Society*, 55 7 ,1933, 2886.
- [31] : M.Barbero, et al., *A Brønsted acid catalysed enantioselective Biginelli reaction*, *Green Chemistry*, 19 6 ,2017, 1529.
- [32] : M. Mohammadizadeh, *Trifluoroacetic acid as an effective catalyst for Biginelli Reaction: one-pot, three-component synthesis of 3, 4-Dihydropyrimidin-2 (1H)-ones (and-Thiones)*, *E-Journal of Chemistry*, 8 S1, 2011, S266.
- [33] : Y .Yu, et al., *One-pot synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones using chloroacetic acid as catalyst*, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* ,17 12, 2007 , 3508.
- [34] : I.Suzuki, et al., *Metal triflimide as a Lewis acid catalyst for Biginelli reactions in water*, *Tetrahedron letters* ,47 45, 2006,7861.
- [35] : Y.Qiu, et al., *Efficient stable and reusable Lewis acid–surfactant-combined catalyst: One-pot Biginelli and solvent-free esterification reactions*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*,392 , 2014, 76.



- [36] : C.Ranu, Brindaban, et al., *Indium (III) chloride-catalyzed one-pot synthesis of dihydropyrimidinones by a three-component coupling of 1, 3-dicarbonyl compounds, aldehydes, and urea: an improved procedure for the Biginelli reaction*, The Journal of organic chemistry, 65 19, 2000, 6270.
- [37] : N.Fu, et al., *Indium (III) bromide-catalyzed preparation of dihydropyrimidinones: improved protocol conditions for the Biginelli reaction*, Tetrahedron, 58 24, 2002, 4801.
- [38] : B.Gangadasu, et al., *Calcium chloride catalyzed three component one-pot condensation reaction: An efficient synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones*, 2006.
- [39] : G.Kour, et al., *SiO<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>: An efficient and recyclable heterogeneous catalyst for one-pot synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 392, 2014, 260.
- [40] : K.Kouachi, et al., *Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the Biginelli reaction. Effect of Mo loading*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 395, 2014, 210.
- [41] : A .Debache, et al., *A one-pot multi-component synthesis of dihydropyrimidinone/thione and dihydropyridine derivatives via Biginelli and Hantzsch condensations using t-BuOK as a catalyst under solvent-free conditions*, The Open Organic Chemistry Journal, 6, 1, 2012.
- [42] : Z .Kelemen, et al., *An organocatalytic ionic liquid*, Organic & biomolecular chemistry, 9 15 ,2011 ,5362.
- [43] : J .Joseph, *Ion exchange resins as recyclable and heterogeneous solid acid catalysts for the Biginelli condensation: an improved protocol for the synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2-ones*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 247 1,2 ,2006 99.
- [44] : V .Polshettiwar, et al., *Biginelli reaction in aqueous medium: a greener and sustainable approach to substituted 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones*, Tetrahedron Letters , 48 4, 2007, 7343.
- [45] : Belferdi, Fatiha, et al., *Effect of the Exchanged Cation in an Algerian Montmorillonite Used as a Heterogeneous Catalyst for Biginelli Reaction*, Acta Chimica Slovenica ,2021.
- [46] : K.Folkers, et al., *Researches on pyrimidines. CXXXVI. the mechanism of formation of tetrahydropyrimidines by the biginelli reaction I*, Journal of the American Chemical Society, 55 9, 1933, 3784.

[47] : M. Kamal, et al., *A mechanistic investigation of Biginelli reaction under base catalysis*, Tetrahedron letters, 52 28, 2011,3605.

[48] : C. Kappe, *Recent advances in the Biginelli dihydropyrimidine synthesis. New tricks from an old dog*, Accounts of Chemical Research, 33 12 ,2000 879.

[49] : C. Kappe, *A reexamination of the mechanism of the Biginelli dihydropyrimidine synthesis support for an N-Acyliminium ion intermediate*1, The Journal of organic chemistry, 62 21 ,1997, 7201.

[50] : F .Bali,et al., *Développement de nouveaux catalyseurs à base de cuivre la réaction de Biginelli dans un milieu exempt de solvant*,Thèse de doctorat, U. Bejaia, 2015.

[51] : C. Kappe, et al., *Microwave-assisted high-speed parallel synthesis of 4-aryl-3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones using a solventless Biginelli condensation protocol*, Synthesis, 1999 10 ,1999 , 1799.

[52] : S.Acharjee, et al., *Design synthesis and pharmacological screening of hybrid molecules as antihypertensives*, Medicinal Chemistry Research ,2 .6 ,2011, 705.

[53] : O. Alam, et al., *Antihypertensive activity of newer 1, 4-dihydro-5-pyrimidine carboxamides: Synthesis and pharmacological evaluation*, European journal of medicinal chemistry, 45 11,2010,5113.

[54] : H.Khalaf, et al., *Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite*, Microporous Materials, 8 3,4,1997, 141.

[55] : S. Shinde, *Cascade Reductive Etherification of Bioderived Aldehydes over Zr-Based Catalysts*, ChemSusChem ,10 20 ,2017, 4090.

[56] : Z.Ibrahim, et al., *Adsorption of Pyridine onto Activated Montmorillonite Clays: Effect Factors, Adsorption Behavior and Mechanism Study*, American Journal of Analytical Chemistry, 9 10 ,2018, 464.

[57] : A, Szymaszek, et al., *Modified bentonite-derived materials as catalysts for selective catalytic reduction of nitrogen oxides*, Chemical and Process Engineering ,2020,13,24.

**[58]** : A. Farhadi, et al., *Synthesis of Some Biginelli-type Products: Nano Alumina Sulfonic acid (NASA) Catalyzed under Solvent-free Condition*, Journal of Applied Chemical Research, 12 1, 2018, 48.

**[59]** : S. Prakash, et al., *Green synthesis of copper oxide nanoparticles and its effective applications in Biginelli reaction, BTB photodegradation and antibacterial activity*, Advanced Powder Technology, 29 12, 2018, 3315.

# **Annexes**

## Annexe 1

### Les propriétés physico chimique des réactifs

Réactifs	Propriétés physico -chimique
Benzaldéhyde	<ul style="list-style-type: none"><li>• La formule brute : <math>C_7H_6O</math></li><li>• Masse molaire : 106.1219g / mol</li><li>• T° de fusion : 26° C</li><li>• T° d'ébullition : 179° C</li><li>• Solubilité: légèrement soluble dans l'eau, l'éthanol, acétone.</li><li>• La mass volumique: liquide 1,046 g /cm<sup>3</sup>.</li><li>• Pression de vapeur : 130 Pa.</li></ul>
Urée	<ul style="list-style-type: none"><li>• Formule brute : <math>CH_4N_2O</math></li><li>• Masse molaire : 60.0553 g/mol</li><li>• T°de fusion : 132.7 à 135 °C</li><li>• Solubilité : 1080g/ 1 à 20°C</li><li>• Masse volumique : 1.335 g/cm<sup>3</sup> (solide)</li></ul>
Acétotacétate d'éthyle	<ul style="list-style-type: none"><li>• Formule brute : <math>C_6H_{10}O_3</math></li><li>• Masse molaire : 130 g/mol</li><li>• T°de fusion : 45 C°</li><li>• T° d'ébullition : 180.8 ° C</li><li>• Solubilité : 111g/ 1</li><li>• Masse volumique : 1.03 g/cm<sup>3</sup></li></ul>

## Annexe 2

### Calcul du rendement

$$m_{\text{papier filtre}} = 1.08 \text{ g}$$

$$m_{\text{papier filtre}} + m_{\text{produit}} = 1.64 - 1.08 = 0.56 \text{ g} = 560 \text{ mg}$$

$$n_{\text{produit}} = \frac{560}{260.3} = 2.15 \text{ mmol}$$

$$R = n_{\text{produit}}/n_{\text{benzaldehyde}} \cdot 100 = 2.15/5.100 = 43.02\%$$

## Résumé

Dans ce travail, une montmorillonite algérienne est traitée par l'acide sulfurique puis utilisée comme catalyseur hétérogène dans la réaction de Biginelli pour synthétiser des dihydropyrimidinones. L'accent est mis sur l'étude de l'effet de la température de la solution de traitement sur le rendement et la cinétique de la réaction. La caractérisation de la montmorillonite est réalisée par la diffraction des rayons X et la spectroscopie Infra Rouge IR, le produit de la réaction de Biginelli est caractérisé par IR et par la détermination de son point de fusion. L'étude porte également sur l'effet de certains paramètres sur le rendement et la cinétique de la réaction, en particulier l'effet de la quantité du catalyseur, de la température de la réaction, du solvant ainsi que l'effet de l'ordre d'introduction des réactifs dans le milieu réactionnel. Enfin, un test de régénération du catalyseur a été réalisé.

Les résultats obtenus sont intéressants et montrent que la montmorillonite traitée est compétitive avec d'autres catalyseurs hétérogènes et homogènes coûteux.

**Mots-clés :** montmorillonite, catalyseur hétérogène, réaction de Biginelli.

## Abstract

In this work, an Algerian montmorillonite is treated with sulfuric acid and then used as a heterogeneous catalyst in the Biginelli reaction to synthesize dihydropyrimidinones. The focus is on the study of the effect of the treatment solution temperature on the yield and the kinetic of the reaction. The characterization of montmorillonite is carried out by X-ray diffraction and InfraRed IR spectroscopy. The product of the Biginelli reaction is characterized by IR and by the determination of the melting point. The study also relates to the effect of some parameters on the yield and the kinetic of the reaction, particularly the effect of catalyst amount, reaction temperature, solvent as well as the order of introduction of the reagents into the reaction medium. Finally, a catalyst regeneration test was performed. The obtained results are interesting and show that the treated montmorillonite is competitive with other expensive heterogeneous and homogeneous catalysts.

**Keywords:** montmorillonite, heterogeneous catalyst, Biginelli reaction.

## المخلص

في هذا العمل، تتم معالجة المونتموريلونيت الجزائري بحمض الكبريتيك ثم يتم استخدامه كمحفز غير متجانس في تفاعل بيجينيلي لتصنيع ثنائي هيدرو بيريميدينون. يتم التركيز على دراسة تأثير درجة حرارة محلول المعالجة على ناتج التفاعل والحركية. يتم توصيف المونتموريلوناييت عن طريق حيود الأشعة السينية والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، ويتميز ناتج تفاعل بيجينيلي بالأشعة تحت الحمراء وبتحديد نقطة الانصهار. تتعلق الدراسة أيضًا بتأثير معلمات معينة على مردود وحركية التفاعل، ولا سيما تأثير كمية المحفز ودرجة حرارة التفاعل والمذيب وكذلك تأثير ترتيب إدخال الكواشف في وسط التفاعل. أخيرًا، تم إجراء اختبار تجديد المحفز.

النتائج التي تم الحصول عليها مثيرة للاهتمام وتظهر أن المونتموريلوناييت المعالج منافس للعوامل المحفزة الأخرى غير المتجانسة والمتجانسة باهظة الثمن.

**الكلمات المفتاحية:** مونتموريلوناييت، محفز غير متجانس، تفاعل بيجينيلي.

