

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

UNIVERSITE MOHAMMED SEDDIK BENYAHIA-JIJEL

Faculté des sciences et technologies

Département de génie des procédés



Thèse présentée par

Lamia Bouchenka

Pour l'obtention d'un diplôme de Doctorat LMD

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés

Intitulé

Effet des traitements thermiques et chimiques sur les propriétés catalytiques d'une argile algérienne utilisée comme catalyseur pour la synthèse des dihydropyrimidines

Soutenue devant le jury composé de :

Pr. Kamal Rida	Professeur, Université de Jijel	Président
Pr. Farida Bouremmad	Professeur, Université de Jijel	Rapporteur
Pr. Mokhtar Boutahala	Professeur, Université de Sétif	Examineur
Pr. Omar Bouras	Professeur, Université de Blida	Examineur
Dr. Fatima Zohra Hallala	Maitre conférence A, Université de Jijel	Examinatrice

Année universitaire 2023/2024

DEDICACE

A la mémoire de mon défunt père

A la plus proche personne qui m'a beaucoup encouragée à pour suivre le bon chemin, qui m'a donnée l'amour, la tendresse et la volonté, c'est grâce à toi que je poursuis mon chemin, chère maman, Merci et que Dieu te garde et te bénisse

A mes sœurs

A mes frères

A mon mari

A ma fille

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Cette thèse est le fruit des années de travail au sein du Laboratoire des Interactions Matériaux-Environnement (LIME) à l'université Mohamed Seddik Ben yahia - Jijel.

Tout d'abord, je voudrais remercier ma directrice de thèse **Mme Farida Bouremmad**, professeure à l'université de Jijel pour la direction de cette thèse, Ses capacités scientifiques, ses encouragements et surtout pour la confiance qu'elle m'a accordée. Sa confiance m'a aidée à mener à bien ce travail. Elle m'a donnée beaucoup de connaissances et c'est grâce à elle que j'ai découvert le plaisir et la patience nécessaires dans ce domaine de recherche.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury pour leurs précieux commentaires qui m'aideront certainement à améliorer ce projet de recherche en particulier, et aussi ma façon d'aborder la science au cours de ma carrière. Je tiens à remercier : **Pr. Boutahala Mokhtar** de l'université de Sétif, **Pr. Bouras Omar** de l'université de Blida et madame **Hallala Fatima Zohra**, Maitre conférence A de l'université de Jijel.

Mes remerciements les plus sincères vont également à Mr. **Kamal Rida**, professeur à l'université de Jijel, pour avoir accepté de présider ce jury.

Je voudrais également remercier le professeure **Musa Mutlu Can** (Turquie), le professeur **Mehmet Ali Gulgun** (Turquie) et le professeur **Federico Berti** (Italie) pour la confiance qu'ils m'ont donnée en m'accueillant au sein de leurs laboratoires et pour avoir mis à ma disposition tous les moyens pour la réalisation de ce travail.

Mes grands remerciements sont également adressés à **ma mère, à mes frères, à mes sœurs** et à toute ma famille pour leurs encouragements dans les moments difficiles et pour m'avoir toujours aidée à atteindre mes objectifs. Je n'oublie de remercier aussi mon mari "**Adel**" pour son aide et son soutien, il m'a beaucoup encouragée et poussée à me lancer dans cette aventure et un grand merci à ma fille "**Rahma**".

Je voudrais remercier mes amis qui m'ont apportée un grand soutien au cours de cette thèse : **Feyrouz, Yasmine, Ibtihal, Amel, Darya** (Turquie) et **Fatima Zohra** (Turquie). Je tiens à les remercier particulièrement pour les bons moments et les beaux souvenirs pendant la préparation de cette thèse.

Mes remerciements vont aussi à **M^{elle} S. Aouka** ingénieure au laboratoire LIME et **Mr. R. Boubellout** ingénieure aux laboratoires du département du génie des procédés pour leur aide.

Sans doute, j'ai oublié quelques noms, mais je sais que je serai à jamais reconnaissante à ces âmes bienveillantes qui m'ont aidée à traverser cette période de thèse.

Merci à tous

SOMMAIRE

Liste des abréviations.....	x
Liste des figures	xi
Listes des tableaux	xiii
Chapitre I. Argiles.....	3
I.1. Généralités.....	3
I.2. Morphologie des argiles	3
I.3. Structure des argiles	4
I.3.1. Couche tétraédrique	4
I.3.2. Couche octaédrique.....	4
I.3.3. Espace interfoliaire	5
I.4. Propriétés des minéraux argileux	6
I.5. Classification des minéraux argileux	6
I.5.1. Minéraux phylliteux.....	7
I.5.1.1. Minéraux de type 1 :1 ou TO.....	7
I.5.1.2. Minéraux de type 2 :1 ou TOT	8
I.5.1.3. Minéraux de type 2 :1 :1 ou TOTO	8
I.5.2. Minéraux fibreux (Minéraux à pseudo-feuillet à faciès fibreux).....	8
I.5.3. Minéraux inter-stratifiés.....	8
I.6. Montmorillonite	8
I.6.1. Propriétés de la montmorillonite.....	9
I.6.1.1. Acidité de surface	9
I.6.1.2. Capacité d'échange cationique (CEC).....	10
I.6.1.3. Gonflement	10
I.6.2. Modification de la montmorillonite	11
I.6.2.1. Activation acide	11
I.6.2.2. Activation thermique	12
I.6.2.3. Montmorillonite organiquement modifiée.....	12
I.6.2.4. Montmorillonite pontée	13
I.6.3. Montmorillonite comme catalyseur dans les synthèses organiques	14
I.7. Réaction de Biginelli.....	15
I.7.1. Découverte de réaction de Biginelli	15
I.7.2. Mécanisme de synthèse de DHPM	16
I.7.3. Importance de la réaction de Biginelli	18
I.7.4. Stratégies de réaction multicomposants pour la synthèse de DHPMs.....	18
I.7.4.1. Synthèse des DHPMs dans des conditions sans solvant.....	18

I.7.4.2.	Synthèse des DHPMs sous irradiations micro-ondes	18
I.7.4.3.	Synthèse des DHPMs par l'utilisation des liquides ioniques	19
I.7.4.4.	Synthèse des DHPMs par l'utilisation des organo-catalyseurs	19
I.7.5.	Montmorillonite comme catalyseur dans la réaction de Biginelli	20
Chapitre II.	Protocoles et méthodes de caractérisations	21
II.1.	Matériau utilisé	21
II.2.	Protocoles de préparations des catalyseurs	21
II.2.1.	Traitement acide	22
II.2.1.1.	Effet de la concentration de la solution d'activation	22
II.2.1.2.	Effet de la température de la solution d'activation	22
II.2.2.	Traitement thermique	23
II.2.3.	Pontage	23
II.3.	Techniques de caractérisations	24
II.3.1.	Diffraction des Rayons X (DRX)	24
II.3.1.1.	Principe de la méthode	24
II.3.1.2.	Appareil utilisé	25
II.3.2.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	25
II.3.2.1.	Principe de la méthode	25
II.3.2.2.	Appareil utilisé	25
II.3.3.	Mesure de surface spécifique (Méthode BET)	26
II.3.3.1.	Principe de la méthode	26
II.3.3.2.	Appareil utilisé	26
II.3.4.	Spectroscopie de Fluorescence des Rayons X (FRX)	26
II.3.4.1.	Principe de la méthode	26
II.3.4.2.	Appareil utilisé	27
II.3.5.	Microscope Electronique à Balayage (MEB)	27
II.3.5.1.	Principe de la méthode	27
II.3.5.2.	Appareil utilisé	27
II.4.	Tests catalytiques et caractérisation des produits	27
II.4.1.	Mise en œuvre de la réaction de Biginelli	28
II.4.2.	Procédure de récupération de 3, 4-dihydropyrimidin-2(1H) -one	28
II.4.3.	Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire en Hydrogène (RMN- ¹ H)	29
II.4.3.1.	Principe de la méthode	29
II.4.3.2.	Appareil utilisé	29
II.4.4.	Chromatographie sur Couche Mince (CCM)	29
II.4.5.	Mesure de point de fusion	30
II.5.	Test électrochimique	31

Chapitre III. Résultats et discussion.....	33
III.1. Traitement acide	33
III.1.1. Effet de la concentration de la solution acide	33
III.1.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	33
III.1.1.2. Adsorption de l'azote (BET)	34
III.1.1.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	35
III.1.1.4. Analyse chimique (FRX).....	36
III.1.1.5. Analyse de l'acidité des catalyseurs.....	37
III.1.1.6. Tests catalytiques.....	38
a. Réaction en présence du catalyseur avec différents solvants et sans solvant.....	38
b. Etude paramétrique	39
b.1. Effet de la quantité de catalyseur.....	39
b.2. Effet de température de réaction.....	40
b.3. Effet de l'ordre d'introduction des réactifs.....	40
b.4. Régénération de catalyseur	42
III.1.2. Effet de la température de la solution acide	43
III.1.2.1. Diffraction des Rayons X	43
III.1.2.2. Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier	44
III.1.2.3. Microscopie Electronique à Balayage	45
III.1.2.4. Test catalytique.....	46
a.1. Effet de la température de la solution d'activation de la bentonite	46
a.2. Effet de la concentration de la solution acide	47
a.3. Effet de la quantité de catalyseur	47
a.4. Effet de la température de la réaction	48
a.5. Effet de l'ordre d'introduction des réactifs.....	49
a.6. Effet de solvant	49
III.2. Traitement combiné (Acide et Thermique)	50
III.2.1. Diffraction des Rayons X.....	50
III.2.2. Surface Spécifique par la méthode BET	51
III.2.3. Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier.....	52
III.2.1. Microscopes Electronique à Balayage (MEB).....	53
III.2.2. Tests catalytiques	53
III.3. Pontage	54
III.3.1. Diffraction des Rayons X.....	54
III.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	55
III.3.3. Microscope Electronique à Balayage	56
III.3.4. Tests catalytiques	56

III.3.4.1.	Effet du pourcentage d'insertion d'aluminium dans la bentonite.....	57
III.3.4.2.	Effet de la quantité de catalyseur.....	57
III.3.4.3.	Effet de solvant.....	58
III.3.4.4.	Effet d'introduction des réactifs dans le mélange réactionnel	58
III.3.4.5.	Effet de broyage de mélange réactionnel (Chimie de la meule).....	59
III.3.4.6.	Effet de l'irradiation solaire	60
III.3.4.7.	Effet de l'irradiation ultrason	60
III.3.4.8.	Préparation d'une série de dihydropyrimidines.....	61
III.3.4.9.	Utilisation de la bentonite imprégné de Fer.....	63
III.4.	Caractérisation des produits finaux	64
III.4.1.	Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier	64
III.4.2.	Résonance magnétique nucléaire	64
III.4.2.1.	5-Ethoxycarbonyl-6-methyl-4-phenyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H) -one	64
III.4.2.2.	5-Ethoxycarbonyl-6-methyl-4-(2-phenyl-ethyl)-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one.....	65
III.4.2.3.	5-Ethoxycarbonyl-6-methyl-4-(2-(2-pyrimidyl)) -3,4-dihydropyrimidin-2(1H) -one.....	65
III.4.2.4.	5-Ethoxycarbonyl-6-methyl-4-(2-methylpropyl) -3,4-dihydropyrimidin-2(1H) - one.....	65
III.4.2.5.	5-t-butoxycarbonyl-6-methyl-4-phenyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one	66
III.4.2.6.	5-acetyl-6-methyl-4-phenyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one	66
III.4.2.7.	5-(2-methyl) propyloxycarbonyl-6-methyl-4-phenyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H) -one..	67
III.4.2.8.	5-Ethoxycarbonyl-6-methyl-4-phenyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-thione.....	67
III.4.2.9.	5-Ethoxycarbonyl-6-methyl-4-phenyl-1-Methyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one.....	67
III.5.	Efficacité de DHPM comme inhibiteur de corrosion	68
III.5.1.	Mesures de polarisation potentiodynamique.....	68
III.5.2.	Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	69
III.6.	Conclusion.....	71
	Conclusion générale.....	72
	Perspectives.....	74
	Références bibliographiques	75
	Annexes.....	86

يهدف هذا العمل البحثي إلى دراسة فعالية بانثونيث المستخرجة من رواسب حمام بوغرارة بمغنية (مغنيث) المعالجة بعدة معالجات فيزيائية وكيميائية (المعالجة الحمضية، المعالجة الحرارية والتجسير) في تحسين مردود وحركية تفاعل بيجنلي، هذا الأخير يسمح بإنتاج نواة الهدروبيريميدون والتي تعتبر جزيئات صيدلانية ذات خصائص علاجية مثيرة للاهتمام.

من أجل تقييم مختلف التغيرات التي حدثت على مستوى بنية البانثونيث بعد معالجتها ثم توصيف المحفزات المحضرة ب: DRX, MEB, ITRF, FRX, BET, وتحديد الحموضة السطحية عن طريق إمتزاز البيريدين. النتائج المتحصل عليها أظهرت أن المعالجات المنفذة أدت إلى زيادة المساحة السطحية النوعية التي بلغت 310 م²/غ بالنسبة للبانثونيث المنشطة بالحمض. أظهرت الدراسة التحفيزية أن البانثونيث المعالجة لها نشاط تحفيزي ملموس في التخليق العضوي، حيث بلغ مردود التفاعل 96% في مدة أربع ساعات في حالة استخدام البانثونيث المجسر بالألمنيوم متعدد الكاتيونات مقارنة بالمردود الذي تم الحصول عليه في حالة البانثونيث الخام (13% في مدة 32 ساعة). تؤكد هذه الدراسة أن حركية التفاعل ومردوده تأثر بشكل كبير بكمية المحفز، بدرجة حرارة الوسط التفاعلي وبترتيب إدخال المتفاعلات في الوسط التفاعلي. جميع النتائج المتحصل عليها من خلال هذه الدراسة مثيرة للاهتمام وتظهر بوضوح أن البانثونيث المعالجة تتنافس مع المحفزات الأخرى المتجانسة وغير المتجانسة باهظة الثمن.

الكلمات المفتاحية: بانثونيث، معالجة، تفاعل بيجنلي، هدروبيريميدون

Résumé

Ce travail de recherche vise à étudier l'efficacité de la bentonite provenant des gisements de Hammam Boughrara à Maghnia, traitée par plusieurs traitements physico-chimiques (traitement acide, traitement thermique et pontage), dans l'amélioration du rendement et de la cinétique de la réaction de Biginelli. Cette dernière permet de synthétiser les noyaux de dihydropyrimidines, des molécules pharmaceutiques présentant une efficacité pharmacologique et thérapeutique très intéressante.

Pour évaluer les changements survenus dans la structure de la bentonite suite à ces traitements, les catalyseurs préparés sont caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), fluorescence des rayons X (FRX), méthode BET, ainsi que par la détermination de l'acidité de surface par l'adsorption de pyridine. Les résultats obtenus révèlent que les traitements entraînent une augmentation de la surface spécifique, atteignant 310 m²/g pour la bentonite activée par acide, ainsi qu'une augmentation du nombre de sites acides à la surface de la bentonite.

L'étude catalytique démontre que les bentonites traitées présentent une activité catalytique appréciable pour la synthèse organique, avec un rendement de réaction atteignant 96% en 4 heures dans le cas de l'utilisation de la bentonite pontée par le polycation d'aluminium, comparativement à un rendement de 13% en 32 heures pour la bentonite brute. Cette étude confirme que la cinétique et le rendement de la réaction sont considérablement affectés par la quantité de catalyseur, la température de réaction et l'ordre d'introduction des réactifs dans le mélange réactionnel.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude est très prometteur, montrant clairement que la bentonite traitée rivalise avec d'autres catalyseurs hétérogènes et homogènes coûteux.

Mots clés : Bentonite, Traitements, Réaction de Biginelli, Dihydropyrimidines.

Abstract

This research aims to study the efficiency of bentonite from the Hammam Boughrara deposits in Maghnia, treated through various physico-chemical methods (acid treatment, thermal treatment and pillaring) in improving the yield and kinetics of the Biginelli reaction. This reaction allows the synthesis of dihydropyrimidine nuclei, pharmaceutical molecules with highly desirable pharmacological and therapeutic effectiveness.

To evaluate the structural changes induced in bentonite after treatment, the prepared catalysts are characterized through X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray fluorescence (XRF), BET method, as well as surface acidity determination via pyridine adsorption. The results reveal that the treatments lead to an increase in specific surface area, reaching 310 m²/g for acid-activated bentonite, and an augmentation in the number of acidic sites on the bentonite surface. Catalytic study shows that the treated bentonite exhibits appreciable catalytic activity for organic synthesis, with reaction yields reaching 96% in 4 hours when using bentonite pillared with aluminum polycation, compared to a 13% yield in 32 hours for raw bentonite. This study confirms that the reaction kinetics and yield are significantly influenced by catalyst quantity, reaction temperature, and the order of reactant introduction into the reaction mixture.

The findings from this study are highly promising, indicating that treated bentonite competes favorably with other costly heterogeneous and homogeneous catalysts.

Keywords : Bentonite, Traitements, Biginelli reaction, Dihydropyrimidines.

Liste des abréviations

TMA	Tétra-méthyl d'ammonium
TBP	Tributylhexadecylphosphonium
TMPA	Triméthyl-phénylammonium
TBA	Tétra-butylammonium
DHPM	Dihydropyrimidines
MMT	Montmorillonite
DRX	Diffraction des rayons X
BMI	Ionique à base d'imidazole
BET	Brunauer, Emmett et Teller
MEB	Microscopie électronique à balayage
FRX	Spectroscopie de fluorescence des rayons X
IRTF	Infrarouge a transformé de Fourier
RMC	Réaction multicomposants
CCM	Chromatographie sur couche mince
T_f	Température de fusion
R_f	Rapport frontal
ECS	Potentiel à circuit ouvert
Rdt	Rendement
SEI	Spectre d'impédance électrochimique
DMSO	Diméthylsulfoxyde

Liste des figures

Figure 1. Structure multi-échelle des argiles.....	3
Figure 2. Couches tétraédriques et octaédriques des argiles.	5
Figure 3. Classification des minéraux argileux.	7
Figure 4. Structure de montmorillonite.	9
Figure 5. Effet de traitement acide sur la structure de montmorillonite.....	11
Figure 6. Modification organique de montmorillonite.	13
Figure 7. Etapes de procédé de pontage.	13
Figure 8. Synthèse des DHPM par réaction de Biginelli.	16
Figure 9. Mécanisme proposé par Kapp 1997.....	16
Figure 10. Mécanisme proposé par Folkers et ses collègues en 1933.....	17
Figure 11. Mécanisme proposé par Sweet et ses collègues en 1973.	17
Figure 12. Composition massique de la bentonite de Maghnia (Maghnite).	21
Figure 13. Montage de traitement acide.	22
Figure 14. Préparation des catalyseurs pontés.....	24
Figure 15. Préparation des pastilles à base de KBr.	25
Figure 16. Diagramme de Jablonski.....	27
Figure 17. Montage de la réaction de Biginelli.	28
Figure 18. Chromatographie sur couche mince.....	30
Figure 19. Appareil Banc Kofler.	31
Figure 20. Chaîne de corrosion utilisée pour les tests électrochimiques.....	32
Figure 21. Spectre DRX de bentonite sodique et activée.....	33
Figure 22. Isothermes d'adsorption-désorption de bentonite sodique et activée.	35
Figure 23. Spectre IR de la bentonite sodique et activée.	36
Figure 24. Spectres IR de la pyridine adsorbée sur la bentonite sodique et activée.....	38
Figure 25. Mécanisme suggéré pour la réaction de Biginelli.....	42
Figure 26. Rendements de la réaction dans les tests de recyclage.	43
Figure 27. Spectres DRX de la bentonite sodique et activée à différentes températures.....	44
Figure 28. Spectres IR des différents catalyseurs.....	45
Figure 29. Images MEB de bentonite sodique et traitée.	45
Figure 30. Spectres DRX de différents échantillons.	51
Figure 31. Spectres IR des différents catalyseurs.....	52
Figure 32. Images MEB de bentonite sodique et activée.	53

Figure 33. Spectres DRX de bentonite sodique et pontée.....	55
Figure 34. Spectres IR de différentes bentonites.....	55
Figure 35. Images MEB de bentonite sodique et pontée.....	56
Figure 36. Spectre IR de 3,4-dihydropyrimidin-2(1H) -one (entrée 1).....	64
Figure 37. Diagrammes de polarisation de l'acier doux dans 0,5 M avec différentes concentrations de DHPM.	68
Figure 38. Diagrammes de Nyquist de l'acier doux dans 0,5M de HCl à différentes concentrations de DHPM.	69
Figure 39. Circuit équivalent de l'analyse d'impédance.	70

Listes des tableaux

Tableau 1. Rayon ionique, enthalpie d'hydratation de certains cations interfoliaires.	6
Tableau 2. Capacité d'échange cationique (CEC) de quelques minéraux argileux	10
Tableau 3. Propriétés texturales de bentonite sodique et activée.	34
Tableau 4. Modes de vibration des bandes de bentonite sodique.	36
Tableau 5. Composition chimique de la bentonite sodique et activée.	37
Tableau 6. Rendements de la réaction en présence des catalyseurs dans différents solvants.	39
Tableau 7. Rendement de réactions sans solvant avec différentes masses catalytiques.	40
Tableau 8. Rendement des réactions en fonction de températures.	40
Tableau 9. Effet d'ordre d'introduction des réactifs sur le rendement de réactions.	41
Tableau 10. Rendements à différentes températures de solution de H ₂ SO ₄	46
Tableau 11. Rendements à différentes concentrations de solution de H ₂ SO ₄	47
Tableau 12. Rendement de réaction avec différentes quantités de catalyseur.	48
Tableau 13. Rendement de réaction à différentes températures de la réaction.	48
Tableau 14. Rendement de réaction à chaque procédé.	49
Tableau 15. Rendement de réaction avec différents solvants.	50
Tableau 16. Surface spécifique de différentes bentonites.	52
Tableau 17. Rendements de réaction pour les différentes bentonites.	54
Tableau 18. Rendements en présence de différentes bentonites.	57
Tableau 19. Rendements pour différents pourcentages du catalyseur.	57
Tableau 20. Rendements de DHPM sous l'effet de différents solvants.	58
Tableau 21. Rendements de réaction pour chaque procédé.	59
Tableau 22. Rendements de réaction sous différentes approches de synthèse.	59
Tableau 23. Rendements sous l'effet de l'irradiation solaire.	60
Tableau 24. Rendements de réaction sous l'effet de l'irradiation ultrason.	61
Tableau 25. Rendements des séries de dihydropyrimidines.	62
Tableau 26. Rendements de DHPMs dans le cas de bentonite imprégné par Fe ³⁺	63
Tableau 27. Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de DHPM.	69
Tableau 28. Paramètres SIE de l'acier doux dans HCl avec et sans l'ajoute de DHPM.	70

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les catalyseurs hétérogènes jouent un rôle essentiel dans de nombreuses réactions chimiques, offrant des avantages significatifs en termes de rendement, de cinétique, de sélectivité et de reproductibilité. En plus, leur caractéristique d'être facilement séparables du milieu réactionnel et leur capacité à être régénérés et réutilisés à plusieurs reprises contribuent à réduire l'impact écologique par rapport aux catalyseurs homogènes. Dans ce contexte l'utilisation de matériaux catalytiques à base de source naturelles constituent un avantage majeur, d'une part elle contribue au développement durable et renforce les concepts de la chimie verte, d'autre part, elle répond aux besoins croissants en efficacité, notamment dans le domaine de la chimie organique.

Plusieurs sources naturelles, sont à la base de la préparation de ces catalyseurs solides, comme les zéolithes et les argiles. Parmi ces dernières on a la montmorillonite, un matériau naturel qui émerge comme un candidat prometteur pour servir de catalyseur hétérogène en raison de sa structure sous forme de feuillet et de ses propriétés physico-chimiques favorables ; elle possède une grande surface spécifique et une capacité d'adsorption élevée ainsi qu'une capacité d'échange cationique intéressante [1-3], ce qui en fait un support idéal pour les réactions catalytiques. De plus, la montmorillonite est de faible coût, abondante dans la nature et possède des caractéristiques non toxiques et non corrosives [4]. Elle offre également un grand degré de liberté pour des modifications qui peuvent permettre d'améliorer d'avantage ses propriétés et devenir ainsi un candidat intéressant et efficace pour catalyser les réactions chimiques [4, 5].

L'objectif de cette thèse est de développer un catalyseur efficace, respectueux de l'environnement et économique. Dans cette optique, nous avons exploité la bentonite algérienne, issue des gisements de Hammam Boughrara à Maghnia, que nous avons soumise à divers traitements physico-chimiques. Ces traitements comprennent le traitement acide, le traitement thermique et le pontage. L'objectif de ces traitements est d'améliorer les propriétés de surface de la bentonite, notamment sa surface spécifique et la création de sites acides (de type Lewis et Brønsted), qui jouent un rôle crucial dans les réactions catalysées par des acides.

La bentonite ainsi modifiée est utilisée comme catalyseur hétérogène acide dans la réaction multicomposante de Biginelli. Cette réaction implique l'utilisation de l'acétoacétate d'éthyle, du benzaldéhyde et de l'urée en tant que réactifs, dans le but de synthétiser des

Introduction générale

dihydropyrimidinones (DHPMs) qui sont des molécules pharmaceutiques présentant des propriétés pharmacologiques et thérapeutiques extrêmement importantes.

Ainsi en utilisant notre bentonite, nous examinons l'impact des modifications et traitements réalisés sur les propriétés structurales et catalytiques du matériau d'une part. D'autre part, notre objectif est d'augmenter son activité et son efficacité afin d'améliorer le rendement et la cinétique de la réaction de Biginelli. Celle-ci est aussi étudiée en faisant varier différents paramètres tel que l'effet du solvant, de la température du milieu réactionnel, la masse du catalyseur...etc. La nature des différents réactifs a été aussi étudié pour l'obtention de divers types de dihydropyrimidines.

Dans ce travail, nous avons aussi entrepris des tests visant à explorer un nouvel aspect d'utilisation du 3,4-dihydropyrimidinone, nous avons souhaité élargir ses potentialités en le testant en tant qu'inhibiteur de corrosion. Ces expériences préliminaires représentent une étape importante dans l'évaluation de la polyvalence du 3,4-dihydropyrimidinone.

Pour atteindre les objectifs visés, ce manuscrit est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique, dans laquelle on introduit quelques définitions et des notions générales sur les argiles, leur structure et leurs propriétés. Nous décrivons les modifications potentielles pouvant être apportées à la montmorillonite, ainsi qu'un aperçu de ses applications en tant que catalyseur. De plus, nous fournirons une vue d'ensemble de la réaction de Biginelli, y compris ses mécanismes associés.
- Le deuxième chapitre rassemble les différents protocoles de préparation ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des catalyseurs.
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation et discussion des différents résultats obtenus.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale dans laquelle les points essentiels de ce travail sont résumés, suivis par des perspectives pour de futures études.

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I. Argile

I.1. Généralités

Les argiles sont des matériaux naturels utilisés depuis l'antiquité dans différentes activités de la vie humaine. Le mot "Argile" provient du mot grec "Argilos" dérivé du mot "Argos" qui signifie blanc.

L'argile est un mélange constitué principalement par une variété des minéraux dits argileux très fins, plus ou moins bien définie et d'impuretés cristallines sous forme de silice, silicates non phyliteux, oxydes et carbonates [6]. Le terme argile caractérise également une zone des particules fines dont la taille est inférieure à $2\ \mu\text{m}$ [7]. Actuellement l'argile attire une grande attention par de nombreux laboratoires dans le monde en tant que catalyseur. Cet intérêt est justifié par leur abondance dans la nature, leur faible coût, leur grande surface spécifique et leur capacité d'échange cationique très élevée. De plus, elles ont un aspect respectueux de l'environnement [8].

Plusieurs procédés ont été menés dernièrement, afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques des minéraux argileux. Ces procédés de modifications peuvent être chimiques et/ou, physiques, ils ont permis d'ouvrir de nouvelles voies d'applications des argiles.

I.2. Morphologie des argiles

L'organisation structurale des minéraux fait intervenir plusieurs échelles d'observation, l'échelle la plus grande c'est l'échelle à laquelle on peut observer l'argile à l'œil nu et dans cette échelle l'argile a une forme de poudre fine. Les petites graines qui forment la poudre sont appelées agglomérats dont l'épaisseur est de l'ordre d'une dizaine de micromètre et chaque agglomérat est composé d'agrégat ayant une épaisseur de l'ordre du micromètre (figure 1).

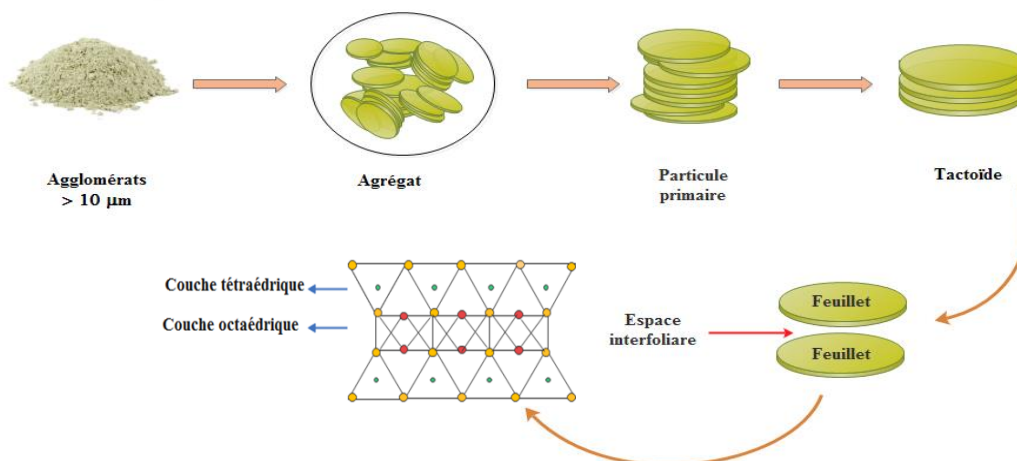


Figure 1. Structure multi-échelle des argiles.

Ces agrégats sont formés par un assemblage de particules primaires. Ces dernières sont représentées sous la forme de pseudo-rectangles appelés tactoïde, empilées les unes sur les autres avec une épaisseur comprise entre 8 et 10 nm. En fin chaque tactoïde est constitué d'un assemblage de feuillets dont leurs épaisseurs est de l'ordre du nanomètre [0,6 nm-0,7 nm] [9].

1.3. Structure des argiles

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés appartenant à la famille des phyllosilicates (communément appelés silicates en feuillets). Ces phyllosilicates sont constitués par un assemblage bidimensionnel de deux types de couches : une couche tétraédrique silicique $[\text{SiO}_4]^{4-}$ notée T et une couche octaédrique aluminique $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ notée O, la couche octaédrique est liée à la couche tétraédrique par la mise en commun de deux plans compacts d'ions O^{2-} et OH^- . Les atomes d'oxygènes qui sont en commun entre les deux formes géométriques (les tétraèdres et les octaèdres) sont appelés les oxygènes apicaux [7].

L'agencement des couches octaédriques et des couches tétraédriques conduit à la formation d'un feuillet. Chaque deux feuillets successifs sont séparés par un espace appelé l'espace interfoliaire ou l'espace basale. L'espace interfoliaire et le feuillet constituent l'unité structurale. Cette unité est de l'ordre de 7 Å, 10 Å, 12 Å ou 14 Å suivant le type d'argile.

1.3.1. Couche tétraédrique

La couche tétraédrique est formée par un agencement des tétraèdres de telle sorte que chaque tétraèdre contient un cation de silicium (Si^{4+}). Ce dernier est en coordination quadruple avec les anions d'oxygène (figure 2). Chaque tétraèdre est lié à ses voisins par les trois oxygènes de la base qui sont appelés oxygènes pontant ou oxygènes basaux. Ces oxygènes sont quasiment coplanaires et forment un plan hexagonale [5, 9].

1.3.2. Couche octaédrique

La couche octaédrique est formée par des octaèdres de quatre atomes d'oxygènes apicaux et deux groupements hydroxyles OH^- au sommet (figure 2). Les octaèdres sont liés entre eux par le partage de leurs arêtes. Le centre de chaque octaèdre est occupé par le cation d'aluminium Al^{3+} équidistant aux atomes du sommet.

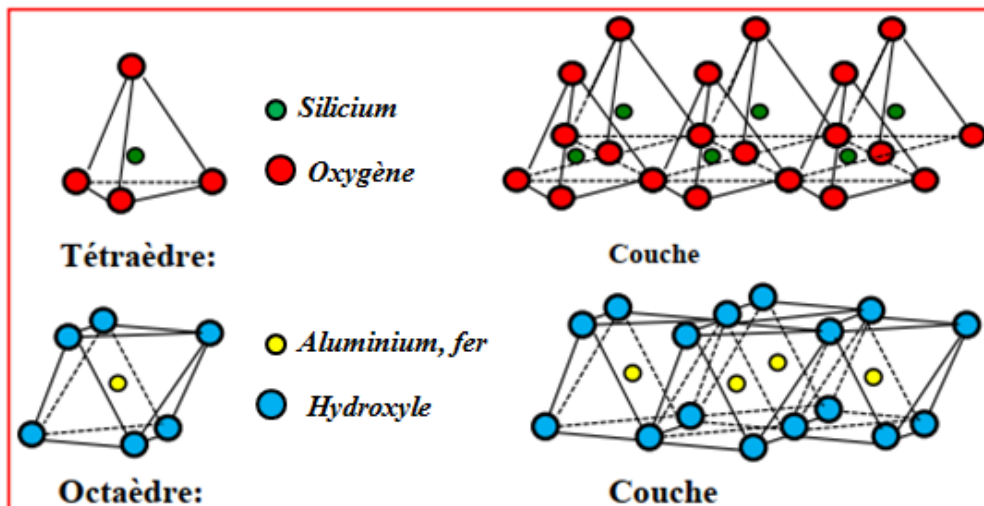


Figure 2. Couches tétraédriques et octaédriques des argiles [6].

Les sites octaédriques peuvent également accueillir d'autres ions (Fe^{3+} , Fe^{2+} , et Mg^{2+}), si tous ces sites sont occupés par des cations bivalents (Fe^{+2} et Mg^{+2}) on dit que le minéral est tri octaédrique. En revanche si 2/3 de ces sites sont occupés par des ions trivalents on dit que le minéral est dioctaédrique [5].

La substitution isomorphe des cations de silicium Si^{4+} par les cations d'aluminium Al^{3+} dans la couche tétraédrique et la substitution des cations d'aluminium Al^{3+} par les cations de magnésium Mg^{2+} dans la couche octaédrique crée un déficit de charge positive, en d'autres termes la structure de l'argile devient négativement chargée. Ce déficit de charge est compensé par des cations qui s'insèrent dans l'espace interfoliaire (Na^+ , K^+ et Ca^{2+}), ces cations sont appelés cations compensateurs.

1.3.3. Espace interfoliaire

L'espace interfoliaire désigne l'espace existant entre deux feuillets successifs. Cet espace peut être vide ; dans ce cas les différents feuillets sont neutres et liés entre eux soit par des liaisons d'hydrogènes (feuillelet de type 1 :1), soit par des liaisons de Van Der Waal (minéraux de type 2 :1, le cas de talc ou pyrophyllite). Cependant, cet espace peut également être occupé par des cations tels que K^+ , Li^+ , Na^+ , et Ca^{2+} ; dans ce cas les feuillets présentent un déficit de charge. La présence de ces cations permet d'établir l'électroneutralité des feuillets et assure la liaison entre les feuillets successifs [10].

L'épaisseur de l'espace interfoliaire dépend de la nature du cation ainsi que de ses propriétés, notamment son rayon ionique et son enthalpie d'hydratation (tableau 1). Plus le rayon ionique du cation sera élevé, plus les interactions entre le cation et le site chargé négativement de l'argile deviennent importantes, ce qui réduit l'épaisseur de l'espace

interfoliaire. En outre, plus l'enthalpie d'hydratation du cation sera négativement élevée, plus il sera rapide à s'hydrater et à former deux à trois couches d'eau qui favorisent le gonflement du matériau [11].

Tableau 1. Rayon ionique, enthalpie d'hydratation de certains cations interfoliaires [11].

Cations	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Rayon atomique (Å)	1,38	1,02	0,72	1,00
Enthalpie d'hydratation (KJ/mol)	-321	-405	-1921	-1577
Espace interfoliaire d ₀₀₁ (Å)	11,36	12,44	14,97	14,11

1.4. Propriétés des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont caractérisés par plusieurs propriétés, parmi lesquelles on a [12]:

- Une structure en couches ayant une dimension dans la plage des nanomètres.
- L'anisotropie des couches.
- La présence de différents types de surfaces : les surfaces externes basales (planes) et de bords et les surfaces internes (espace interfoliaire).
- La facilité de modification de la surface par adsorption, échange d'ions ou par greffage.
- La plasticité.
- Le durcissement au séchage ou à la cuisson.

Les propriétés physiques et chimiques d'une argile sont étroitement liées à sa structure et à sa composition et au type de traitement utilisé pour valoriser le matériau argileux. La structure et la composition des minéraux sont très différentes, bien que les briques fondamentales en soient les mêmes. La composition et la disposition des feuilletts octaédriques et tétraédriques justifient les différences majeures et mineures dans les propriétés physiques et chimiques des matériaux argileux, le type et la teneur des minéraux non argileux présents sont également importants [13].

1.5. Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux est basée sur certains principaux critères suivants [14] :

- Le type des cations dans les sites octaédriques.
- La nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cation, molécule d'eau...).

- La charge de feuillet.
- Le mode d'empilement des couches.

Le dernier critère est le critère le plus simple et le plus utilisé pour la classification des argiles et dans ce cadre trois grandes classes sont définies (figure 3) :

- Les minéraux phylliteux.
- Les minéraux fibreux appelés aussi les minéraux à pseudo feuillet à faciès fibreux.
- Les minéraux inter-stratifiés.

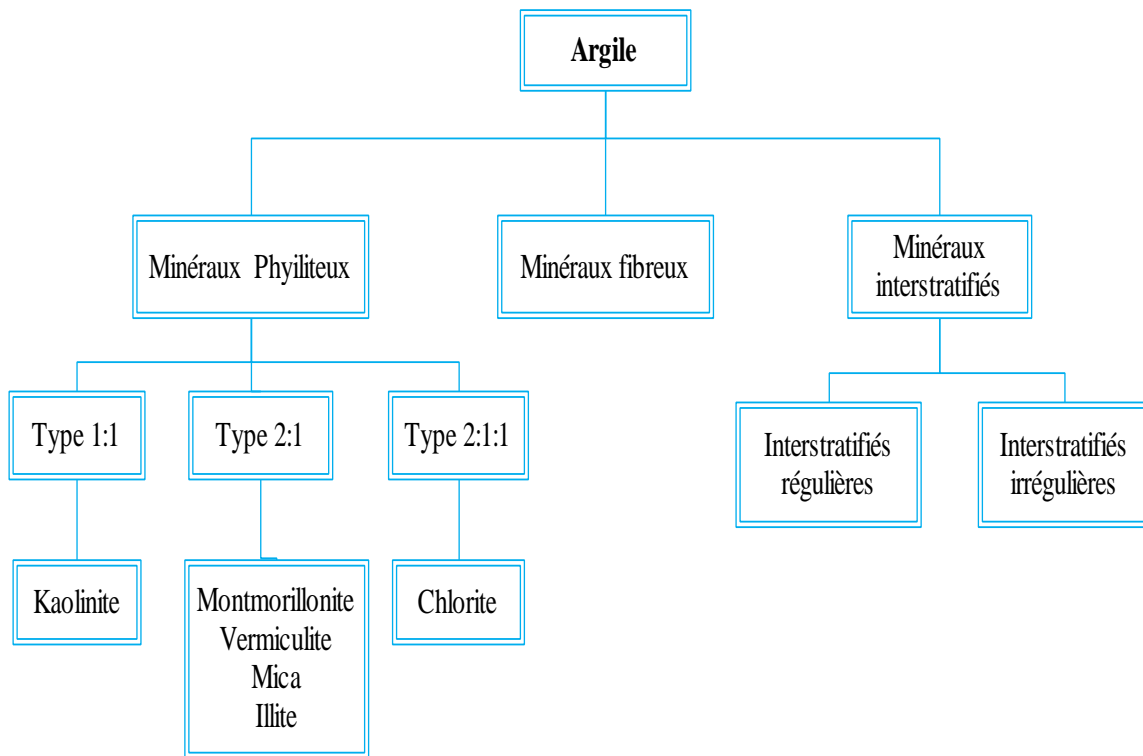


Figure 3. Classification des minéraux argileux.

1.5.1. Minéraux phylliteux

Pour ce type de minéraux, la structure en feuillet est à l'origine de leur nom qui vient du mot grec "phyllos" qui signifie feuilles [15]. Selon le mode d'empilement des minéraux, les phyllosilicates sont classés comme suit :

1.5.1.1. Minéraux de type 1 :1 ou TO

Le feuillet des minéraux de type 1 :1 est composé d'une couche tétraédrique liée à une couche octaédrique tel que son épaisseur est d'environ 7Å.

Pour ce type, la surface ne présente aucun déficit de charge, les feuillets sont alors électriquement neutres et plus stables vis-à-vis des molécules d'eau. Le minéral le plus connu pour ce groupe c'est le kaolin.

1.5.1.2. Minéraux de type 2 :1 ou TOT

Le feuillet est constitué d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques. Le feuillet TOT peut être électriquement neutre comme le talc et la pyrophyllite ou chargé négativement comme les smectites, les vermiculites et les micas et dans ce cas la structure est rendu neutre grâce aux cations compensateur existant dans l'espace interfoliaire [11]. L'épaisseur du feuillet TOT est d'environ 10Å.

1.5.1.3. Minéraux de type 2 :1 :1 ou TOTO

Le feuillet de ces minéraux est composé d'une couche d'octaèdres comprise entre deux couches tétraédriques, et un interfeuillet formé par une couche d'octaèdres, cette couche est le responsable de neutralisation des charges portées par le feuillet TOT. Son épaisseur est d'environ 14Å, ce type regroupe le groupe de chlorite [16].

1.5.2. Minéraux fibreux (Minéraux à pseudo-feuillet à faciès fibreux)

La structure des minéraux fibreux a une forme cristalline sous forme de fibres. Cette structure résulte d'une discontinuité du feuillet dans le sens de la largeur. La structure fibreuse a deux caractéristiques :

- Une couche octaédrique discontinue.
- Les tétraèdres sont régulièrement inversés [17].

1.5.3. Minéraux inter-stratifiés

Les minéraux inter-stratifiés sont aussi des phyllosilicates à couches mixtes. Ce type de minéraux est constitué par un empilement d'au moins deux types de feuillets, c'est-à-dire au moins deux composantes différentes. Trois facteurs majeurs contrôlent la nature des minéraux inter stratifiés: le type des feuillets associés, leur proportion et leur mode d'inter-stratification [18]. Ils existent sous forme deux groupes : les inter-stratifiés réguliers et les inter-stratifiés irréguliers.

1.6. Montmorillonite

La montmorillonite est un phyllosilicate, découverte pour la première fois en 1847 à Montmorillon dans le département de Vienne (France) par le géologue Mauduit, plus de 50 ans avant la découverte de la bentonite aux États-Unis [19]. Ce type de minéraux est connu sous le nom de structure en couches 2 :1 composé de deux couches tétraédriques de silice $[\text{SiO}_4]^{4-}$ prenant en sandwich une couche octaédrique centrale d'alumine $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ (figure 4). Les couches voisines sont reliées entre elles par les forces de Van Der Waals [20]. La montmorillonite possède une granulométrie très fine $< 2 \mu\text{m}$ et une épaisseur du feuillet d'environ 10Å [21].

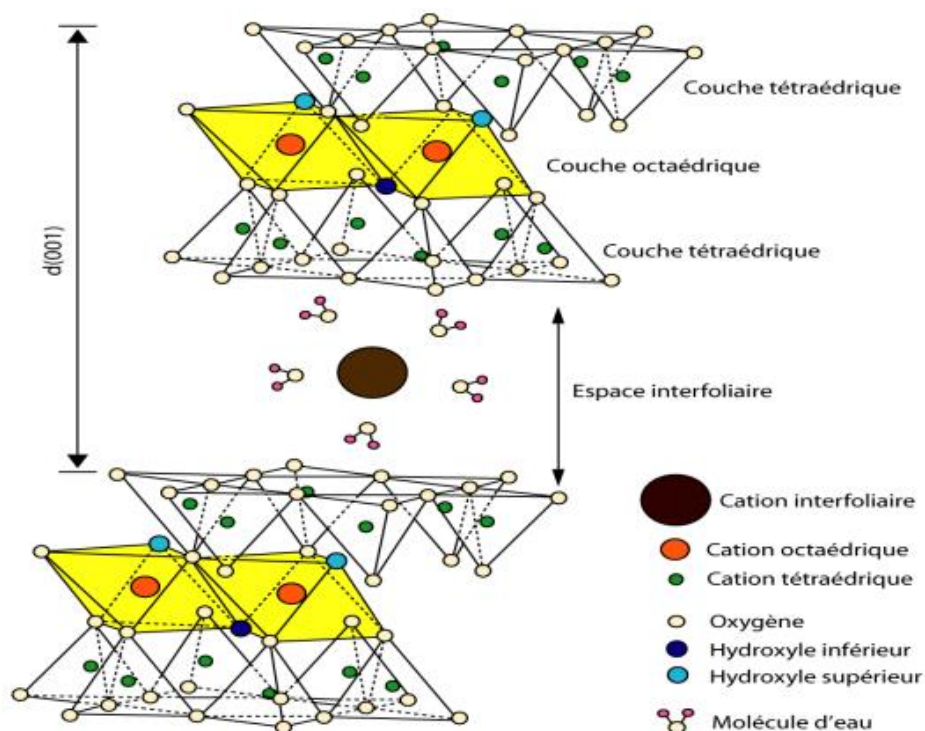


Figure 4. Structure de montmorillonite [22].

1.6.1. Propriétés de la montmorillonite

La montmorillonite possède plusieurs propriétés, parmi lesquelles figurent trois propriétés fondamentales : le gonflement, la capacité d'échange cationique et l'acidité de surface. Ces trois caractéristiques sont à l'origine de l'utilisation des montmorillonites dans diverses applications.

1.6.1.1. Acidité de surface

Les propriétés acides de la montmorillonite sont d'une importance principale en catalyse. Cette acidité est associée aux surfaces basales et aux surfaces intercalaires [5]. Généralement, les argiles ont une acidité de type Bronsted et de type Lewis. L'acidité de Bronsted provient essentiellement de la dissociation des molécules de H₂O absorbées, la présence de groupes silanol en surface (Si-OH), qui apparaissent à la suite de la rupture de liaisons Si-O-Si dans le feuillet tétraédrique, soit en raison de traitement avec des acides, soit en raison d'un contact prolongé de l'argile avec l'eau. En revanche, l'acidité de Lewis résulte non seulement de la faible coordination de Al et/ou Mg sur les bords du cristal, mais aussi de la substitution isomorphe de Si⁴⁺ par Al³⁺ et de Al³⁺ par Mg²⁺. Ces substitutions créent des sites Lewis dans les argiles, en particulier dans les smectites [23].

L'acidité de l'argile varie selon la nature du cation échangeable de l'argile, sa teneur en eau ou ainsi sa charge électrique négative [24]. En plus, elle peut être modifiée par

l'application de différents procédés de modification : activation acide, activation thermique, le pontage, l'imprégnation.....etc.

I.6.1.2. Capacité d'échange cationique (CEC)

Cette propriété représente la capacité de la montmorillonite à substituer un cation interfoliaire par un autre différent. Cette substitution peut se faire entre des cations de même valence (Na^+ par K^+) ou de valences différentes (deux cations de Na^+ par un cation de Ca^{2+}). Elle est mesurée en milliéquivalent (mmol de charge) par 100grammes d'argile [25]. La montmorillonite montre une capacité d'échange cationique entre 40 et 120 méq/100g [26] suivant la taille des particules, la nature des cations échangés, le taux d'hydratation et le pH. La CEC est généralement mesurée à un pH égal à 7 [27]. Les valeurs CEC de certains minéraux argileux sont données dans le tableau 2.

Tableau 2. Capacité d'échange cationique (CEC) de quelques minéraux argileux [27].

Minéraux argileux	CEC (méq/100g)
Allophane	70
Kaolinite	3–15
Halloysite ($2\text{H}_2\text{O}$)	5–10
Montmorillonite	40–120
Hectorite	80–130
Palygorskite	30–40
Sepiolite	30–40
Illite	10–40
Vermiculite	100–150

I.6.1.3. Gonflement

Le gonflement est l'une des propriétés de la montmorillonite les plus remarquables, il correspond à l'élargissement de l'espace interfoliaire à cause de l'intercalation de l'eau dans les feuillets. Le gonflement est plus important, quand les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés. Il est classé dans l'ordre décroissant selon le type de cation compensateur : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{K}$ [21]. Le gonflement est expliqué par la formation, tout d'abord, d'une monocouche de molécules d'eau (état monohydraté), suivie par une

deuxième couche (état bihydraté). Dans certains cas, une troisième voire une quatrième couche peut être ajoutée [25]. Le gonflement dépend des propriétés de l'argile à savoir ; la capacité d'échange, le nombre et la nature des cations de l'espace interfoliaire [28].

1.6.2. Modification de la montmorillonite

La qualité et les propriétés de la montmorillonite peuvent être améliorées par application d'un grand nombre des processus de modification et selon les recherches publiées, il s'agit notamment de l'activation acide, du traitement thermique, de modification organique et du pontage [29].

1.6.2.1. Activation acide

L'activation acide c'est la méthode la plus courante de modification des minéraux argileux. Elle consiste à traiter l'argile avec une solution d'acide minéral, généralement HCl ou H₂SO₄, ce processus augmente généralement la surface et l'acidité des minéraux argileux avec l'élimination des impuretés minérales et la dissolution partielle des couches externes (figure 5). En plus, elle peut provoquer des changements considérable dans l'acidité de surface et la structure des pores des minéraux argileux [30, 31]. La première étape du traitement acide est le remplacement des cations échangeables (Na⁺, Ca⁺², Mg⁺², K⁺ et Fe⁺²) par les protons (H⁺) de la solution acide, puis l'attaque des couches octaédriques et tétraédriques [32].

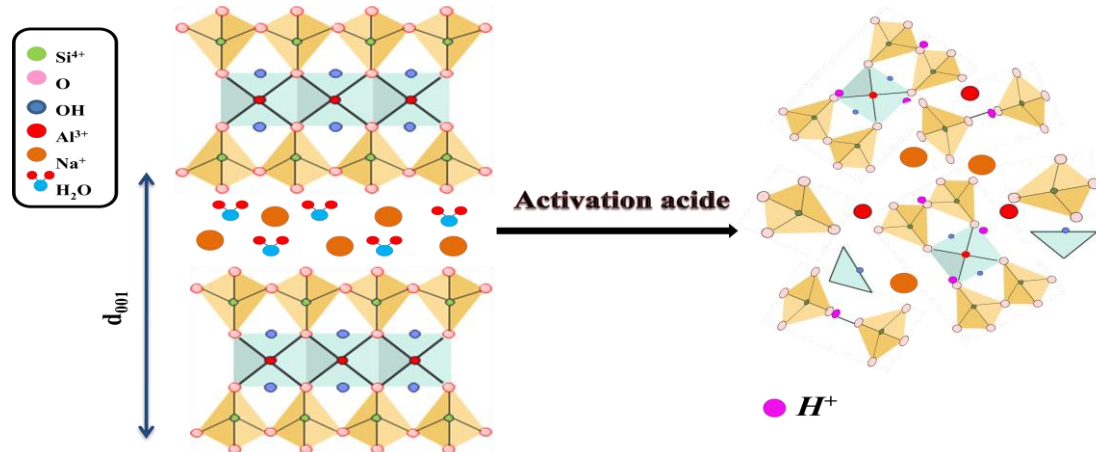


Figure 5. Effet de traitement acide sur la structure de montmorillonite [2].

L'activation de la montmorillonite est généralement caractérisée par la destruction de la structure originale (figure 5), l'élimination des cations octaédriques, l'absorption d'OH⁻ et la formation d'une phase amorphe riche en Si. Les conditions optimales d'activation peuvent être obtenues en combinant différentes forces acides avec le temps de réaction d'échange; la réaction devient rapide s'il y a un bon contact entre l'acide et la montmorillonite, et si la quantité de protons disponibles est suffisante [32].

1.6.2.2. Activation thermique

Le traitement thermique est bien connu pour modifier la structure et la composition des minéraux argileux. Durant le processus, les minéraux argileux perdent de l'eau adsorbée et de l'eau d'hydratation ($\sim 250^\circ\text{C}$) et pour des températures suffisamment élevées (environ 500°C) [33], les minéraux subissent une deshydroxylation. L'activation thermique des minéraux argileux est capable de provoquer des changements considérables dans l'acidité ainsi que dans le volume total des pores des minéraux. Si la température de traitement dépasse la température de la deshydroxylation, la structure en couches de la montmorillonite peut être affectée [29]. Au cours du processus d'activation, le rapport entre les sites de Brønsted et de Lewis varie en fonction de l'état d'hydratation du minéral. Les ions Si^{4+} exposés ainsi que les ions Al^{3+} et Fe^{3+} coordonnés de manière tétraédrique ou octaédrique, deviennent des acides de Brønsted faibles lorsqu'ils sont hydratés. De plus, l'acidité des groupes Si-OH-Al peut être considérablement augmentée par séchage, transformant ainsi ces sites de Brønsted en sites d'acide de Lewis [34]. Quel que soit le type de cation intercalaire, l'activité de Brønsted maximale est atteinte à environ 150°C et l'acidité de Lewis maximale est générée après l'activation thermique à $250\text{-}300^\circ\text{C}$ et ne change pas de manière appréciable jusqu'à 500°C [35].

1.6.2.3. Montmorillonite organiquement modifiée

Dans ce type de modification, les cations inorganiques intercalés de la montmorillonite sont remplacés par des tensioactifs cationiques (figure 6). Ce remplacement pourrait convertir la surface hydrophile de la montmorillonite en surface hydrophobe, cette conversion est contrôlée par la longueur et la densité d'empilement des chaînes alkyles des tensioactifs [36-38]. L'espacement basal de la montmorillonite après la modification organique augmente de 16 \AA à 39 \AA , en plus leur surface devient lisse avec des couches plus dispersées par rapport à la montmorillonite brute [39]. On cite quelques exemples des espèces organiques utilisés pour le processus de modification : Sels d'ammonium quaternaire de type $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+\text{X}$ ou $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}_2]^+\text{X}$, avec TMA, TBP, TMPA et les cations TBA. D'autres espèces telles que le polyéthylène glycol, le cetylpyridinium, le cetyl-triméthylammonium, le tétradécyl-triméthylammonium et l'hexadécyl-triméthylammonium ont également attiré l'attention [29].

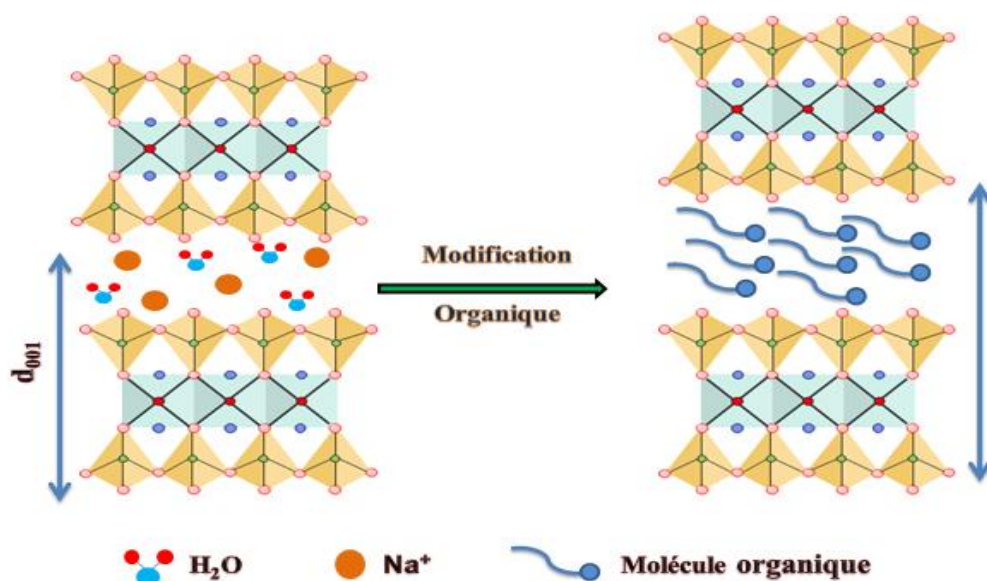


Figure 6. Modification organique de montmorillonite.

I.6.2.4. Montmorillonite pontée

La montmorillonite pontée correspond à la montmorillonite modifiée par des cations métalliques polyhydroxylés [40]. Le processus de pontage est basé sur le phénomène d'échange des cations compensateurs par des polycations métalliques (Intercalation), qui sont ensuite thermiquement transformées en piliers métalliques stables greffés aux couches d'argile par déshydroxylation des unités OH structurales ou de l'hydrogène (figure 7) [41].

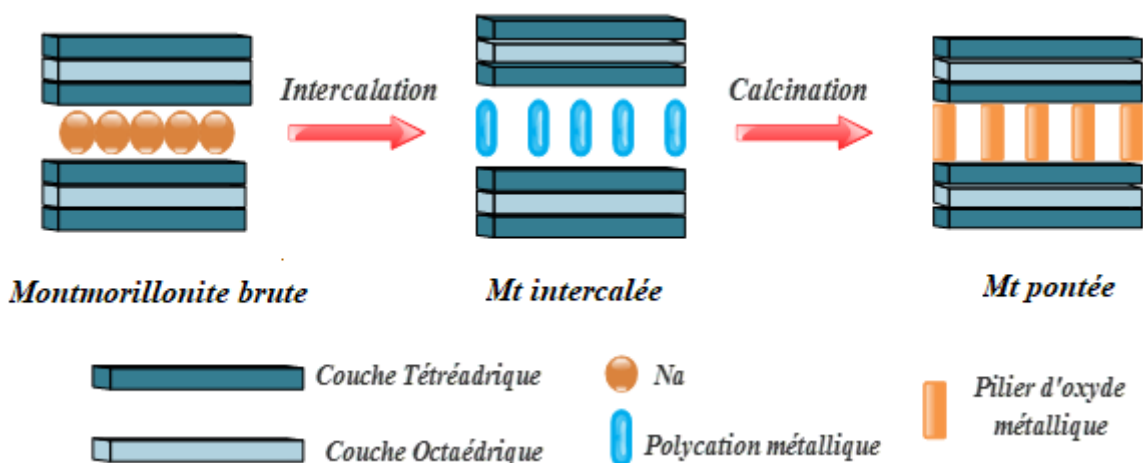


Figure 7. Etapes de procédé de pontage.

Ce procédé de modification donne lieu à des structures stables avec une microporosité développée, une surface élevée et un nombre accru des sites acides de Bronsted et de Lewis [41]. De nombreuses études ont été menées sur ce procédé de modification parmi lesquels, la

modification de la montmorillonite par le zirconium (Zr) et d'autres cations comme: Al^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , $\text{Ce}^{4+}/\text{Al}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ [29].

1.6.3. Montmorillonite comme catalyseur dans les synthèses organiques

Les montmorillonites et les montmorillonite modifiées ou supportées sont devenues des catalyseurs largement utilisés pour une variété des réactions organiques, en raison de leur facilité de modification structurale et d'activation, de leur faible coût, de leur nature respectueuse de l'environnement, de leur disponibilité, de leur capacité à agir comme catalyseur acide ou basique sans être corrosif [42]. De nombreux travaux ont été publiés dans ce domaine, et de nombreux chercheurs ont rédigé des articles de synthèse sur différents aspects de ces matériaux. Dans les paragraphes suivants, nous mentionnerons certains de ces travaux [19].

En 2004, Dintzner et al ont utilisé la montmorillonite K10 (MMT-K10) comme catalyseur pour synthétiser de 2,2 diméthylbenzopyrine via une condensation en un seul pot de phénol substitué avec du bromure de phényle [43].

En 2014, Rocchi et al ont développés une méthode sans solvant, peu coûteuse et rapide, assistée par micro-ondes, pour les condensations aldol croisées des composés aromatiques et de cétones pour la synthèse des trans-chalcones aryles et hétéroaryles en présence de la montmorillonite KSF (MMT-KSF) [44].

En 2014, Kumar et al présentent une révision générale sur l'utilisation de la montmorillonite K10 (MMT-K10) comme acide solide supportée par des complexes ou des nanoparticules métalliques dans des réactions unimoléculaires et bimoléculaires [45].

En 2020, Bonacci et al ont mis au point une méthode rapide, simple et respectueuse de l'environnement pour la synthèse de 1,2-bisubstitués benzimidazoles et de 2-benzimidazoles substitués à partir de l'ortophénylnediamine et de dérivés d'aldéhydes catalysés par la MMT-K10 sous assistance micro-ondes [46].

En plus des travaux mentionnés précédemment, de nombreux autres travaux portant sur l'utilisation de la montmorillonite modifiée dans la synthèse organique ont été publiés. L'utilisation de la montmorillonite modifiée dans ce contexte souligne le potentiel élevé de cette argile en tant que catalyseur. Certains de ces travaux sont mentionnés par la suite :

En 2000, Paï et al ont mis au point la réaction de benzylation des arènes en présence de différents types de Fe/MMT-K10 comme catalyseur. Fe^{3+} -K10, K10-FeOO, K10-FeOA et K10-FeAA ont été synthétisés [47].

En 2001, Issaadi et al ont préparé des catalyseurs combinés palladium- acide utilisés des montmorillonites algériennes (Maghnite) pontées par Al et Zr comme des supports. Ces catalyseurs ont été utilisés pour l'hydroisomérisation des hexanes [48].

En 2014, Varadwaj et al ont synthétisé un catalyseur multifonctionnel supportant le 3-aminopropyltriéthoxysilane et le mercaptopropyltriméthoxysilane sur la surface de MMT-K10 [49].

En 2017, Zarnegar et al ont utilisé des nanoargiles NH₂-MMT comme nanocatalyseurs écologiques, non toxiques, peu coûteux et chimiquement très stables pour la synthèse des dérivés d'azine et de 2-aminothiazole avec des excellents rendements à température ambiante [50].

En 2017, Pham et al ont réalisé une synthèse efficace et verte de dérivés de 4-Hpyrane via une condensation à trois composants en un seul pot d'aldéhyde aromatique, d'acétoacétate d'éthyle (ou de 5,5-diméthylcyclohexane-1,3-dione) et malononitrile sous irradiation ultrasonore en présence de K₂CO₃ supporté sur MMT acide [51].

En 2017, Ayat et al ont utilisé la montmorillonite algérienne (Maghnite) échangée avec H₂SO₄ comme catalyseur hétérogène pour la synthèse d'un copolymère par la polymérisation cationique du chlorure de vinylidène et de l' α -méthylstyrène [52].

En 2019, Kancharla et al ont utilisé l'acide borique supporté sur MMT-K10 (H₃BO₃/MMT-K10) comme nanocatalyseur hétérogène efficace, réutilisable et écologique pour la synthèse de dérivés de 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one par condensation d'antranilamide et de benzaldéhyde [53].

En 2021, Ahmadzadeh et al ont synthétisé un autre catalyseur hétérogène nommé le cuivre (II) ancré sur du MMT fonctionnalisée à l'amine (MMT-[(CH₂)₃-NH-CHPy] -Cu (II)). Ce catalyseur est utilisé dans la réaction de condensation à quatre composants de l'hydrate d'hydrazine, du β -cétoester, du malononitrile et du téréphtalaldéhyde pour la synthèse des dérivés de bispyrano[2,3-c]pyrazolemultisubstitués[54].

1.7. Réaction de Biginelli

1.7.1. Découverte de réaction de Biginelli

En 1891, le chimiste italien Pietro Biginelli (de l'université de Florence) a présenté une réaction à plusieurs composants impliquant l'acétoacétate d'éthyle (1), la benzaldéhyde (2) et l'urée (3) avec l'éthanol comme solvant. Cette réaction est réalisée par un simple chauffage et en présence d'une quantité catalytique d'acide chlorhydrique à la température du reflux. Le produit de cette réaction a été identifié sous le nom de dihydropyrimidine-2(1H)-one. Cette

synthèse est appelée réaction de Biginelli, condensation de Biginelli ou synthèse des dihydropyrimidinones de Biginelli (figure 8) [55, 56].

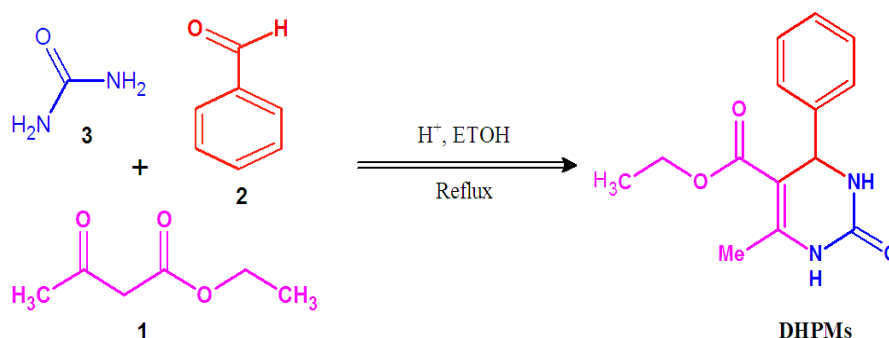


Figure 8. Synthèse des DHPM par réaction de Biginelli.

1.7.2. Mécanisme de synthèse de DHPM

Le mécanisme de la réaction de Biginelli a été discuté dans divers rapports expérimentaux et théoriques et a fait l'objet de nombreux débats scientifiques [57]. Globalement, trois grands mécanismes possibles de synthèse catalysée des DHPMs par un acide sont proposés dans la littérature [57, 58]. Le premier mécanisme est appelé chemin de l'iminium (4) (Kapp 1997) qui résulte de la condensation entre l'aldéhyde (2) et l'urée (3). L'intermédiaire formé subit une addition nucléophile avec un β -cétoester (1) conduisant au DHPM (figure 9) [59].

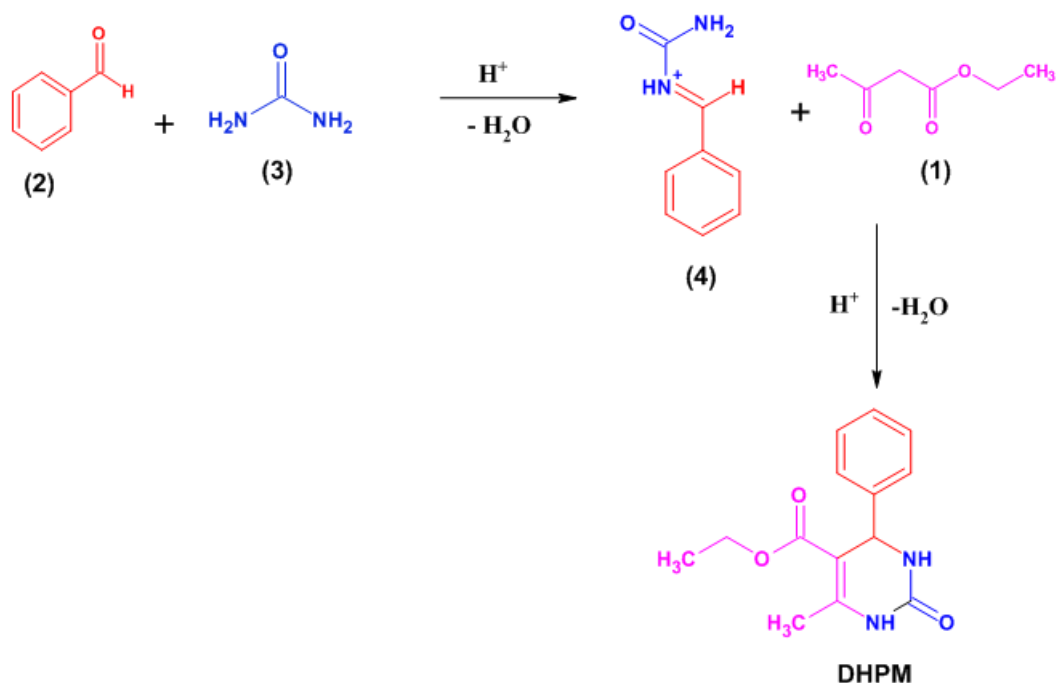


Figure 9. Mécanisme proposé par Kapp 1997 [60].

Le deuxième mécanisme est nommé chemin de l'énamine (5), Il a été proposé pour la première fois par Folkers et al en 1933. Ce mécanisme est basé sur la condensation entre

l'urée (3) et le β -cétoster (1), ce qui conduit à l'intermédiaire aproté de l'énamine, qui réagit par la suite avec l'aldéhyde (2) pour donner le DHPM (figure 10) [61].

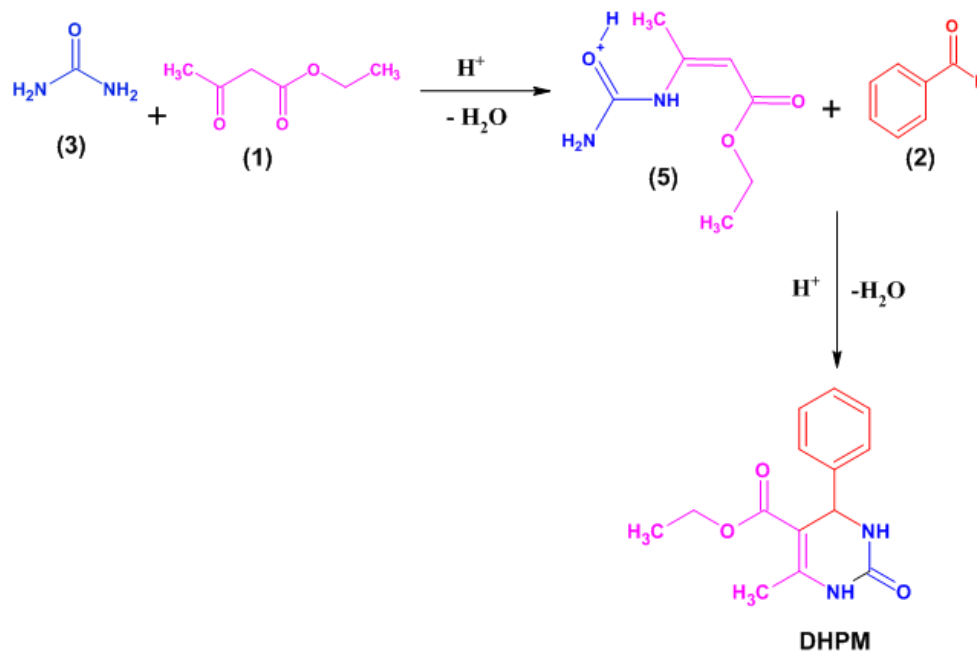


Figure 10. Mécanisme proposé par Folkers et ses collègues en 1933 [60].

Le dernier mécanisme est donné par Sweet et al en 1973, il est appelé chemin de Knoevenagel. Ce mécanisme repose sur la réaction entre l'aldéhyde (2) et β -cétoster (1) qui aboutit à la formation d'un intermédiaire de type carbénium (6), qui réagit avec l'urée (3) pour donner le DHPM (figure 11) [62].

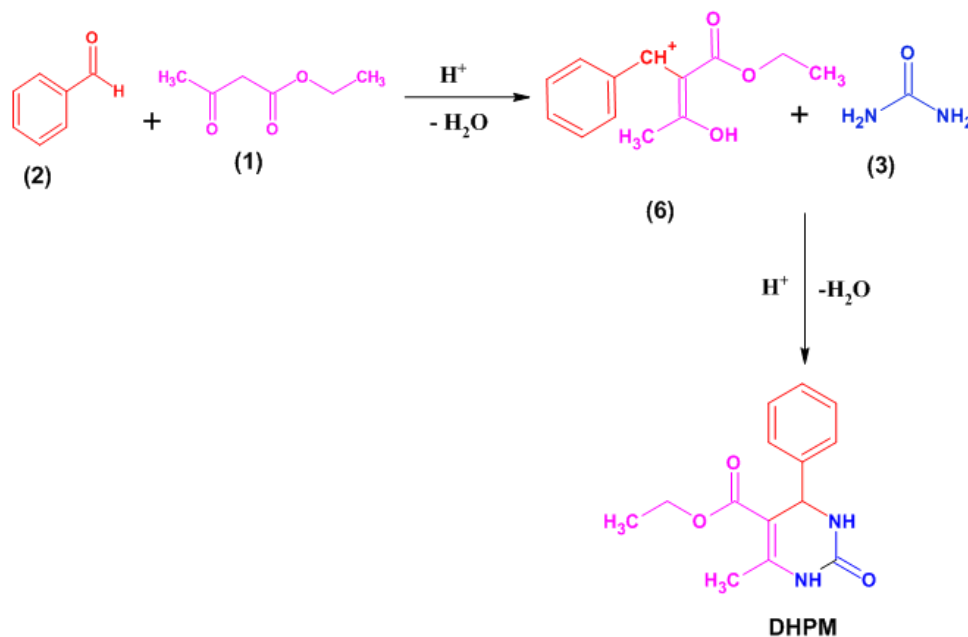


Figure 11. Mécanisme proposé par Sweet et ses collègues en 1973 [60].

1.7.3. Importance de la réaction de Biginelli

Au cours des dernières années, les dihydropyrimidones de Biginelli ont attiré une attention considérable en raison de leurs propriétés pharmacologiques et thérapeutiques comme l'activité antivirale, antitumorales, antibactériennes, anti-inflammatoires, antioxydant, anticonvulsivant, antituberculeux, anti-VIH, antidiabétique et l'activité anticancéreuse [63]. Les adduits de Biginelli sont également apparus comme bloqueurs des canaux calciques et agents antihypertenseurs [64]. En outre, les noyaux de DHPM sont considérés parmi l'un des composants de cinq principaux bases nucléiques qui sont présent dans l'ADN et l'ARN à savoir: la cytosine, l'uracile et la thymine [65].

1.7.4. Stratégies de réaction multicomposants pour la synthèse de DHPMs

Les DHPMs sont synthétisés à l'aide de réactions multicomposants (RMC), ces RMC sont des types particuliers de réactions organiques théoriquement utiles dans lesquelles trois ou plusieurs réactifs de départ réagissent pour donner le produit désiré [66]. Cette voie de synthèse présente des avantages par rapport aux approches continues ou typiques en termes de temps, de vitesse, de rendement et de reproductibilité [67]. Récemment, cette synthèse a été étudiée sous différentes conditions, qui sont citées dans ce qui suit :

1.7.4.1. Synthèse des DHPMs dans des conditions sans solvant

La synthèse classique de Biginelli est une condensation en une seule étape qui mélange des composés β -dicarboxylés avec de l'urée ou de la thiourée, des aldéhydes aliphatiques et aromatiques, et une solution d'éthanol contenant des quantités catalytiques d'acide. Cette approche se traduit par des rendements insuffisants, des temps de réaction longs et des conditions de réaction difficiles. Ce procédé de synthèse a été constamment amélioré, et l'une de ces améliorations consiste à effectuer la réaction dans un milieu exempt de solvant [68].

Les réactions en "milieu sec" sont particulièrement intéressantes en raison de la possibilité de travailler avec un récipient ouvert, ce qui élimine le risque d'accumulation d'une pression interne élevée, ce qui permet d'augmenter la gamme de réaction [69]. En plus, la réaction dans les conditions sans solvant rend le procédé de synthèse plus sécuritaire que ce soit pour l'homme ou pour l'environnement.

1.7.4.2. Synthèse des DHPMs sous irradiations micro-ondes

Aujourd'hui, Le chauffage par micro-ondes est devenu une technologie très puissante pour provoquer une variété de réactions chimiques [70]. Les réactions sous irradiations micro-ondes sont réalisées dans des temps plus courts et produisent des rendements plus élevés en

comparaison à ceux obtenus par l'utilisation de chauffage conventionnel. En plus, elles sont peu coûteuse et faciles à manipuler [71].

De nombreux chercheurs dans le monde ont utilisé l'approche de chauffage par micro-ondes pour synthétiser les produits de Biginelli. Liu et ses collègues ont synthétisé des dihydropyrimidin-2-thiones en utilisant la réaction de Biginelli dans des conditions sans solvant avec l'utilisation de l'iode comme catalyseur [72].

Kolvari et son équipe de recherche ont rapporté la synthèse de 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones par la réaction de Biginelli catalysée par l'acide sulfonique soutenu par des particules nanomagnétiques [73].

Kuraitheerthakumaran et ses collègues ont découvert une nouvelle approche pour la synthèse des 3,4-dihydropyrimidines-2(1H)-ones et de leurs 3,4-dihydropyrimidines-2(1H)-thiones dans des conditions sans solvant et par micro-ondes [74].

1.7.4.3. Synthèse des DHPMs par l'utilisation des liquides ioniques

Les liquides ioniques attirent une attention croissante dans le domaine de la chimie verte en raison de leur caractère respectueux de l'environnement, ils sont définis comme des cations organiques et des anions inorganiques ou organiques [75]. Les liquides ioniques offrent plusieurs avantages par rapport aux solvants conventionnels :

- Pas de pression de vapeur très élevée [76].
- Une grande stabilité thermique [77].
- La faible solubilité des composés organiques dans certains types des liquides ioniques facilitera la séparation des produits [75].
- Les interactions solvophobes dans le milieu réactionnel, génèrent une pression interne qui favorise l'association des réactifs ce qui accélère les réactions par rapport aux solvants conventionnels [78].
- La recyclabilité des liquides ioniques par rapport aux solvants conventionnels [79].

Parmi les liquides ioniques les plus utilisés dans la réaction de Biginelli on a : BMI- PF_6 , BMI- BF_4 et BMI- NTf_2 [80].

1.7.4.4. Synthèse des DHPMs par l'utilisation des organo-catalyseurs

Actuellement, Les catalyseurs organiques remplacent les catalyseurs à base de métaux [81]. Ce type des catalyseurs est peu ou non toxiques. En outre, les organo-catalyseurs sont peu sensibles à l'oxygène atmosphérique ou à l'eau, faciles à manipuler et généralement peu coûteux [82]. Certains de ces composés ont été obtenus directement à partir des sources

naturelles ou préparés en laboratoire. Les acides organiques, les aminoacides et les enzymes sont les organo-catalyseurs les plus utilisés avec succès dans la réaction de Biginelli [64].

1.7.5. Montmorillonite comme catalyseur dans la réaction de Biginelli

La réaction de Biginelli présente une importance primordiale dans la synthèse organique. Cette réaction est catalysée généralement par les acides. En raison de l'importance de ces réactions, l'attention est portée sur le développement de procédures respectueuses de l'environnement en utilisant la montmorillonite modifiée comme catalyseur hétérogènes efficace.

En 2003, Li and Bao ont démontré que la réaction de Biginelli à trois composants peut être réalisée de manière efficace en utilisant des trichlorures de samarium supporté sur la surface de montmorillonite comme catalyseur sous l'irradiation micro-ondes en l'absence de solvant [83].

En 2011, Salmón et al ont obtenu les dihydropyrimidones à partir de différents aldéhydes, d'acétoacétate d'éthyle et d'urée ou de thiourée en présence de la montmorillonite commerciale sous irradiation infrarouge et dans des conditions sans solvant [84].

En 2012, Darehkordi et al ont également constaté que la montmorillonite activée par l'acide et la montmorillonite pontée par le titane sont efficaces pour synthétiser les 3,4 dihydropyrimidine-2(1H)-ones par la réaction one pot de Biginelli [85].

En 2013, Dar et al ont préparé des catalyseurs à base de montmorillonite, supportés par des cations binaires tels que Fe-Al, Al-Zn, Fe-Zn, Cu-Al, Cu-Fe et Co-Zn. Ces catalyseurs montrant une efficacité catalytique élevée pour la réaction de Biginelli dans des conditions sans solvant [86].

En 2017, Phukan et al ont utilisé la montmorillonite traitée avec l'acide chlorhydrique comme catalyseur acide efficace pour la synthèse des 3,4-dihydropyrimidine-2(1H)-ones par la réaction one pot de Biginelli [87].

En 2018, Kabadagi et al ont préparé, in situ dans l'espace intercouche de la montmorillonite pontée par Fe^{2+} , le complexe de féroïen $[\text{FeL}_3]^{2+}$ (L = *o*-phénanthroline). Cette argile organo-modifiée a été utilisée comme catalyseur acide solide pour la condensation one pot de Biginelli [88].

En 2020, Narayanan et al ont rapporté la préparation des nanocomposites de montmorillonite KSF avec de l'oxyde de graphène, qu'ils ont ensuite utilisés comme catalyseurs pour la réaction de Biginelli [89].

CHAPITRE II :
PROTOCOLES ET MÉTHODES DE
CARACTÉRISATION

Chapitre II. Protocoles et méthodes de caractérisations

Dans ce chapitre nous avons présenté, les différents protocoles opératoires mis en place pour la préparation des catalyseurs utilisées dans le présent travail ainsi que les techniques de caractérisations employées pour la bentonite et pour le produit de la réaction à savoir : la DRX, la FRX, la IRTF, la BET, la RMN à l'hydrogène, la chromatographie sur couche mince (CCM) ainsi que la mesure de point de fusion. Ensuite, les procédures de synthèse et de récupération du produit de Biginelli ont été mises en évidence.

II.1. Matériau utilisé

Le matériau utilisé dans ce travail est une argile algérienne de type bentonite provenant de gisement de Hammam Boughrara de Maghnia à l'ouest algérien. Cette bentonite est très riche en montmorillonite, elle nous a été fournie par l'entreprise nationale des substances utiles et matériaux non ferreux (ENOF). La teneur massique en pourcentage des éléments chimiques est présentée sur la figure 12.

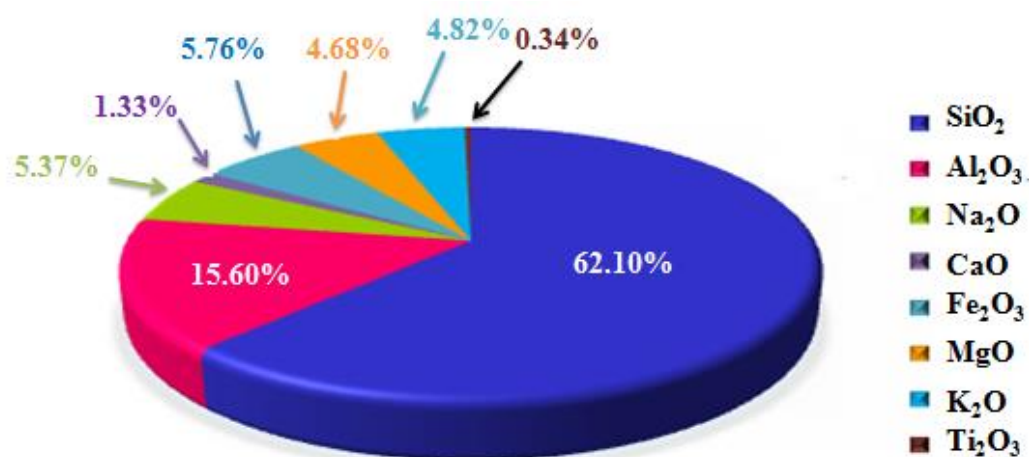


Figure 12. Composition massique de la bentonite de Maghnia (Maghnite).

II.2. Protocoles de préparations des catalyseurs

Pour préparer des catalyseurs actifs, nous avons effectué différents traitements sur la bentonite brute sodique, ces traitements sont : un traitement acide, un traitement thermique et le pontage à l'aluminium. L'effet de ces traitements sur la structure de la bentonite et sur l'activité catalytique pour la réaction de Biginelli sera étudié par la suite.

II.2.1. Traitement acide

Le traitement acide est réalisé par une solution d'acide sulfurique, nous avons pris en compte deux facteurs, la concentration de la solution d'activation et la température de la solution d'activation.

II.2.1.1. Effet de la concentration de la solution d'activation

La bentonite brute est activée par une solution d'acide sulfurique à différentes concentrations, dont les valeurs sont : 1mol/L, 2mol/L, 3mol/L à la température de 60°C et sous agitation pendant 24h. On a utilisé 20g d'argile pour 250ml de solution (figure 13). Le mélange argile/acide est ensuite séparé par simple filtration.

Le procédé est répété 4 fois, la phase solide est lavée à l'eau distillée pour éliminer l'excès d'acide sulfurique ensuite elle est séchée à l'étuve à 100°C pendant 24h, broyée puis conservée à l'abri de l'humidité jusqu' au moment d'utilisation. La bentonite activée à différentes concentrations a été désignée Be-1M, Be-2M, Be-3M et la bentonite brute est désignée Be-Na.

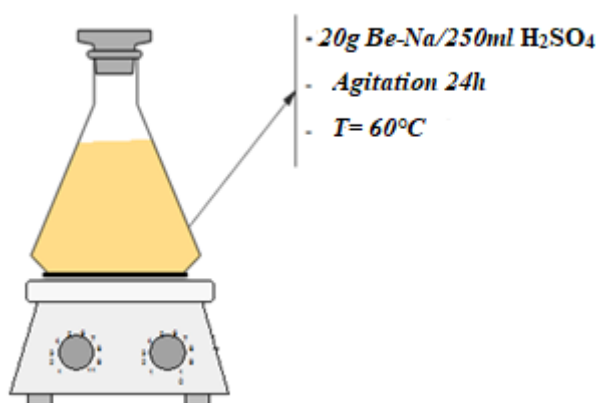


Figure 13. Montage de traitement acide.

II.2.1.2. Effet de la température de la solution d'activation

Dans ce cas, l'argile est activée par la solution d'acide sulfurique, dont la valeur de concentration est égale à 1 mol/L aux trois températures : 25°C, 60°C et 80°C et sous agitation pendant 3h.

On prépare également des bentonites activées par l'acide sulfurique mais avec deux concentrations différentes : 2M et 3M, suivant la même procédure mais seulement pour une température égale à 80°C. Les bentonites activées à différentes températures de solution acide sont notées : Be-1M-25, Be-1M-60 et Be-1M-80.

Pour les bentonites traitées par H₂SO₄ à différentes concentrations sont désignées : Be-2M-80 et Be-3M-80.

II.2.2. Traitement thermique

Dans ce cas, le traitement thermique suit le traitement acide. Ce traitement est effectué par la mise au four à 300°C pendant 3h avec un pas de 1°C/min. Les échantillons concernés par ce traitement sont Be-3M et Be-2M-80 seulement (le choix de ces deux matériaux est discuté dans la partie résultats et discussion). Les bentonites soumises à ce traitement combiné sont nommées comme suit : Be-Na-300, Be-3M-300 et Be-2M-80/300.

II.2.3. Pontage

Le pontage est réalisé par l'échange cationique entre le cation initial se trouvant dans l'espace interfoliaire et le polycation à base de l'Aluminium.

La solution d'intercalation qui contient le polycation d'aluminium $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ a été préparée par l'hydrolyse des solutions d'aluminium $[AlCl_3 \cdot 6H_2O]$ 0,1M par une solution de l'hydroxyde de sodium $[NaOH]$ 0,2M sous flux discontinu, sous agitation vigoureuse et à température ambiante (figure 14, Etape 1). Le pH final de la solution d'intercalation est égal à 4,5. La solution d'intercalation doit être laissée pendant une journée pour compléter l'étape de polymérisation.

La solution d'intercalation a été ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter à une suspension d'argile préalablement préparée (figure 14, Etape 2) (4 g de Be-Na dispersés dans 400 ml d'eau distillée) avec un rapport Al/Bentonite égale à 5mmol/g, 10mmol/g et 15mmol/g, en faisant vieillir la nouvelle suspension sous agitation magnétique pendant 1 heure. Après, Le solide a été séparé puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée, séché pendant 24h à 60 °C et finalement calciné à 300°C pendant 2h avec une vitesse de chauffage de 1 °C/min. Ces solides ont été désignés comme suit : Be-Al-5, Be-Al-10 et Be-Al-15.

La bentonite pontée par les polycations de fer est préparée suivant le même protocole cité au-dessus mais seulement pour le rapport Fer/Bentonite égale à 10mmol/g (le choix de ce rapport est discuté dans la partie résultats et discussions). La bentonite à base de fer a été désignée : Be-Fe-10.

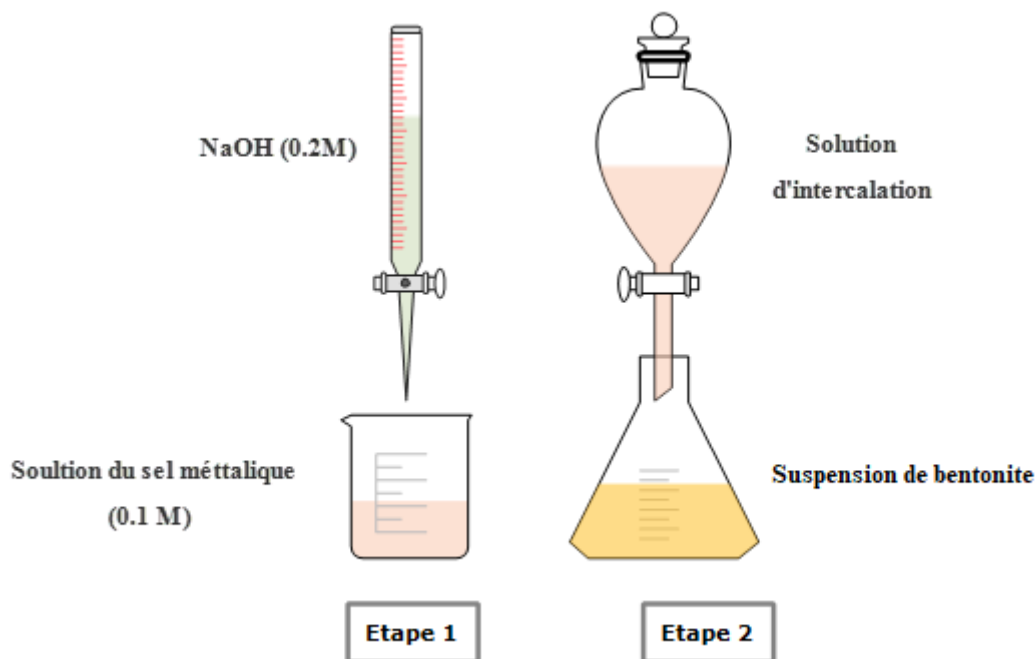


Figure 14. Préparation des catalyseurs pontés.

II.3. Techniques de caractérisations

II.3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

II.3.1.1. Principe de la méthode

Le principe de cette technique consiste à appliquer un faisceau de rayon x de longueur d'onde comprise entre 0.1 et 10 nm sur le cristal. Quand le rayonnement électromagnétique entre en contact avec le cristal, plusieurs phénomènes se produisent : l'absorption (l'énergie absorbée est transformé en chaleur par le phénomène de vibration du réseau), la transmission des fractions des rayons x qui n'interagissent pas avec le matériau, la fluorescence et la diffusion.

L'intensité totale des ondes diffusées par les différents plans de cristal devient importante quand la loi de Bragg est établie :

$$2. d_{hkl}. \sin \theta = n. \lambda \dots\dots\dots(II. 1)$$

Où :

d : La distance des plans réticulaires

λ : La longueur d'onde

n : L'ordre de réflexion

θ : L'angle de Bragg

Dans le cas de la montmorillonite, la DRX permet de suivre l'échange cationique par le changement de la distance interfeuille qui correspond à d_{001} , l'angle θ sera déplacé vers les grand angle si la distance d_{001} diminue, il se déplacera vers les petites valeurs si d_{001} augmente, la destruction de l'espace interfoliaire se manifeste par la disparition de la raie correspondante à d_{001} .

II.3.1.2. Appareil utilisé

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un diffractomètre de type D8Advance Bruker de l'université de Constantine. Le rayon x est produit par une anticathode en cuivre alimentée par un générateur fonctionnant sous 40Kv et avec une intensité de 30mA.

II.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

II.3.2.1. Principe de la méthode

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse efficace et rapide pour détecter et identifier les différentes fonctions chimiques présentes dans un matériau. Son principe est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, cette absorption est mesurée en fonction de la longueur d'onde.

Les longueurs d'onde prises en compte dans l'analyse Infrarouge sont celles de la zone spectrale de l'Infrarouge moyen comprises entre $2.5\mu\text{m}$ et $25\mu\text{m}$. Cela correspond à un intervalle de nombre d'onde de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

II.3.2.2. Appareil utilisé

Dans ce travail, les échantillons à analyser se présentent sous forme de pastilles. Elles sont préparées par un mélange de 0,2 g de KBr (desséché) et 0,001 g de l'échantillon qui est broyé dans un mortier en agate et ensuite comprimé par une presse hydraulique (figure 15). L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de type FTR-8400S SHIMADZU qui réalise une analyse simultanée dans la gamme de nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .



Figure 15. Préparation des pastilles à base de KBr.

II.3.3. Mesure de surface spécifique (Méthode BET)

II.3.3.1. Principe de la méthode

La méthode Brunnuar –Emett –Teller (BET) est utilisée pour mesurer la surface spécifique sur la base de détermination des isothermes d’adsorption. L’hypothèse majeure de cette théorie repose sur une conception très simplifiée d’un processus d’adsorption idéale sur une surface plane où la surface influe uniquement sur la première couche des molécules adsorbées, et en absence des interactions latérales.

L’équation d’adsorption physique d’un gaz sur un solide est appelée équation de BET, elle permet de calculer le volume adsorbé dans la monocouche (V_m).

$$\frac{P}{V \cdot (P - P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots (II. 2)$$

Cette relation n’est applicable que pour une gamme de pression relative P/P_0 comprise entre 0.05 et 0.35. La surface spécifique est calculée par l’équation suivante :

$$S = n \cdot S_m \dots\dots\dots(II. 3)$$

Où :

n : Nombre des molécules de gaz adsorbées en monocouche.

S_m : Surface d’une molécule de gaz.

II.3.3.2. Appareil utilisé

L’instrument utilisé dans ce travail est de modèle Micrométrice 3Flex (version 4.03). Les échantillons ont été analysés sous atmosphère d’azote (isotherme adsorption-désorption à 77K). Avant la mesure, les échantillons ont été chauffés à 200°C pendant 2h.

II.3.4. Spectroscopie de Fluorescence des Rayons X (FRX)

II.3.4.1. Principe de la méthode

La spectroscopie de fluorescence des rayons X est une méthode d’analyse élémentaire globale qui permet d’identifier et de déterminer la majorité des éléments chimiques qui constituent un échantillon. Cette technique est utilisable pour une large gamme de matériaux : minéraux, céramique, ciments, métaux, huile, eau, vers....., sous forme solide ou liquide.

Le phénomène de fluorescence est généralement représenté par un diagramme de Jablonski (figure 16) qui représente les états d’excitations électronique (S_1 et S_2) ainsi que les états fondamentaux S_0 qui correspondent aux principaux niveaux d’énergie.

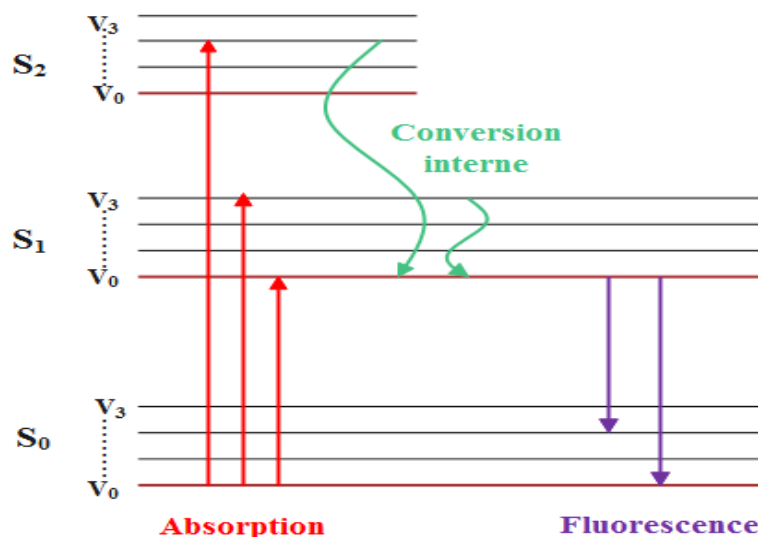


Figure 16. Diagramme de Jablonski [90].

II.3.4.2. Appareil utilisé

La composition élémentaire des catalyseurs préparés a été déterminée par fluorescence des rayons X à l'aide d'un spectromètre de type ZSX Primus de l'université de Sétif.

II.3.5. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

II.3.5.1. Principe de la méthode

Dans cette technique, un faisceau électronique balaye la surface d'un matériau. Quand les électrons du faisceau arrivent sur l'échantillon, ils interagissent avec les atomes et les électrons. Ces interactions provoquent la formation des électrons secondaires qui sont détectés puis convertis en un signal électrique. La somme des signaux détectés permet de construire la topographie du matériau. Généralement le microscope électronique à balayage est couplé avec un système de microanalyse élémentaire, ce système permet de préciser les éléments constitutifs d'un matériau.

II.3.5.2. Appareil utilisé

Les observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées à l'université Sabanci en Turquie, par l'utilisation d'un microscope électronique de type Zeiss, Leo Supra 35VP-Feg couplé avec un système analytique du spectre du rayonnement de type Reonteg, Xflash.

II.4. Tests catalytiques et caractérisation des produits

Pour tester l'activité catalytique des catalyseurs préparés, nous avons choisi la réaction de Biginelli comme test catalytique.

II.4.1. Mise en œuvre de la réaction de Biginelli

La réaction de Biginelli est examinée dans un tricol de 50 ml (figure 17), où le benzaldéhyde (5 mmol), l'urée (6,25 mmol), l'acétoacétate d'éthyle (12 mmol) et la bentonite sont mélangés de deux façons : d'une part avec 5 ml de solvant, d'autre part sans solvant. Le mélange est porté à 80 °C à reflux sous agitation. L'avancement de la réaction est contrôlé par la CCM chaque 1h.

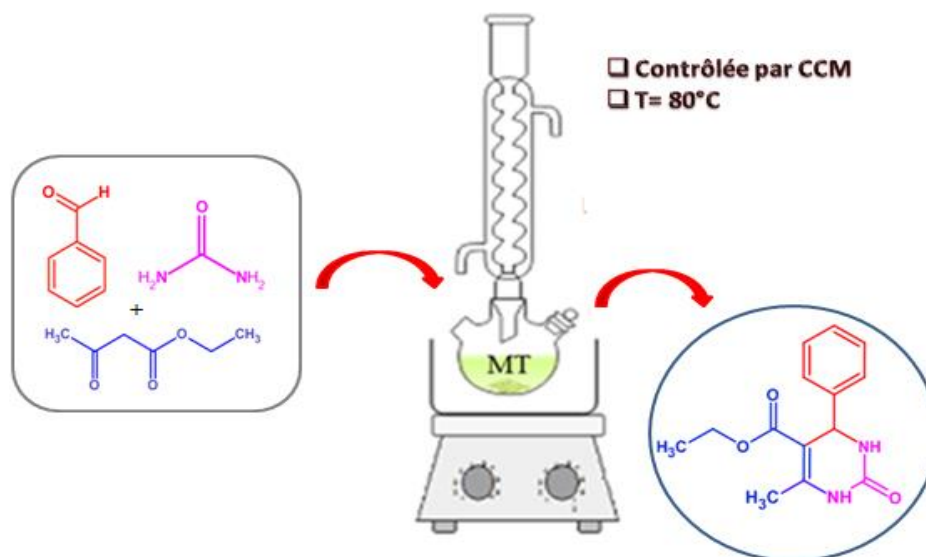


Figure 17. Montage de la réaction de Biginelli.

II.4.2. Procédure de récupération de 3, 4-dihydropyrimidin-2(1H) -one

Afin d'obtenir le produit de la réaction de Biginelli, on a procédé aux étapes suivantes :

- Le mélange est lavé par le méthanol pour récupérer le produit final (dissolution du produit dans le méthanol).
- Le filtrat est recueilli après une simple filtration.
- Le méthanol est éliminé au rota-vapeur à 65 °C.
- 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 2.

Le produit obtenu est identifié par RMN (¹H), IR et la détermination de son point de fusion par un Banc Kofler.

II.4.3. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire en Hydrogène (RMN-¹H)

II.4.3.1. Principe de la méthode

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire est une technique d'analyse très puissante qui peut fournir des informations sur le nombre et le type des atomes présents dans une molécule organique et non organique. Elle est basée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (R_f) par un atome qui possède un spin moléculaire non nul par application d'un champs magnétique fort (B_0).

La spectroscopie par RMN du proton (RMN-¹H) et du carbone (RMN-¹³C) est le type le plus utilisé pour déterminer la structure moléculaire des composés organiques. La différence fondamentale entre RMN-¹H et RMN-¹³C réside dans le fait que la RMN-¹H est utilisée pour détecter les noyaux d'hydrogène avec une plage de déplacement chimique compris entre 0 et 14 ppm, alors que la RMN-¹³C est utilisée pour détecter les noyaux de carbone avec un déplacement chimique compris entre 0 et 240 ppm.

II.4.3.2. Appareil utilisé

Les spectres RMN (¹H) ont été obtenus sur un spectromètre de type Varian 400 MHz dans du DMSO-d₆ à 400 MHz (¹H) ; les déplacements chimiques sont en ppm (δ) avec le DMSO ($\delta = 2,50$ pour la RMN ¹H) comme référence. Les constantes de couplage J sont données en Hertz. La multiplicité des résonances est décrite comme suit : s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quatuor), m (multiplet), dd (doublet de doublets), br (signal large). Cette mesure a été fait en université de Trieste en Italie.

II.4.4. Chromatographie sur Couche Mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince est une méthode d'analyse qualitative et quantitative très utile et simple à mettre en œuvre. Elle est basée sur le phénomène d'absorption d'un mélange liquide par un support solide finement divisé. Elle est généralement utilisée pour suivre l'avancement de la réaction.

Les substances à analyser sont disposées sur une plaque de verre ou d'aluminium recouvert par un gel de silice (phase stationnaire), la plaque est placée dans la cuve chromatographique qui contient un solvant ou un mélange des solvants (phase mobile) (figure 18). Chaque composé migre avec une vitesse qui dépend de leur nature et de la nature du solvant utilisé (éluant) avec un rapport frontal (R_f) qui est donné par la relation suivant :

$$R_f = \frac{d_i}{d_s} \dots\dots\dots(II. 4)$$

Avec :

d_i : Distance parcourue par le composé.

d_s : Distance parcourue par le front de solvant.

Ce rapport permet de connaître la nature d'un composé en le comparant avec un produit de référence.

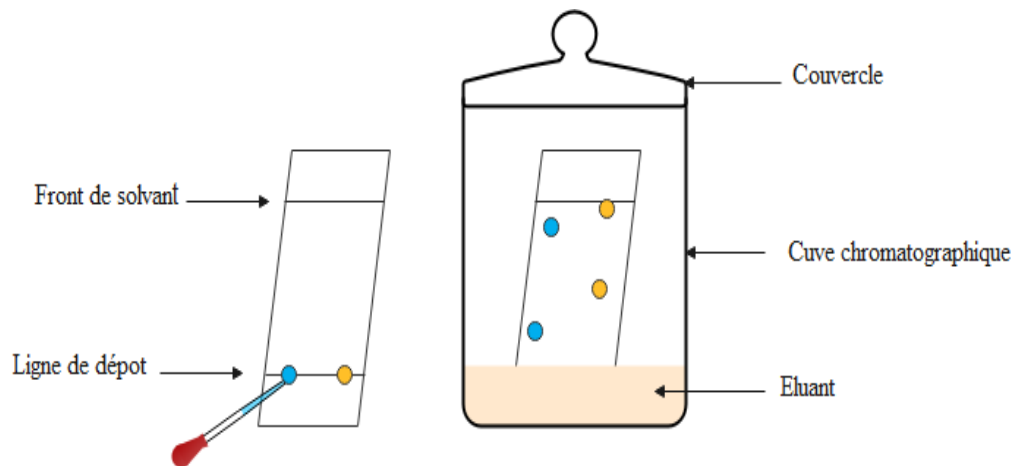


Figure 18. Chromatographie sur couche mince.

Dans ce travail, la chromatographie sur couche mince a été effectuée sur des plaques d'aluminium recouvertes par un gel de silice. Les plaques CCM sont placées dans une cuve contenant l'acétate d'éthyle et le cyclohexane avec un rapport de 4/1. Pour visualiser les différentes tâches, les plaques sont placées sous une lampe UV de longueur d'onde 254 nm. Les plaques apparaissent en vert fluorescent et les produits qui adsorbent les UV apparaissent sous forme de tâches sombres.

II.4.5. Mesure de point de fusion

La température de fusion est une grandeur caractéristique d'un corps pur, sa détermination permet d'identifier et de contrôler la pureté des produits. Il existe plusieurs appareils de mesure du point de fusion, l'appareil classique est le banc Kofler (figure 19). Cet appareil est une plaque chauffante constitué d'un alliage métallique recouvert par un acier anticorrosion. Son alimentation électrique permet de chauffer l'un de ses extrémités et l'autre extrémité n'est pas chauffée, ce qui provoque un gradient de température le long de la plaque.



Figure 19. Appareil Banc Kofler.

II.5. Test électrochimique

Le DHPM synthétisé a été testé comme inhibiteur de corrosion pour la protection de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique de concentration 0,5M. Les échantillons utilisés dans ce travail ont été découpés et enrobés par la résine époxy pour avoir une surface de travail égale à 2,04 cm². Par la suite les échantillons ont subi un polissage mécanique à l'aide du papier abrasif, dégraissé à l'acétone puis rincé à l'eau distillée et séché à l'air libre.

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans une solution d'acide chlorhydrique contenant trois différentes concentrations 10⁻⁴, 10⁻⁵ et 10⁻⁶ mol/L en inhibiteur DHPM.

La polarisation potentiodynamique ainsi que les tests de spectroscopie d'impédances électrochimiques, ont été réalisés en utilisant la chaîne de corrosion (figure 20) composée de :

1. Une cellule électrochimique à trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence de calomel saturé et une mèche en platine comme contre électrode.

2. Un potentiostat- Galvanostat de type VersaStat3 utilisé au niveau de laboratoire de chimie-physique du département Génie des Procédés de l'université de Jijel. Ce modèle de potentiostat est piloté par le logiciel Versa Studio. Les courbes de polarisation ont été tracées après une durée d'immersion égale 1h dans une gamme de balayage du potentiel de -200 mV/ECS à +800 mV/ Réf avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. Les spectres d'impédance complexe, ont été obtenus dans une gamme de fréquence allant de 10 KHz à 10 mHz avec une amplitude de 10 mV, un nombre de point par décade de 5ppd et un temps d'intégration de 4 s. La modélisation de ces résultats a été réalisé à l'aide de logiciel de simulation ZsimpWin Version3, qui permet de choisir le circuit équivalent ainsi que de définir les valeurs des éléments passives constituant ce circuit.



Figure 20. Chaîne de corrosion utilisée pour les tests électrochimiques.

CHAPITRE III :

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre III. Résultats et discussion

Ce chapitre se concentre sur la présentation des résultats expérimentaux et leurs discussions. Pour chaque traitement appliqué à la bentonite, nous commençons par exposer les résultats obtenus à travers différentes méthodes de caractérisation, suivis d'une discussion. Ensuite, nous nous pencherons sur les résultats des tests catalytiques réalisés en utilisant ces bentonites traitées comme catalyseurs dans la réaction multicomposants de Biginelli. L'effet des différents paramètres sera discuté.

III.1. Traitement acide

Dans cette section, nous exposons les résultats et les discussions portant sur l'activation par traitement à l'acide sulfurique, en examinant l'impact de la concentration de la solution d'acide et de sa température sur les propriétés structurales et catalytiques des bentonites ainsi modifiées.

III.1.1. Effet de la concentration de la solution acide

III.1.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La figure 21 illustre les spectres DRX correspondant à la bentonite sodique brute ainsi qu'à la bentonite activée par traitement acide à différentes concentrations d'acide sulfurique (1M, 2M et 3M).

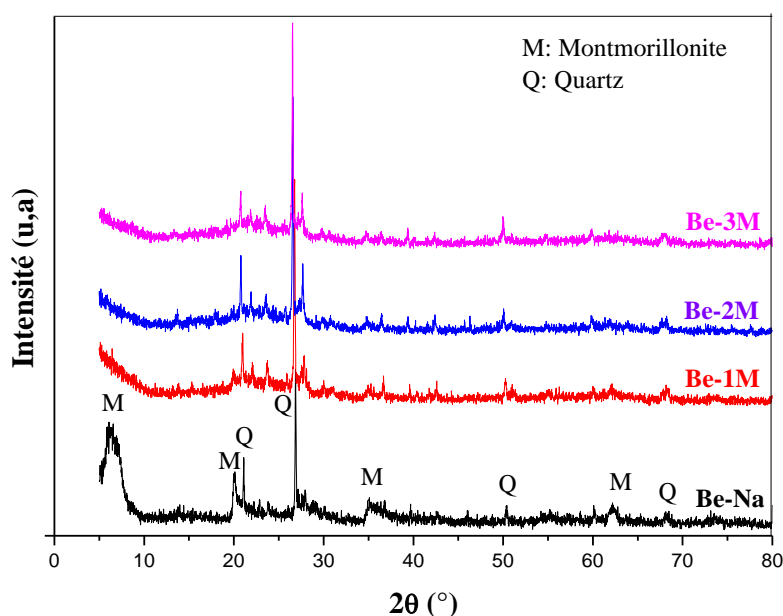


Figure 21. Spectre DRX de bentonite sodique et activée.

Pour la bentonite sodique, les pics caractéristiques sont observés à des angles de diffraction 2θ égaux à 6,21°, 20°, 35° et 62°, correspondant respectivement aux réflexions (001), (020), (200,130) et (060,330) [93]. En outre, des impuretés telles que le quartz sont également détectées

à des angles de 2θ de 21° , 26° , 50° et 68° [94]. Le pic principal de la bentonite sodique se trouve à un angle de 2θ de 6.42° , correspondant à une distance d'espacement interfoliaire d_{001} de 14 \AA .

Les spectres DRX mettent en évidence des changements structuraux majeurs dus à l'action de l'attaque acide. Pour toutes les concentrations, le pic caractéristique de la bentonite (001) est entièrement éliminé, témoignant de la déformation lamellaire, qui entraîne une destruction des couches d'empilement de la bentonite.

La disparition des pics à $2\theta = 20^\circ$, 35° et 62° pour les trois catalyseurs confirme clairement la destruction totale du réseau bidimensionnel de la bentonite causée par l'attaque acide. De plus, il est essentiel de noter que les pics à $2\theta = 26^\circ$ et 50° , caractéristiques du quartz, sont présents dans les trois catalyseurs, avec des intensités différentes, témoignant ainsi de la libération de silice due au processus d'activation.

III.1.1.2. Adsorption de l'azote (BET)

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de la bentonite sodique et de la bentonite traitée à différentes concentrations d'acide sont présentés sur la figure 22. La surface spécifique et le volume total des pores sont résumés dans le tableau 3.

Tableau 3. Propriétés texturales de bentonite sodique et activée.

	$S_{\text{BET}} \text{ (m}^2\text{/g)}$	$V_t \text{ (cm}^3\text{/g)}$
Mt-Na	32,67	0,041
Mt-1M	310	0,57
Mt-2M	191,80	0,46
Mt-3M	219,23	0,59

Selon la classification IUPAC, l'isotherme d'adsorption-désorption des divers catalyseurs correspond au type II, qui est typique des solides macroporeux et des solides non poreux [92, 93]. L'isotherme d'adsorption de la bentonite sodique présente une boucle d'hystérésis de type H4, caractéristique des particules en forme de feuille avec des pores fendus [91]. Suite à l'activation acide, les isothermes révèlent une augmentation significative du volume d'azote adsorbé, ce qui peut être attribué à la formation de nouveaux pores induite par le traitement acide [2]. Ces isothermes présentent une boucle d'hystérésis de type H3 qui définit généralement des agrégats, des particules en forme de plaquettes ou de feuillets gonflant sous l'effet de la condensation capillaire [92, 93]. La bentonite sodique présente une faible surface spécifique de $32,67 \text{ m}^2\text{/g}$, qui atteint un maximum de $310 \text{ m}^2\text{/g}$ pour la Be-1M et diminue ensuite à $191,8 \text{ m}^2\text{/g}$ et $219,23 \text{ m}^2\text{/g}$ pour Be-2M et Be-3M, respectivement (Tableau 3). L'augmentation de surface de

Be-1M peut être attribuée à l'exfoliation et/ou à la destruction des couches adjacentes de l'argile à différents segments, résultant de l'attaque acide (figure 5). Ainsi, la dissolution des cations structuraux de la couche octaédrique conduit à la formation des nouveaux pores. La diminution de la surface spécifique des argiles Be-2M et Be-3M peut être attribuée au colmatage des pores en raison de la formation des phases minéralisées qui résistent à l'attaque acide [94]. La surface spécifique de l'argile Be-3M est plus grande que celle de l'argile Be-2M, ce qui suggère que les phases minéralisées formées à la concentration de 2M sont également attaquées, entraînant ainsi la formation de nouvelles cavités dans la structure de Be-3M.

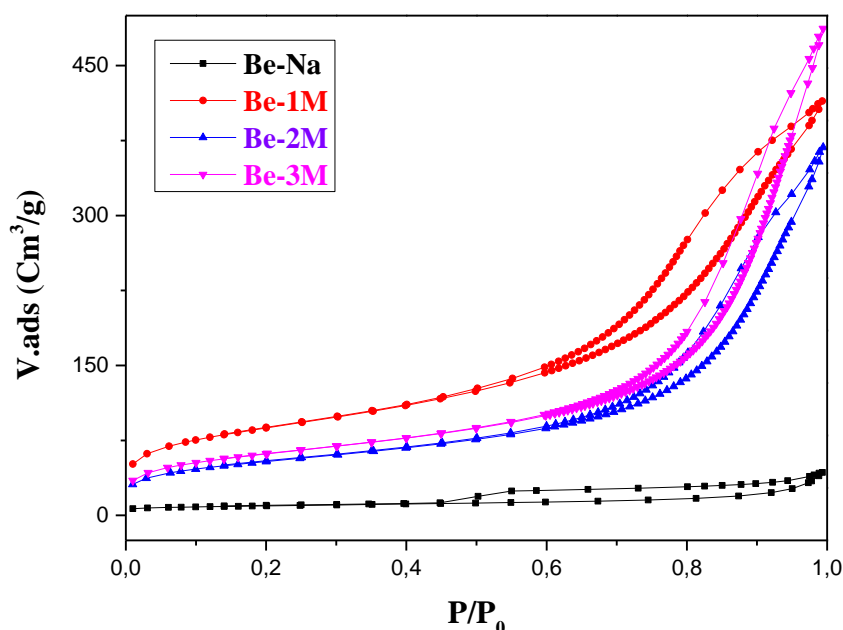


Figure 22. Isothermes d'adsorption-désorption de bentonite sodique et activée.

III.1.1.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IR des échantillons étudiés sont présentés sur la figure 23, tandis que les modes vibrationnels des bandes caractéristiques de la bentonite sont répertoriées dans le tableau 4. Après l'activation acide, on observe la disparition complète des bandes à 3620 cm^{-1} , 979 cm^{-1} , 839 cm^{-1} et 915 cm^{-1} , qui sont attribuées aux vibrations des groupes hydroxyles liés aux cations Al^{3+} et Mg^{2+} . Cette disparition est due au phénomène de lixiviation des cations Al^{3+} et Mg^{2+} de la couche octaédrique. De plus, une augmentation de l'intensité des bandes à 1089 cm^{-1} et 788 cm^{-1} est également observée après le traitement acide, particulièrement notable pour la concentration acide de 1M. Cette augmentation indique la formation des structures tridimensionnelles d'unités Si-O-Si [95]. Les résultats infrarouges concordent bien avec ceux obtenus par DRX, indiquant une augmentation de l'intensité des pics caractéristiques du quartz. Cette observation est également cohérente avec les résultats de FRX, montrant une augmentation du pourcentage de silice et une diminution du pourcentage des cations dans la couche octaédrique. De plus, les

données BET confirment une augmentation de la surface spécifique, ce qui est en accord avec le processus de dissolution de la couche octaédrique.

Tableau 4. Modes de vibration des bandes de bentonite sodique.

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
3620	al. Al ₂ OH avec Al-Mg-OH [96].
3364	al. H-O-H.
1089	al. Si-O.
915 et 839	al. Al ₂ OH et Al-Mg-OH [97].
788	Vibration de flexion Si ₂ OH [98].

al: allongement.

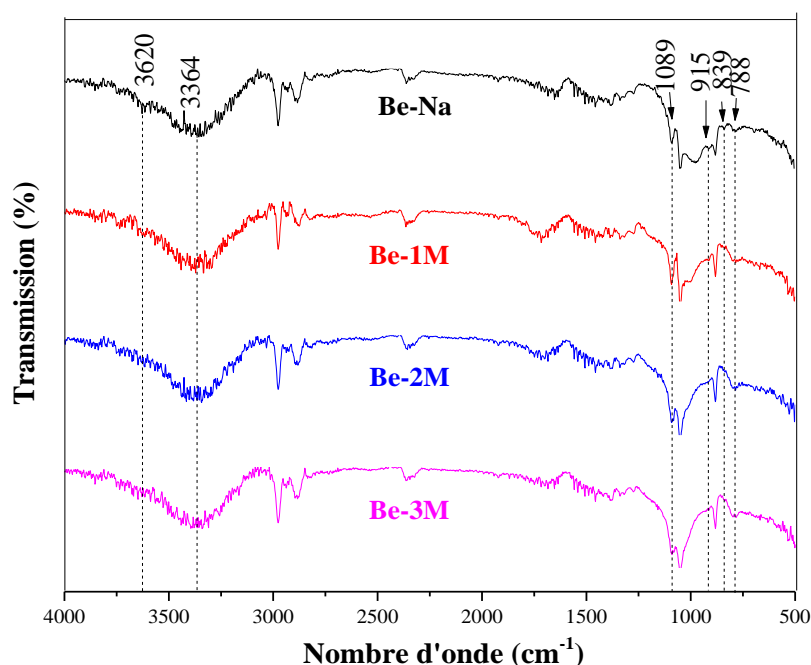


Figure 23. Spectre IR de la bentonite sodique et activée.

III.1.1.4. Analyse chimique (FRX)

Les résultats de l'analyse chimique élémentaire de la bentonite sodique ainsi que des échantillons traités avec différentes concentrations d'acide sont présentés dans le tableau 5, où les pourcentages sont exprimés en poids d'oxyde. Ces données mettent en lumière le silicium et l'aluminium en tant que principaux constituants de la bentonite. Après l'activation acide, les données du tableau 5 révèlent clairement des modifications significatives dans la teneur des oxydes constituant la bentonite. On observe une diminution notable des pourcentages d'oxydes dans le cas du Be-1M, tandis que les pourcentages de silicium, de potassium et de titane augmentent.

Tableau 5. Composition chimique de la bentonite sodique et activée.

Oxyde	Composition chimique (% massique)			
	Be-Na	Be-1M	Be-2M	Be-3M
SiO₂	62,1	81,4	82,3	87,4
Al₂O₃	15,6	6,64	5,33	3,96
Na₂O	5,37	0,981	1,21	0,735
CaO	1,33	0,359	0,664	0,332
Fe₂O₃	5,76	2,10	1,44	0,679
MgO	4,68	0,548	0,560	0,162
K₂O	4,82	7,25	7,78	6,23
Ti₂O₃	0,34	0,672	0,706	0,532

La diminution des fractions d'aluminium, de fer et de magnésium peut être attribuée au lessivage des cations Al^{+3} , Fe^{+2} et Mg^{+2} de la couche octaédrique, entraînant ainsi la dissolution de cette couche [99]. De plus, une réduction significative est observée dans la teneur des cations interfoliaires (Na^+ et Ca^{2+}) ce qui témoigne du phénomène d'échange cationique de ces deux cations par les protons H^+ de la solution acide [2]. Pour la Be-2M, une légère variation de composition a été observée, attribuée au phénomène de passivation de la bentonite [100]. A cette concentration, la bentonite devient plus résistante aux attaques acides en raison de la formation de phases minéralogiques insolubles contenant du silicium, du potassium et du titane, précipités sur les fragments des silicates non détruits. Ces phases sont protégées contre de nouvelles attaques acides [2, 101]. En revanche, pour la Be-3M, la structure est complètement détruite, expliquée par la forte diminution des pourcentages de cations interfoliaires et de cations structuraux dans la couche octaédrique. Les résultats FRX sont en bonne concordance avec ceux obtenus par la BET. On observe une augmentation de la surface spécifique pour le Be-1M, attribuée à la lixiviation des cations octaédriques. En contraste, la surface spécifique diminue pour le Be-2M en raison de la formation de phases minéralogiques insolubles contenant du silicium, du potassium et du titane, ce qui entraîne le blocage des pores de l'argile. Enfin, la surface spécifique augmente à nouveau pour le Be-3M en raison de la destruction totale de la structure de la bentonite.

III.1.1.5. Analyse de l'acidité des catalyseurs

Les propriétés acides de la bentonite brute et traitée ont été étudiées en utilisant les spectres IRTF de la pyridine adsorbée sur le matériau (figure 24), les résultats sont présentés dans la

région de 1600-1400 cm^{-1} car cette plage spectrale fournit davantage d'informations sur le type d'acidité du matériau.

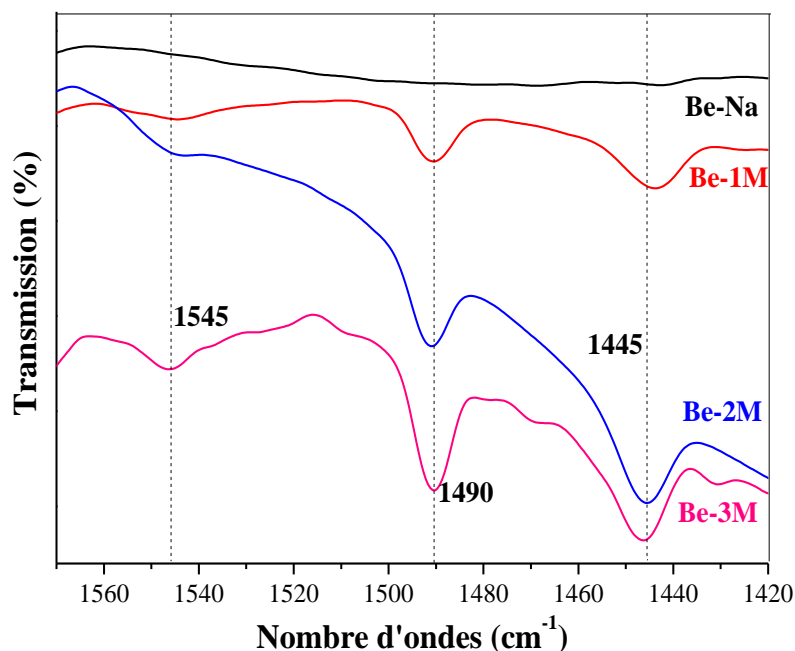


Figure 24. Spectres IR de la pyridine adsorbée sur la bentonite sodique et activée.

Trois bandes sont observées sur la figure 24 : le pic situé autour de 1540 cm^{-1} correspond à la pyridine adsorbée sur les sites acides de Brönsted, le pic vers 1450 cm^{-1} est attribué à la pyridine adsorbée sur les sites acides de Lewis, tandis que la bande vers 1490 cm^{-1} résulte des vibrations de la pyridine liée à l'hydrogène, impliquant les deux types de sites acides. Cette bande est ainsi caractéristique de l'acidité totale du matériau [102]. L'observation du spectre révèle clairement que les intensités des pics correspondant aux différents types d'acides augmentent avec la concentration de la solution de traitement acide. Ainsi, nous pouvons conclure que la Be-3M possède le plus grand nombre de sites acides, responsables de ses propriétés catalytiques.

III.1.1.6. Tests catalytiques

La réaction de Biginelli est initialement réalisée sans l'ajout de catalyseur, puis différents catalyseurs sont introduits pour évaluer leur impact sur le rendement de la réaction. Dans une deuxième phase, divers paramètres sont étudiés, notamment la température du milieu réactionnel, la quantité de catalyseur utilisée, la présence ou l'absence de solvant, l'ordre d'introduction des réactifs, et un test de régénération du catalyseur est également effectué.

a. Réaction en présence du catalyseur avec différents solvants et sans solvant

La réaction est menée en présence des trois catalyseurs Be-1M, Be-2M et Be-3M, avec une quantité de 20 % en poids de benzaldéhyde pendant 8 heures (voir tableau 6). Comme indiqué dans le tableau, les rendements sont plus élevés en présence du catalyseur, et ils augmentent avec

l'augmentation de la concentration de solution de traitement de bentonite, confirmant que l'acidité de l'argile est le paramètre qui influence le rendement de la réaction plutôt que la surface spécifique. Par ailleurs, la nature du solvant joue un rôle important dans la synthèse des DHPMs : la réaction utilisant le cyclohexane a fourni un rendement de 92 %, tandis que l'acide acétique et l'acétonitrile ont donné des rendements de 89 % et 74 % respectivement (Be-3M). Cette variation de rendement peut être expliquée par des interactions spécifiques entre le solvant et le catalyseur.

Tableau 6. Rendements de la réaction en présence des catalyseurs dans différents solvants.

Catalyseur	Ethanol	Acétonitrile	Cyclohexane	A.Acétique	S.Solvant
Be-1M	33	22	33	79	60
Be-2M	34	42	65	87	65
Be-3M	46	74	92	89	73
Sans catalyseur	-	16, (12h30min)	26, (9h30min)	40, (9h30min)	-

b. Etude paramétrique

Du point de vue économique et écologique, la réalisation de réactions sans solvant demeure un objectif essentiel. Dans cette optique, nous avons réalisé une étude paramétrique dans des conditions sans solvant, se concentrant uniquement sur la Be-3M qui a montré les meilleurs rendements (voir tableau 6).

b.1. Effet de la quantité de catalyseur

Les quantités de catalyseur étudiées sont de 20 %, 40 % et 60 % (voir tableau 7). Les résultats démontrent clairement qu'une augmentation de la quantité du catalyseur de 20 % à 40 % améliore significativement le rendement de la réaction. Cette amélioration peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de sites catalytiques disponibles, permettant au catalyseur de fixer davantage de molécules de réactif et ainsi d'améliorer son efficacité. Le meilleur rendement est obtenu avec un pourcentage de catalyseur de 40 %, cette valeur étant considérée comme optimale. Au-delà de cette masse, le mélange devient pâteux et difficile à agiter, ce qui entraîne une diminution du rendement.

Tableau 7. Rendement de réactions sans solvant avec différentes masses catalytiques.

Quantité de catalyseur (% poids)	20	40	60
Rendement (%)	73	92	38
Temps (h)	8	8	8

b.2. Effet de température de réaction

L'effet de la température a également été étudié en effectuant la réaction à trois autres températures : 25 °C, 45 °C et 100 °C, comme illustré dans le tableau 8. Les données du tableau montrent clairement que le meilleur rendement est atteint à 80 °C. Cette observation peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la température de 25 °C à 80 °C améliore la mobilité des réactifs, favorisant ainsi leur diffusion à travers la couche limite externe et les pores internes du catalyseur. En revanche, à 100 °C, le rendement a diminué, ce phénomène pouvant être attribué soit à la dégradation du produit de Biginelli, soit à la promotion de réactions chimiques indésirables à cette température.

Tableau 8. Rendement des réactions en fonction de températures.

Températures (°C)	25	45	80	100
Rendement (%)	26	36	93	58
Temps (h)	11	10	8	8

b.3. Effet de l'ordre d'introduction des réactifs

Dans le cadre de la catalyse hétérogène, l'étape d'adsorption revêt une importance fondamentale dans le processus catalytique, car elle a la capacité de modifier la nature des réactifs, pouvant ainsi diminuer ou augmenter leur réactivité. Par conséquent, l'ordre d'introduction des réactifs devient un élément essentiel à prendre en compte. Afin d'évaluer l'effet de cette étape dans notre cas d'étude, nous avons réalisé trois ordres d'introduction différents, répartis sur cinq procédés, comme indiqué dans le tableau 9.

Ordre 1 : Mettre les trois réactifs avec l'argile Be-3M en même temps sous agitation.

Ordre2 : Mettre deux réactifs avec l'argile Be-3M sous agitation et après 2h on ajoute le 3^{ème} réactifs.

Ordre3 : Mettre l'un des trois réactifs avec l'argile Be-3M sous agitation et après 2h on ajoute les deux réactifs restants.

Chapitre III. Résultats et discussions

Le tableau 9 révèle que l'ordre d'introduction des réactifs est très important. Les meilleurs rendements sont obtenus avec le procédé 0 et le procédé 4. Ces résultats sont directement liés à l'étape d'adsorption des réactifs et/ou des intermédiaires qui peuvent être engendrés par leurs interactions. A mentionner que lorsque les réactifs sont introduits selon le procédé 1, le procédé 3 et le procédé 5, Les rendements sont faibles.

Tableau 9. Effet d'ordre d'introduction des réactifs sur le rendement de réactions.

	Etape 1			Etape 2		
	Réactifs	Conditions opératoires		Réactifs	Conditions opératoires	Rdt (%)
Ordre 1	Procédé 0 Benzaldéhyde+ Urée + Acétoacétate d'éthyle+ Be-3M		→		Reflux, 8h	92
Ordre 2	Procédé 1 Benzaldéhyde+ Urée +Be-3M	Agitation, 2h		Acétoacétate d'éthyle	Reflux, 8h	49
	Procédé 2 Acétoacétate d'éthyle+ Urée+ Be-3M	Agitation, 2h		Benzaldéhyde	Reflux, 8h	76
	Procédé 3 Benzaldéhyde + Acétoacétate d'éthyle + Be-3M	Agitation, 2h		Urée	Reflux, 8h	14
Ordre 3	Procédé 4 Benzaldéhyde + Be-3M	Agitation, 2h		Acétoacétate d'éthyle+ Urée	Reflux, 8h	91
	Procédé 5 Acétoacétate d'éthyle+ Be-3M	Agitation, 2h		Benzaldéhyde+ Urée	Reflux, 8h	48

Dans la littérature, trois mécanismes principaux ont été proposés pour la réaction de Biginelli : le mécanisme d' Iminium, le mécanisme d' Enamine et le mécanisme de Knoevenagel [103]. Étant donné que les procédés 0 et 4 présentent les meilleurs rendements (voir tableau 9), nous

suggérons dans la figure 25 un mécanisme basé sur la voie de l'énamine pour la réaction de Biginelli catalysée par la bentonite (Be-3M).

La première étape implique l'adsorption du benzaldéhyde **1** sur la bentonite, suivi de l'addition de l'urée **2** et de l'acétoacétate d'éthyle **3**, conduisant ainsi à leur condensation et formant l'intermédiaire énamine **4**, catalysé et stabilisé par la bentonite. Cet intermédiaire réagit ensuite avec le benzaldéhyde adsorbé, formant ainsi l'intermédiaire **5**. Après une cyclisation intramoléculaire et une déshydratation, la dihydropyrimidinone (DHPM) est obtenue.

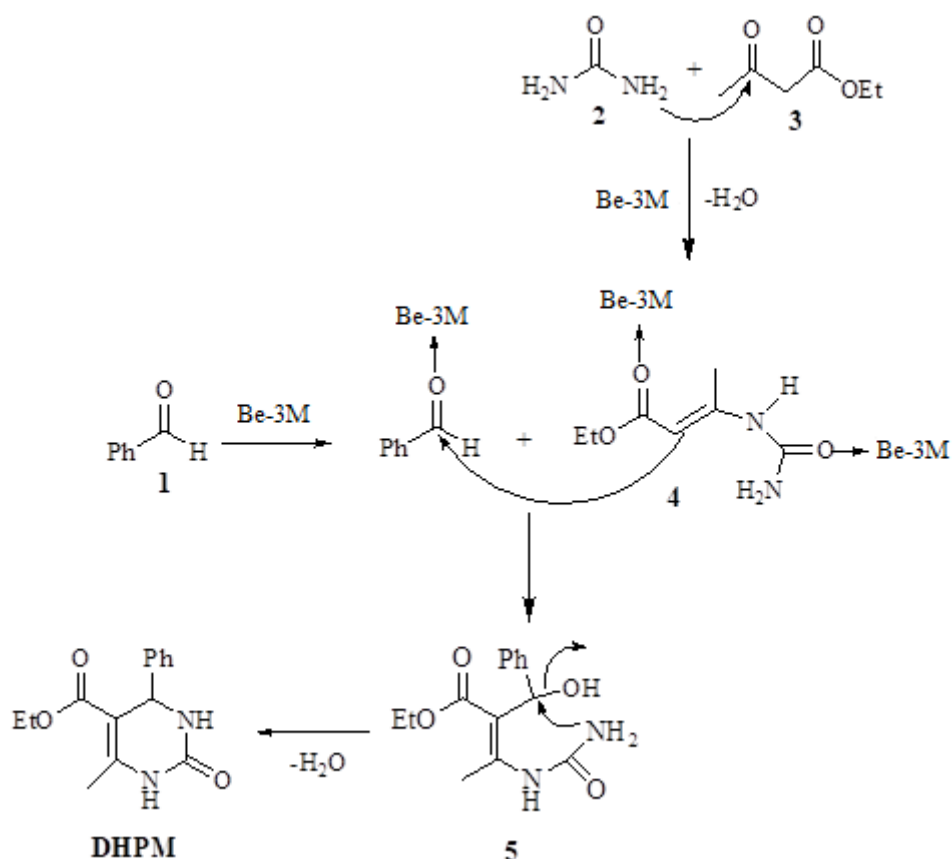


Figure 25. Mécanisme suggéré pour la réaction de Biginelli.

b.4. Régénération de catalyseur

L'efficacité d'un catalyseur hétérogène dépend fortement de sa régénération et de son utilisation répétitive. Dans cette optique, l'argile Be-3M, employée dans des conditions de réaction optimisées et sans solvant, est récupérée par simple filtration, puis lavée à plusieurs reprises avec de l'éthanol chaud, avant d'être séchée à 90 °C pendant 24 heures. Le produit final a été réutilisé pour trois autres cycles catalytiques (voir figure 26). Après la troisième récupération du catalyseur, le rendement de la réaction est réduit à 76 %. Ceci peut être attribué à l'accumulation de réactifs ou de composés organiques résultant de la réaction sur la surface de la bentonite.

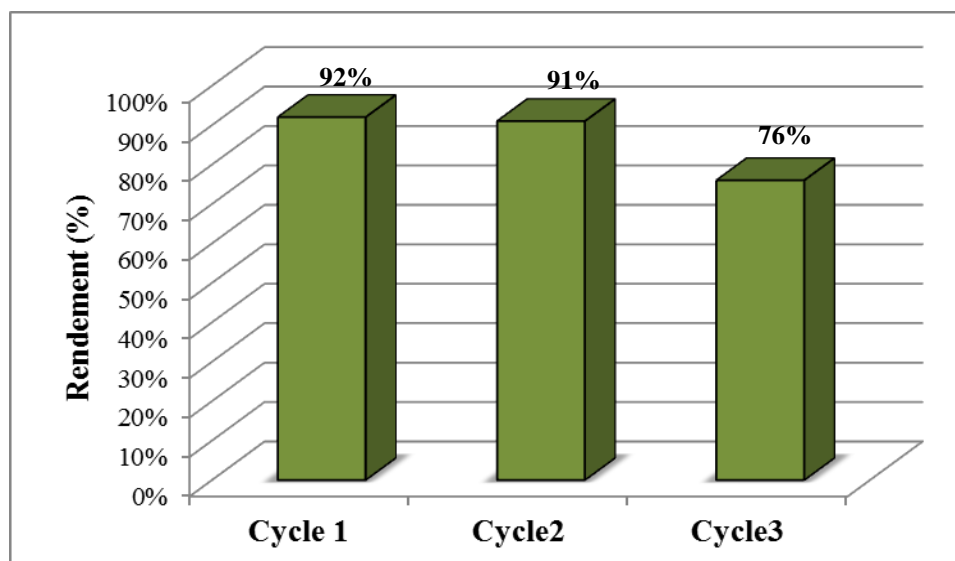


Figure 26. Rendements de la réaction dans les tests de recyclage.

III.1.2. Effet de la température de la solution acide

III.1.2.1. Diffraction des Rayons X

Les spectres DRX des différents échantillons avant et après l'activation acide sont présentés dans la figure 27. Pour la bentonite brute, la raie principale caractéristique de l'espace interfoliaire est détectée à une valeur de $2\theta = 6,13^\circ$, correspondant à la distance basale d_{001} . On remarque également d'autres pics caractéristiques de bentonite, situés à $2\theta = 19,7 ; 26 ; 28 ; 35 ; 36$ et 62° , attribués respectivement aux plans de réflexion (020) ; (110) ; (005) ; (200) ; (130) et (060) [107]. Après l'activation acide, le pic caractéristique de l'espace interfoliaire a été déplacé vers des valeurs plus basses de 2θ , passant de $2\theta = 6,13^\circ$ à $2\theta = 5,80^\circ$ pour tous les catalyseurs. Ce déplacement peut être expliqué par le phénomène d'échange cationique des cations compensateurs (Na^+ , Ca^{2+} , K^+) par les protons H^+ de la solution acide.

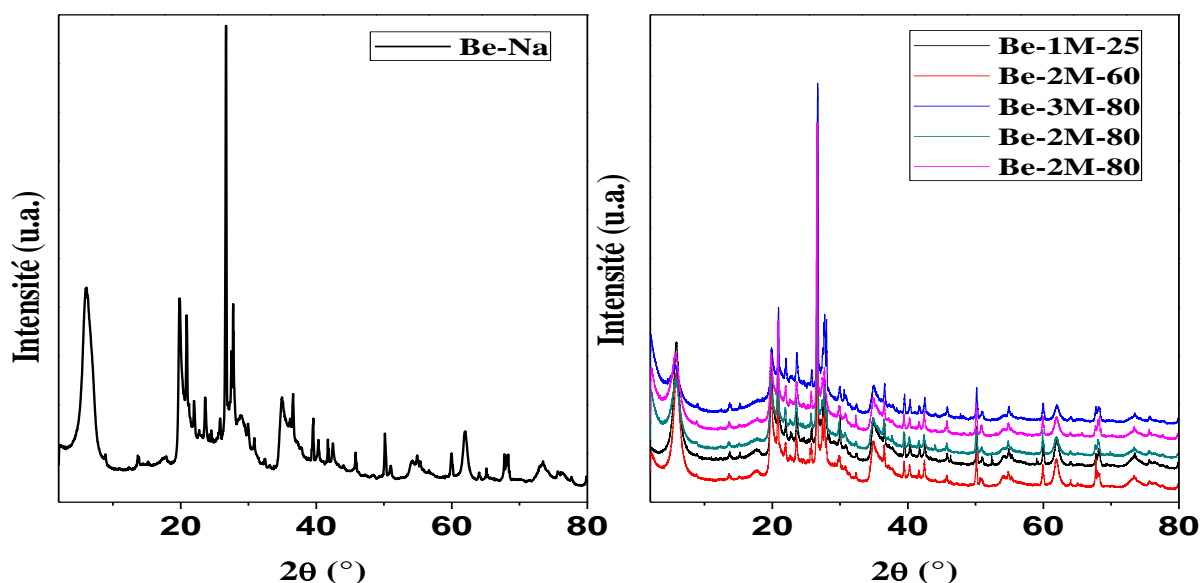


Figure 27. Spectres DRX de la bentonite sodique et activée à différentes températures.

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 inchangés, ce qui confirme que la structure en couche de la bentonite a été préservée après le processus d'activation et l'attaque acide n'affecte pas la structure bidimensionnelle de l'argile [104].

III.1.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier

Les spectres ITRF de tous les échantillons sont présentés sur la figure 28, les bandes d'étirement -OH situées entre 3800 et 3500 cm^{-1} ont été considérablement influencées par la composition chimique du feuillet d'octaèdre [98], notamment les vibrations d'étirement $\text{Al}_2\text{-OH}$ et Al-Mg-OH de la couche octaédrique. La bande entre 3096 et 3563 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement des groupements OH liés à l'eau adsorbée sur la surface de la bentonite. Quant aux bandes entre 700 et 1200 cm^{-1} , les profils des échantillons de bentonite brute et des bentonites activées par acide sont similaires. Cela suggère que le traitement acide n'affecte pas la structure chimique de la bentonite, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X (voir figure 27). La bande observée à 912 cm^{-1} est attribuée au vibration d'étirement Al_2OH caractéristiques des smectites dioctaédriques [105], tandis que la bande observée à 790 cm^{-1} est associée au mode de flexion de Si_2OH [97].

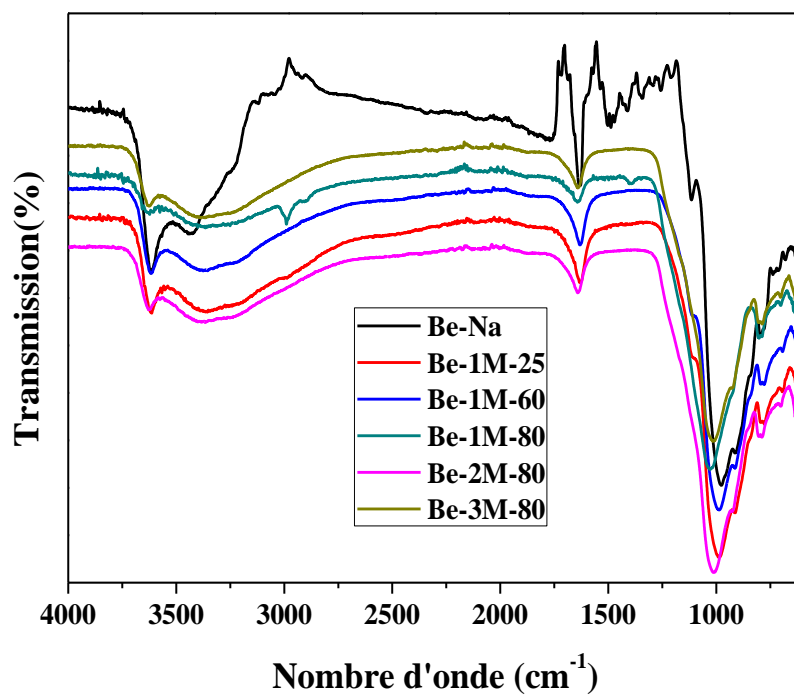


Figure 28. Spectres IR des différents catalyseurs.

III.1.2.3. Microscopique Electronique à Balayage

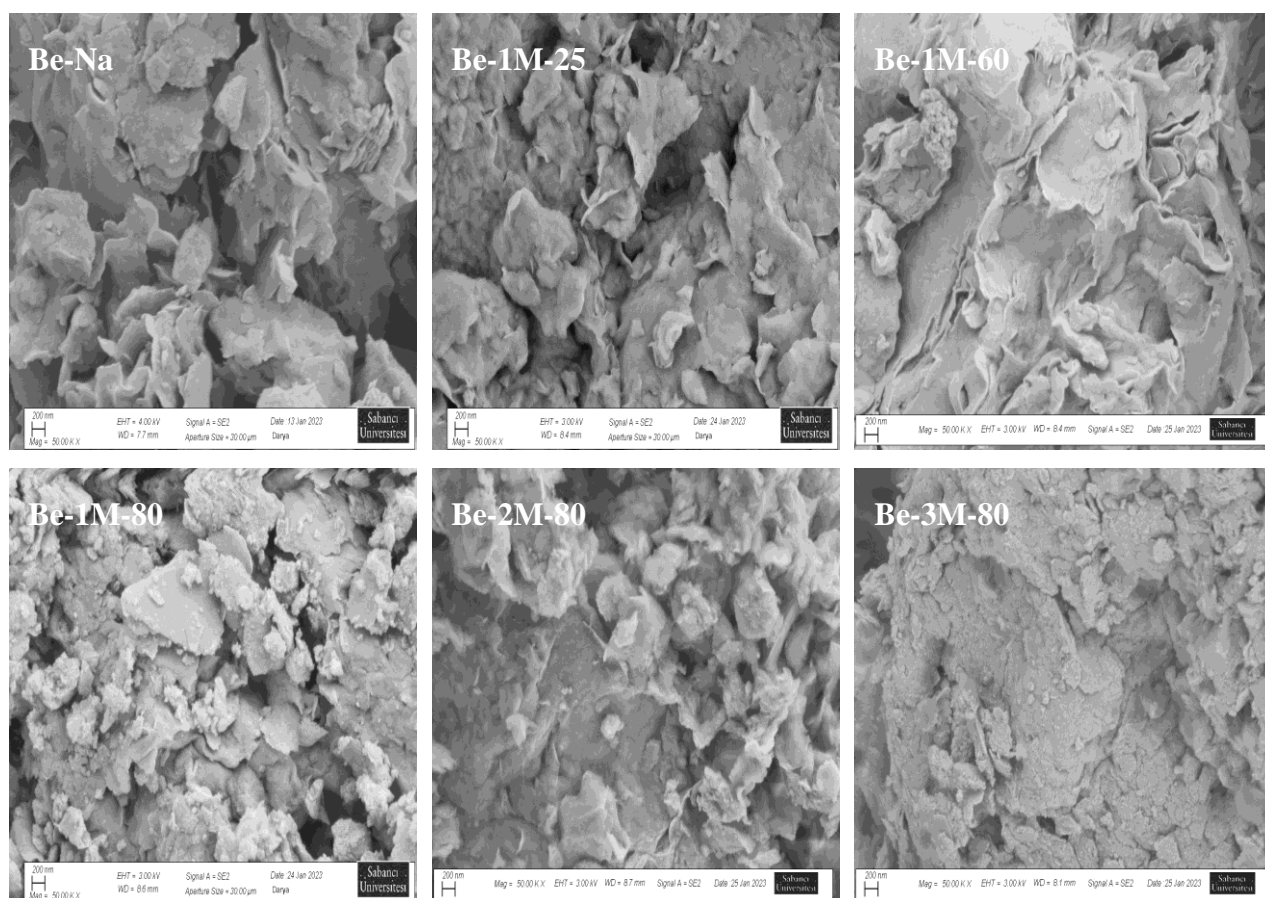


Figure 29. Images MEB de bentonite sodique et traitée.

Les images MEB de la bentonite brute et des bentonites activées par l'acide sulfurique dans différentes conditions sont présentées dans la figure 29. L'image MEB de la bentonite sodique Be-Na illustre la structure multicouche typique de la bentonite, où les couches structurant la bentonite sont clairement empilées les unes sur les autres [90]. Après l'activation acide, les images révèlent une morphologie similaire à celle de la bentonite sodique, notamment pour les échantillons Be-1M-25 et Be-1M-60, ce qui confirme que l'attaque acide ne détruit pas la structure cristalline de la bentonite. Ces observations MEB sont en accord avec les résultats obtenus par ITRF et DRX. Pour les échantillons Be-1M-80, Be-2M-80 et Be-3M-80, des agrégats plus compacts sont clairement observés. Cette variation de morphologie est due à l'effet de l'activation acide. L'augmentation de la concentration acide dans la solution de traitement entraîne une modification de la taille et du volume des grains.

III.1.2.4. Test catalytique

Dans la première phase de cette partie, nous avons évalué l'impact de la température de la solution d'activation de la bentonite sur le rendement et la cinétique de la réaction. Dans la seconde phase, nous avons exploré l'effet de plusieurs paramètres opératoires, notamment la concentration de la solution de traitement, la quantité de catalyseur, la température de réaction et l'ordre d'introduction des réactifs. Toutes les réactions ont été menées dans des conditions exemptes de solvant.

a.1. Effet de la température de la solution d'activation de la bentonite

La réaction a été étudiée en présence de bentonite traitée par l'acide sulfurique, à une concentration de 1 mol/l, à trois températures différentes (25°C, 60°C et 80°C), avec une quantité de catalyseur correspondant à 5% en masse de benzaldéhyde. Les résultats de ces essais sont présentés dans le tableau 10.

Tableau 10. Rendements à différentes températures de solution de H₂SO₄.

Catalyseur	Be-1M-25	Be-1M-60	Be-1M-80
Rendement (%)	66	67	76
Temps (h)	7	5h30min	6

Les résultats du tableau mettent en évidence une variation du rendement de la réaction, passant de 66% à 76%, en fonction de la température de la solution de traitement. Le rendement optimal, atteignant 76%, est observé à une température de 80°C, avec une durée de réaction de 6 heures.

a.2. Effet de la concentration de la solution acide

En tenant compte des résultats précédents, nous avons préparé deux autres catalyseurs, utilisant la température qui a donné le meilleur rendement (80°C), mais avec deux concentrations d'acide sulfurique différentes (2 mol/l et 3 mol/l). Nous avons ensuite effectué la réaction de Biginelli en utilisant la bentonite traitée par l'acide sulfurique à différentes concentrations, avec une quantité de 5% en masse de benzaldéhyde, à une température de 80°C. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 11.

Tableau 11. Rendements à différentes concentrations de solution de H₂SO₄.

Catalyseur	Be-1M-80	Be-2M-80	Be-3M-80
Rendement (%)	76	81	58
Temps (h)	6	6	6

Les résultats du tableau mettent en évidence une variation du rendement de la réaction en fonction de la concentration de la solution de traitement. Le rendement atteint son maximum pour Be-2M-80, puis diminue pour une concentration de 3M. Cette variation de rendement s'explique par l'augmentation des sites acides à la surface de la bentonite lorsque la concentration passe de 1M à 2M. Cependant, la diminution du rendement observée pour la concentration de 3M peut être attribuée à une formation de sites acides de manière non uniforme, réduisant ainsi leur efficacité catalytique. La concentration de 2M est considérée comme optimale, car elle permet une formation uniforme des sites acides.

a.3. Effet de la quantité de catalyseur

La quantité de catalyseur est un facteur crucial dans une réaction chimique, nécessitant une étude approfondie pour déterminer la quantité maximale ayant un effet catalytique optimal. Dans cette perspective, nous avons examiné la réaction avec trois pourcentages massiques (5%, 10% et 15%), en nous concentrant uniquement sur Be-2M-80, qui a démontré le meilleur rendement (81%). La réaction a été réalisée à 80°C pendant 6 heures. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 12.

Tableau 12. Rendement de réaction avec différentes quantités de catalyseur.

Be-2M-80			
Quantité de catalyseur (% poids)	5	10	15
Rendement (%)	81	68	61

D'après les résultats du tableau 12, il est clairement observé que le meilleur rendement est obtenu avec une quantité maximale de catalyseur équivalente à 5% en poids de benzaldéhyde. Cette observation peut être expliquée par le fait que l'augmentation de la quantité de catalyseur rend le mélange réactionnel plus visqueux, ce qui complique son agitation, surtout lorsque la réaction est effectuée sans solvant. En l'absence de solvant, le mélange des différents réactifs est entravé, limitant ainsi leur diffusion et leur adsorption à la surface du catalyseur, des étapes cruciales dans le processus catalytique hétérogène. Par conséquent, nous avons poursuivi notre travail en utilisant la quantité de catalyseur qui a donné le meilleur rendement (5%).

a.4. Effet de la température de la réaction

La température est un facteur crucial dans une réaction chimique, car elle influence considérablement le taux de conversion et le temps nécessaire pour atteindre la conversion. Afin d'évaluer l'impact de ce paramètre, nous avons réalisé la réaction à trois températures différentes : 25°C, 45°C et 100°C. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 13.

Tableau 13. Rendement de réaction à différentes températures de la réaction.

Be-2M-80				
Température (°C)	25	45	80	100
Rendement (%)	46, (6h)	65, (6h)	81, (6h)	73, (6h)

A partir des résultats obtenus, il est observé que le rendement de la réaction augmente avec l'élévation de la température, atteignant un maximum à 80°C, puis diminue à 100°C. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que les températures inférieures à 80°C ne sont pas suffisantes pour favoriser la diffusion et l'adsorption des réactifs sur la surface des catalyseurs. De plus, lors des expériences, il n'y avait pas encore de coloration caractéristique de la réaction à des températures plus basses. La température de 80°C est donc considérée comme optimale, favorisant la rupture des liaisons des réactifs et la formation des produits. La diminution du

rendement de la réaction à 100°C peut être attribuée à la sensibilité du produit DHPM à des températures élevées, entraînant sa dégradation.

a.5. Effet de l'ordre d'introduction des réactifs

Comme mentionné précédemment dans la section **b.3.**, il a été démontré que l'adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur est une étape essentielle, pouvant même limiter la réaction chimique. Dans ce contexte, nous avons examiné l'effet de l'ordre d'introduction des réactifs dans le milieu réactionnel pour le catalyseur Be-2M-80, en suivant les mêmes procédures que celles décrites dans la section **b.3.** Toutes les réactions ont été menées à 80°C pendant 6 heures. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 14.

Tableau 14. Rendement de réaction à chaque procédé.

Be-2M-80						
Procédé	0	1	2	3	4	5
Rendement (%)	81	72	73	56	45	57

D'après les résultats obtenus, on remarque que le procédé qui implique l'ajout simultané de tous les réactifs (procédé 0) fournit le meilleur rendement. Dans ce cas, il est très difficile d'établir un mécanisme réactionnel unique à partir des procédés réalisés. On peut supposer que chaque procédé possède son propre mécanisme réactionnel, influencé par l'étape d'adsorption des réactifs, la formation des intermédiaires et la compétition entre ces différentes espèces à la surface de l'argile.

a.6. Effet de solvant

Le solvant est généralement un liquide inerte, capable de dissoudre les réactifs et de faciliter leur interaction. Nous nous sommes intéressés à étudier l'effet de la présence de différents solvants sur la réaction de Biginelli catalysée par Be-2M-80. À cette fin, nous avons testé la réaction avec plusieurs solvants, notamment l'éthanol, le cyclohexane, l'acétonitrile, l'acide acétique et le glycérol. Les réactions ont été réalisées à 80°C, avec une quantité de catalyseur égale à 5%, pendant une durée de 6 heures. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 15.

Tableau 15. Rendement de réaction avec différents solvants.

Be-2M-80					
Solvants	Ethanol	Cyclohexane	Acétonitril	A. Acétique	Glycérol
Rendement (%)	34	73	51	95	23

La nature du solvant joue un rôle crucial dans la réaction. L'utilisation de l'acide acétique a donné un rendement de 95 %, tandis que celui du cyclohexane a abouti à un rendement de 73 %. En revanche, des rendements plus faibles ont été obtenus avec l'éthanol et le glycérol comme solvants (respectivement 34 % et 23 %). Cette variation de rendement peut être attribuée au phénomène d'interaction spécifique entre le solvant et le catalyseur, comme mentionné précédemment.

III.2. Traitement combiné (Acide et Thermique)

Les matériaux concernés par ce traitement sont Be-3M et Be-2M-80, qui présentent respectivement les meilleures valeurs de rendement, soit 93% et 81%.

III.2.1. Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes DRX de la bentonite brute et des échantillons de bentonite modifiée sont représentés à la figure 30. À partir du diffractogramme de la bentonite brute, on observe que la bentonite sodique Be-Na présente une réflexion d_{001} située à $2\theta = 6.21^\circ$, ce qui correspond à un espacement basal de 14 Å.

Le spectre révèle également la présence d'autres pics caractéristiques de la bentonite, situés à $2\theta = 19.85^\circ, 21^\circ, 26^\circ, 28^\circ, 35^\circ$ et 62° . Les diffractogrammes des bentonites traitées montrent la disparition des réflexions d_{001} , confirmant ainsi la destruction totale de la structure tridimensionnelle de la bentonite, notamment de l'espace interfoliaire (d_{001}). Cependant, la structure bidimensionnelle reste préservée, comme en témoigne la présence d'autres pics correspondant aux plans cristallins, à l'exception du pic situé à $19,85^\circ$, qui a disparu dans le cas de Be-3M-300.

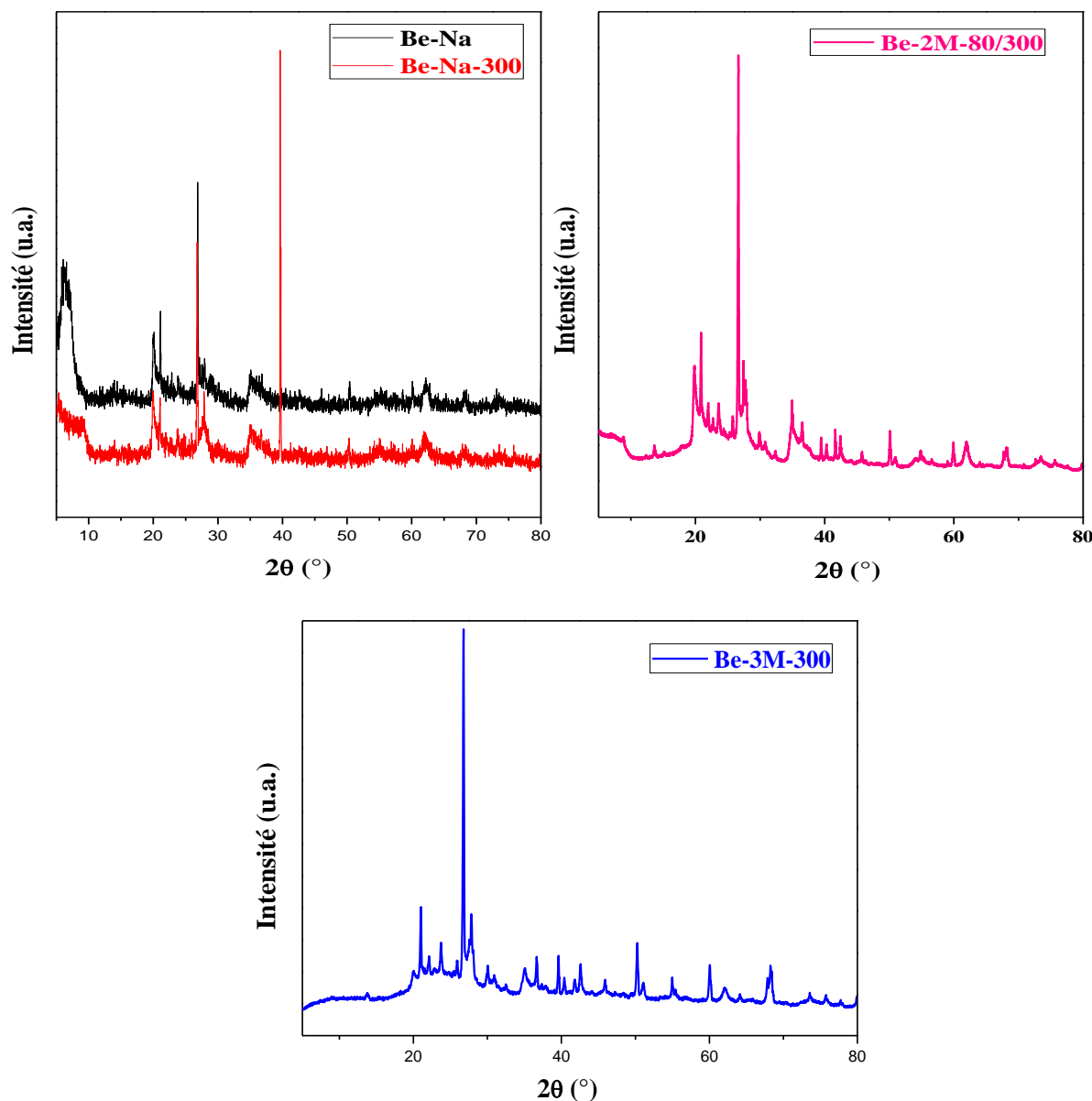


Figure 30. Spectres DRX de différents échantillons.

III.2.2. Surface Spécifique par la méthode BET

Les valeurs de la surface spécifique de la bentonite sodique et des bentonites activées chimiquement et physiquement sont récapitulées dans le tableau 16. Selon les résultats du tableau, la surface spécifique diminue de 32.67 m²/g à 12 m²/g pour Be-Na-300. Cette valeur atteint un maximum pour Be-3M-300 (185.01 m²/g), puis diminue pour Be-2M-80/300. L'augmentation de la surface spécifique est provoquée par la création de nouvelles surfaces due au traitement acide. Ce dernier permet la création d'une nouvelle porosité, d'abord par la dissolution des espèces carbonatées, suivie par celle des feuillets octaédriques et des cations échangeables [110, 111].

Tableau 16. Surface spécifique de différentes bentonites.

Matériau	Be-Na	Be-Na-300	Be-3M-300	Be-2M-80/300
Sp (m ² /g)	32,67	12,1	185,01	92,07

III.2.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier

Les spectres infrarouges de la bentonite brute et des bentonites traitées sont présentés dans la figure 31. Les spectres des échantillons traités (Be-Na-300 et Be-2M-80/300) révèlent la disparition d'une bande centrée à environ 3438 cm⁻¹, attribuée au groupement OH de l'eau adsorbée à la surface de la bentonite en raison du phénomène de déshydratation. La bande à 3629 cm⁻¹, correspondant à la vibration d'étirement des groupes Al₂OH et Al-Mg-OH caractérisant la couche octaédrique, est restée identifiable pour Be-Na-300 et Be-2M-80/300, mais a disparu pour Be-3M-300. De plus, les spectres révèlent la disparition de la bande à 912 cm⁻¹, toujours attribuée à la couche octaédrique (vibration d'étirement Al-OH-Al). Ces résultats suggèrent que la couche octaédrique est complètement détruite pour Be-3M-300 et partiellement détruite pour Be-Na-300 et Be-2M-80/300. De plus, une augmentation de l'intensité de la bande située à 787 cm⁻¹, correspondant à la vibration de flexion Si₂OH, est observée dans les spectres des bentonites traitées, en particulier pour Be-3M-300, indiquant la libération de SiO₂ suite à la destruction partielle de la structure de la bentonite.

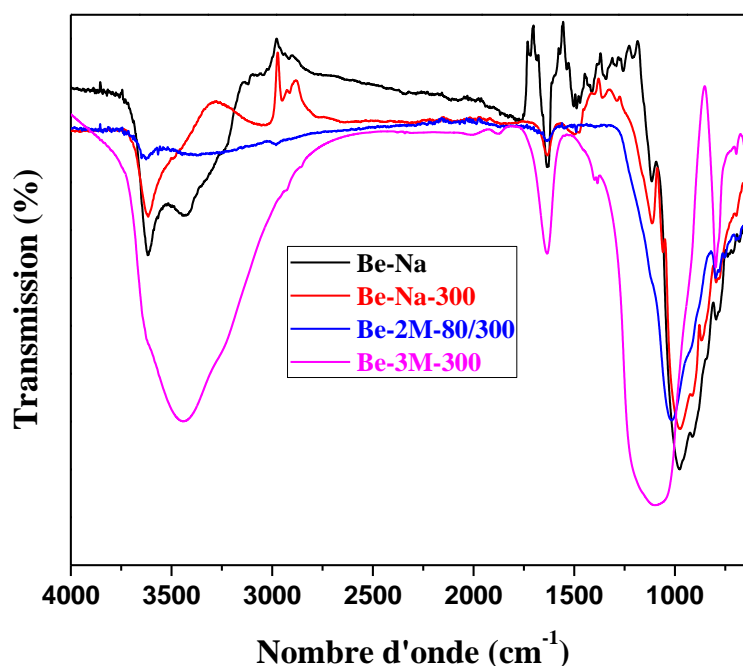


Figure 31. Spectres IR des différents catalyseurs.

III.2.1. Microscopes Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie de la surface de la bentonite brute et traitée est illustrée dans la figure 32. Pour Mt-Na, l'image MEB révèle que la bentonite est composée d'agrégats lamellaires de forme irrégulière extrêmement lisses [51]. Après le traitement (traitement combiné), les images MEB montrent que les agrégats étaient partiellement feuilletés avec des aspects plus rugueux. Concernant Be-3M-300, la morphologie devient plus compacte par rapport à celle de Be-Na-300 et Be-2M-300.

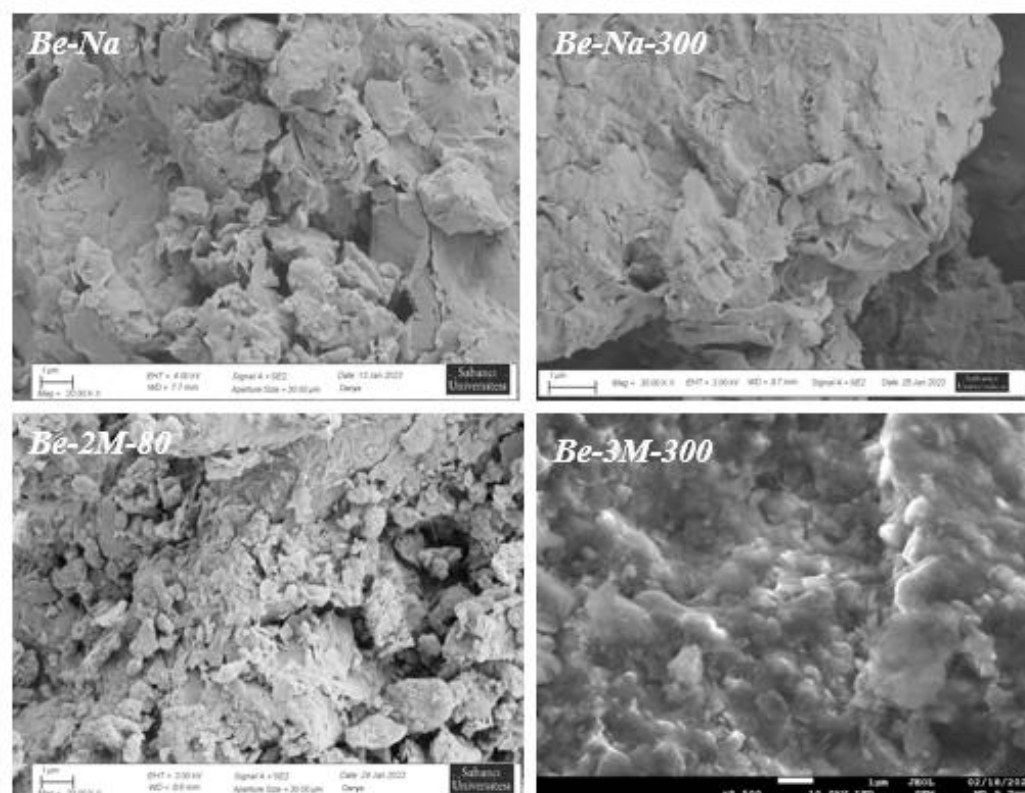


Figure 32. Images MEB de bentonite sodique et activée.

Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) confirment les observations faites par IRTF concernant la destruction partielle de la structure cristalline de Be-Na-300 et Be-2M-80/300, ainsi que la destruction totale de Be-3M-300.

III.2.2. Tests catalytiques

Cette partie du travail fait suite aux traitements précédents (traitement acide). À partir des résultats obtenus précédemment, il a été déterminé que la meilleure température de réaction était de 80°C et que le meilleur pourcentage de catalyseur était de 5% en masse de benzaldéhyde. Dans ce contexte, nous avons testé ces catalyseurs uniquement dans ces deux conditions, et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 17.

Tableau 17. Rendements de réaction pour les différentes bentonites.

Matériau	Be-Na	Be-Na-300	Be-3M-300	Be-2M-80/300
Rendements (%)	13	32	85	82
Temps (h)	32	17	6	5

En analysant les résultats des tableaux 7, 12 et 17, on ne constate pas de différence significative dans les rendements de réaction, en particulier pour la bentonite Be-2M-80/300. En effet, la bentonite Be-2M-80 présente un rendement de 81% pendant 6 heures, tandis que son traitement à 300°C (Be-2M-80/300) donne un rendement de 82% pendant 5 heures. Pour la bentonite Be-3M, le rendement atteint 92% pendant 8 heures, comparé à un rendement de 85% pendant 6 heures après traitement thermique. Ces résultats suggèrent que le traitement combiné n'améliore pas significativement les propriétés catalytiques de la bentonite Be-2M-80/300. En revanche, pour la bentonite Be-3M-300, l'amélioration réside dans la réduction du temps de réaction et de la quantité de catalyseur utilisée (le temps est réduit de 8 heures à 5 heures et la quantité de catalyseur de 40% à 5% en poids de benzaldéhyde).

III.3. Pontage

III.3.1. Diffraction des Rayons X

Les spectres DRX des échantillons avant et après le processus de pontage sont présentés dans la figure 33. Le pic principal caractéristique de la bentonite brute est situé à $2\theta = 6,12^\circ$, correspondant à l'espacement basal d_{001} , avec une valeur de 14,43 Å. D'autres pics caractéristiques sont détectés à $2\theta = 19,8^\circ, 26^\circ, 28^\circ, 35^\circ$ et 62° .

Après le processus de pontage, le pic caractéristique de la bentonite est déplacé vers une valeur plus faible, passant de $2\theta = 6,12^\circ$ à $2\theta = 5,37^\circ$, entraînant ainsi une augmentation de d_{001} de 14,43 à 16,55 Å. Ce déplacement peut s'expliquer par le phénomène d'échange des cations interfoliaires (Na^+ , K^+ et Ca^{2+}) par les polycations d'aluminium de la solution de pontage, qui sont ensuite transformés en pilier d'oxyde sous l'effet de la calcination.

Pour la bentonite pontée par le fer, on observe un changement significatif dans la position et l'intensité du pic caractéristique de la bentonite d_{001} ; le pic est décalé de $6,12^\circ$ à $8,92^\circ$, accompagné d'une forte diminution de l'intensité (d_{001} presque disparu). Ce résultat indique que le processus de pontage n'a pas été réussi et qu'un simple échange cationique s'est produit.

Par ailleurs, aucune réflexion différente de celle de la bentonite sodique, c'est-à-dire appartenant à d'autres phases cristallines impliquant Al et Fe, n'a été observée, à moins qu'elles ne se présentent sous forme amorphe.

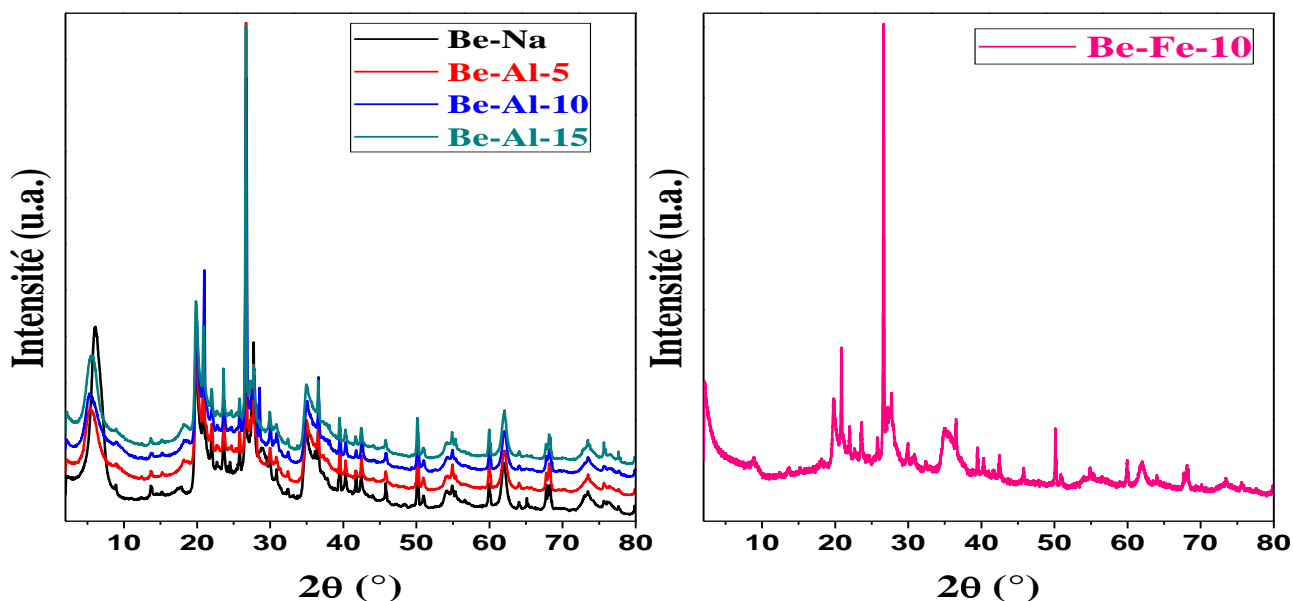


Figure 33. Spectres DRX de bentonite sodique et pontée.

III.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres IRTF des bentonites pontées sont relativement similaires à ceux de la bentonite brute (Be-Na), comme on peut le voir dans la figure 34. Les deux modes de vibration de l'eau, l'étirement O-H et la flexion H-O-H, ont été détectés aux environs de 3430 et 1630 cm^{-1} respectivement [40].

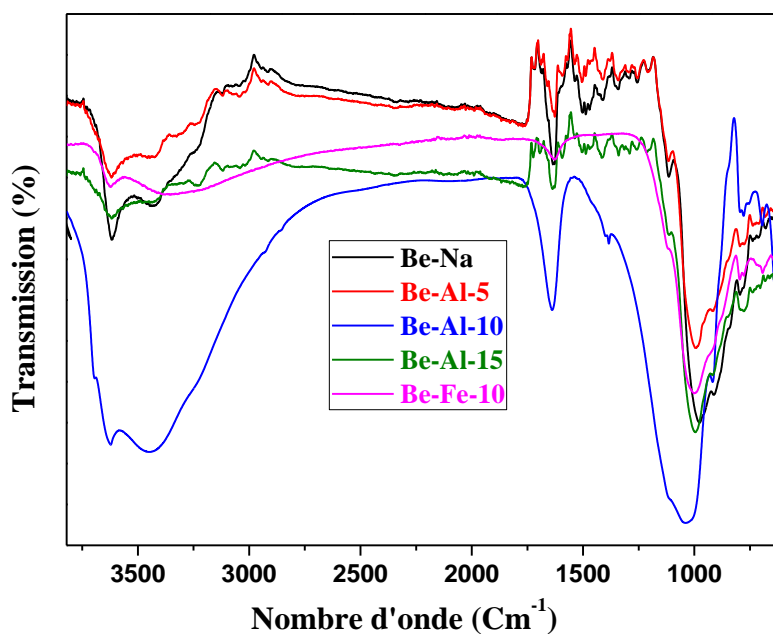


Figure 34. Spectres IR de différentes bentonites.

Après le processus de pontage par les polycations métalliques, les bandes caractéristiques de la bentonite brute (les bandes situées à 915 cm^{-1} , 972 cm^{-1} et 3629 cm^{-1}) sont restées identifiées, ce qui confirme que le processus de pontage n'affecte pas la structure cristalline de la bentonite, que ce soit la structure bidimensionnelle ou tridimensionnelle (ces deux structures sont restées préservées).

III.3.3. Microscope Electronique à Balayage

Les images MEB des différents échantillons sont présentées dans la figure 35. Pour la bentonite Be-Al-5, la micrographie révèle une morphologie similaire à celle de la bentonite brute. En revanche, pour les bentonites Be-Al-10, Be-Al-15 et Be-Fe-10, les images montrent une structure plus compacte et moins lisse par rapport à l'aspect morphologique observé pour Be-Na et Be-Al-5.

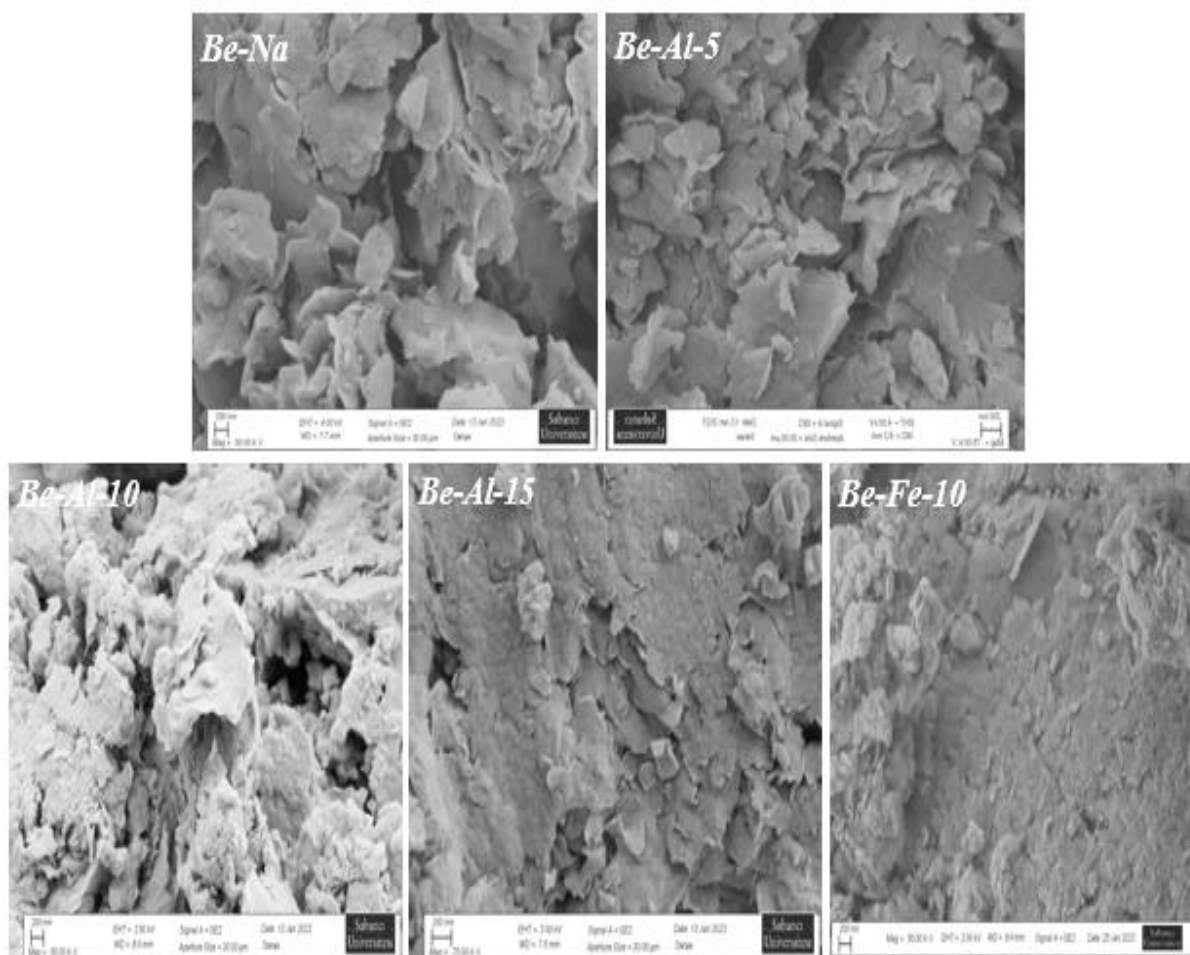


Figure 35. Images MEB de bentonite sodique et pontée.

III.3.4. Tests catalytiques

Pour ce processus, la réaction est menée en présence de différentes formulations de bentonite, comprenant des bentonites pontées par le polycation d'aluminium avec des concentrations variées (5%, 10% et 15%), ainsi que de la bentonite sodique et de la bentonite pontée par le

polycation de fer. Divers paramètres, tels que la quantité de catalyseur, l'influence du solvant, l'ordre d'introduction des réactifs dans le mélange réactionnel et l'utilisation d'ultrasons, ont été étudiés. De plus, la réaction a été examinée sous l'effet de l'irradiation solaire et du broyage du mélange réactionnel. Toutes les réactions ont été menées à une température de 80°C et en l'absence de solvant pendant une durée de 4 heures.

III.3.4.1. Effet du pourcentage d'insertion d'aluminium dans la bentonite

Les DHPMs ont été synthétisés en présence de montmorillonite pontée par le polycation d'aluminium, avec trois niveaux d'incorporation (5%, 10% et 15%), et une proportion de catalyseur équivalente à 5% en masse de benzaldéhyde, pendant une durée de 4 heures à 80°C. Les résultats obtenus sont compilés dans le tableau 18. Le rendement de la réaction varie de 37% à 77% en fonction du pourcentage d'incorporation d'aluminium dans la structure de la bentonite, avant de diminuer pour un pourcentage d'incorporation de 15% (72% pour 4 heures). Un taux d'incorporation de 10% est considéré comme optimal.

Tableau 18. Rendements en présence de différentes bentonites.

Catalyseur	Be-Al-5	Be-Al-10	Be-Al-15
Rendement (%)	37	77	72

Nous avons ensuite poursuivi nos travaux avec la bentonite pontée par le polycation d'aluminium, présentant un taux d'insertion de 10%, lequel a démontré le meilleur rendement.

III.3.4.2. Effet de la quantité de catalyseur

Nous avons mené la réaction en utilisant trois pourcentages massiques différents (5%, 10% et 15%). Les résultats de ces expérimentations sont résumés dans le tableau 19.

Tableau 19. Rendements pour différents pourcentages du catalyseur.

Quantité de catalyseur (% poids)	5	10	15
Rendement (%)	77	96	93

Ces résultats démontrent nettement que le rendement optimal est obtenu lorsque la quantité de catalyseur représente 10% de la masse du benzaldéhyde. Les paramètres restants ont été étudiés en utilisant ce pourcentage massique de 10%, qui s'est avéré offrir le meilleur rendement selon les résultats du tableau 19.

III.3.4.3. Effet de solvant

Pour ce paramètre, nous avons examiné la réaction en utilisant seulement deux solvants, à savoir l'éthanol et le glycérol. Le choix de ces deux solvants s'est basé sur le caractère classique de l'éthanol dans cette réaction, tandis que le glycérol a été retenu en raison de son caractère écologique, bénéfique tant pour l'homme que pour l'environnement. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 20.

Les données présentées dans le tableau 20 confirment que le milieu exempt de solvant est la condition optimale pour la réalisation de la réaction. En effet, il a permis d'atteindre un rendement pouvant aller jusqu'à 96% en seulement 4 heures, en comparaison avec les milieux humides (avec la présence de glycérol et d'éthanol comme solvants). Cette observation peut être expliquée, comme précédemment mentionné, par le phénomène de compétition entre les réactifs et le solvant à la surface de l'argile, ainsi que par la faible solubilité de ces réactifs dans les solvants choisis.

Tableau 20. Rendements de DHPM sous l'effet de différents solvants.

Be-Al-10			
Solvants	Glycérol	Ethanol	S. Solvant
Rendement (%)	43	58	96
temps(h)	4	4	4

III.3.4.4. Effet d'introduction des réactifs dans le mélange réactionnel

Nous avons étudié l'incidence de l'ordre d'introduction des réactifs dans le milieu réactionnel en utilisant le catalyseur Be-Al-10. Nous avons suivi les mêmes procédures évoquées précédemment dans la section **b.3**. Toutes les réactions ont été menées à 80°C pendant une durée de 4 heures. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 21.

Les résultats obtenus mettent en évidence l'importance de l'ordre d'introduction des réactifs : le procédé 0 offre des rendements plus élevés (96 % pendant 4 heures) que ceux obtenus avec les autres procédés. Le deuxième et troisième procédé donne des rendements modérés de 50 % et 58 %, tandis que le premier et le dernier procédé produisent des rendements plus faibles (33 % et 15 % respectivement).

Tableau 21. Rendements de réaction pour chaque procédé.

	Be-Al-10					
Procédé	0	1	2	3	4	5
Rendement (%)	96	33	50	13	58	15

Ces résultats sont directement liés au phénomène d'adsorption des molécules à la surface du catalyseur. Dans le cas du procédé 0, il est difficile de comprendre comment les réactifs interagissent entre eux et sur la surface du catalyseur. Pour éclaircir cette question, l'utilisation de la RMN à plusieurs points pendant le déroulement de la réaction serait nécessaire afin d'établir le mécanisme adéquat pour ce procédé.

III.3.4.5. Effet de broyage de mélange réactionnel (Chimie de la meule)

La chimie de la meule représente une version évoluée de la méthode de Toda, impliquant le broyage de solides ensemble pour des réactions chimiques sans solvant. Cette technique a été décrite et sa pertinence a été démontrée par son application réussie à un processus simplifié pour la réalisation de la réaction de Biginelli à plusieurs composants [106]. Cette approche verte présente de nombreux avantages remarquables, notamment des temps de réaction courts et la production de produits ne nécessitant aucune purification chromatographique. De plus, elle est simple à mettre en œuvre et offre des rendements excellents [107].

Dans cette perspective, un test a été mené en broyant ensemble des quantités de benzaldéhyde, d'acétoacétate d'éthyle, d'urée et de Be-Al-10. Le broyage pendant environ 5 minutes a conduit à l'obtention d'une masse solide. Les rendements obtenus grâce à cette approche sont répertoriés dans le tableau 22.

Tableau 22. Rendements de réaction sous différentes approches de synthèse.

	Be-Al-10	
Synthèse	Avec broyage	Sans broyage
Rendement (%)	91	96
temps(h)	2h30min	4

Les résultats obtenus en utilisant l'approche de la chimie de meule démontrent une réaction fluide et efficace. Cependant, elle offre un rendement légèrement inférieur de 91% sur une

période courte de 2h30, comparativement à la synthèse classique (sans broyage) qui atteint un rendement de 96% sur 4 heures. Cette variation de cinétique réactionnelle s'explique par le processus de broyage, qui favorise un contact plus étroit entre les réactifs ainsi qu'entre le catalyseur et les réactifs, améliorant ainsi la réactivité globale.

III.3.4.6. Effet de l'irradiation solaire

Ces dernières années, les réactions organiques activées par la lumière visible ont suscité un regain d'intérêt considérable, en réponse à la demande croissante de méthodes de synthèse chimique respectueuses de l'environnement et durables [108]. Dans cette optique, nous avons entrepris d'étudier la réaction de Biginelli sous irradiation solaire. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 23.

Tableau 23. Rendements sous l'effet de l'irradiation solaire.

Be-Al-10			
Synthèse	Température ambiante	Irradiation solaire	Synthèse classique
Rdt (%)	-	64	96
temps(h)	-	4	4

Les résultats présentés dans le tableau 23 mettent en évidence une nette amélioration du rendement de la réaction sous irradiation solaire, atteignant 64% en 4 heures, comparé à celui de la réaction menée à température ambiante qui ne donne pas de résultats concluants, surtout dans le cas du catalyseur ponté. Cette amélioration du rendement peut s'expliquer par deux phénomènes principaux : d'une part, le chauffage induit par l'exposition au soleil, et d'autre part, l'effet des photons lumineux sur le mélange réactionnel. Néanmoins, malgré cette amélioration, le rendement reste modéré par rapport à celui obtenu par la synthèse classique, qui atteint 96% à 80°C.

III.3.4.7. Effet de l'irradiation ultrason

L'application des ondes ultrasonores comme source d'énergie revêt un intérêt majeur dans les domaines de la chimie verte et pharmaceutique [109]. Elle est reconnue comme une technique de synthèse verte et efficace dans le domaine de la synthèse organique [110]. Dans ce cadre, la réaction de Biginelli est réalisée sous l'irradiation ultrason et les résultats obtenus sont illustrés sur le tableau 24.

Tableau 24. Rendements de réaction sous l'effet de l'irradiation ultrason.

Be-Al-10		
Synthèse	Irradiation ultrason	Synthèse classique
Rendement (%)	44	96
Temps (h)	4	4

Il est facilement observable que la synthèse des DHPMs sous l'effet de l'irradiation ultrasonore fournit un faible rendement (44% pendant 4h). Cela peut s'expliquer par le fait que les ondes de vibration libérées sont insuffisantes pour favoriser une meilleure diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur, contrairement à ce que permet l'agitation magnétique

III.3.4.8. Préparation d'une série de dihydropyrimidines

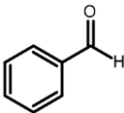
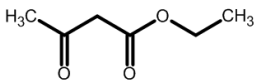
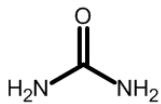
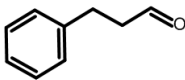
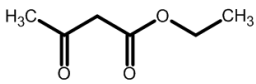
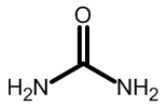
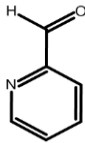
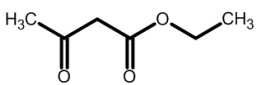
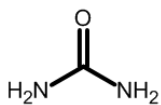
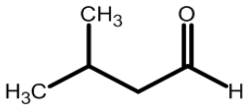
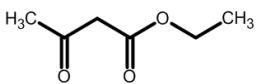
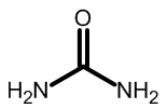
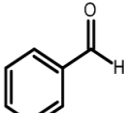
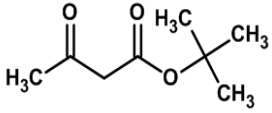
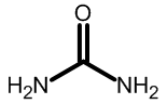
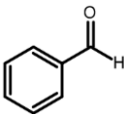
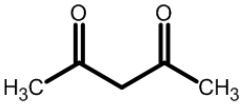
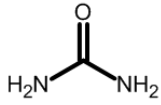
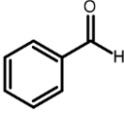
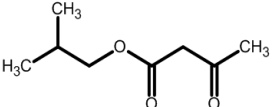
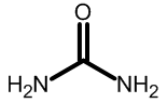
Nous avons élargi notre étude en utilisant divers dérivés du benzaldéhyde (hydrocinnamaldéhyde, 2-pyridocarboxaldéhyde et isovaléraldéhyde), de l'acétoacétate d'éthyle (acétate de tert-butyle, acétylacétone et acétoacétate d'isobutyl) ainsi que de l'urée (thiourée et N-méthylurée) afin de démontrer la polyvalence du catalyseur dans la synthèse de divers DHPMs. Les rendements obtenus sont résumés dans le tableau 25. Les réactions ont été menées sur une durée de 4 heures avec une quantité de catalyseur équivalente à 10% en poids de benzaldéhyde.

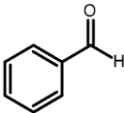
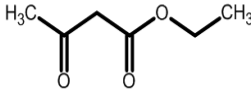
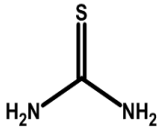
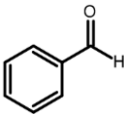
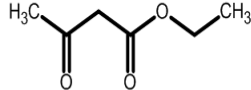
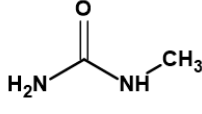
Les résultats exposés dans le tableau 25 confirment l'efficacité catalytique remarquable de la bentonite pontée à l'aluminium dans la synthèse des dérivés de DHPMs. Le produit standard (entrée 1), issu du benzaldéhyde, de l'urée et de l'acétoacétate d'éthyle, est obtenu avec un rendement et une pureté très élevée (96% pendant 4 heures). En ce qui concerne l'utilisation des dérivés du benzaldéhyde, l'isovaléraldéhyde (entrée 4) fournit un rendement très satisfaisant de 70% pendant 4 heures, en comparaison avec les rendements obtenus lors de l'utilisation de l'hydrocinnamaldéhyde (54%, 4 heures) et du 2-pyridinecarboxaldéhyde. Après avoir examiné l'effet de l'aldéhyde sur l'efficacité du système, nous avons substitué le réactif de l'acétoacétate d'éthyle ; les rendements restent également excellents dans le cas de l'utilisation de l'acétylacétoacétone et de l'acétoacétate d'isobutyle, fournissant un rendement de 78% pendant 4 heures.

Enfin, nous avons étudié l'impact du remplacement de l'urée par deux autres réactifs, la thiourée et la N-Méthyl-urée. Lorsque la thiourée est utilisée en remplacement de l'urée, bien que le rendement soit plus faible (43%), le produit est obtenu avec une pureté remarquable. En

revanche, avec la N-Méthyl-urée, la réaction se déroule de manière optimale, offrant un rendement de 93% et assurant une régiosélectivité totale du produit.

Tableau 25. Rendements des séries de dihydropyrimidines.

	<i>Aldéhydes</i>	<i>Kétoester</i>	<i>Imine</i>	<i>Rdt (%)</i>
<i>Entrée 1</i>	 Benzaldéhyde	 Acétoacetate d'éthyle	 Urée	96
<i>Entrée 2</i>	 Hydrocinnamaldehyde	 Acétoacetate d'éthyle	 Urée	54
<i>Entrée 3</i>	 2, pyridinecarboxaldehyde	 Acétoacetate d'éthyle	 Urée	Traces
<i>Entrée 4</i>	 Isovaléraldehyde	 Acétoacetate d'éthyle	 Urée	70
<i>Entrée 5</i>	 Benzaldéhyde	 Acétoacétate de tert-butyle	 Urée	37
<i>Entrée 6</i>	 Benzaldéhyde	 Acétyl-acétone	 Urée	78
<i>Entrée 7</i>	 Benzaldéhyde	 Acétoacétate d'isobutyl	 Urée	78

<i>Entrée 8</i>				43
			Thiourée	
<i>Entrée 9</i>				93
			N-méthylurée	

III.3.4.9. Utilisation de la bentonite imprégné de Fer

Bien que le procédé de pontage par le fer n'ait pas réussi, nous l'avons quand même testé dans la réaction de Biginelli comme catalyseur. Les résultats de cette expérience sont répertoriés dans le tableau 26. La réaction a été menée à 80 °C pendant 4 heures, avec une quantité de catalyseur équivalente à 10 % en poids de benzaldéhyde.

Tableau 26. Rendements de DHPMs dans le cas de bentonite imprégné par Fe³⁺.

Montmorillonite	Be-Al-10	Be-Fe-10
Rendement (%)	96	23

A la vue des résultats donnés au tableau 26, le rendement de la réaction chute à 23% pour la bentonite imprégnée par le fer (Fe³⁺) par rapport au rendement de réaction pour Be-Al-10 qui atteint un maximum de 96% pendant 4h. Les résultats de ce test confirment les résultats de caractérisation (DRX).

III.4. Caractérisation des produits finaux

III.4.1. Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (Entrée 1)

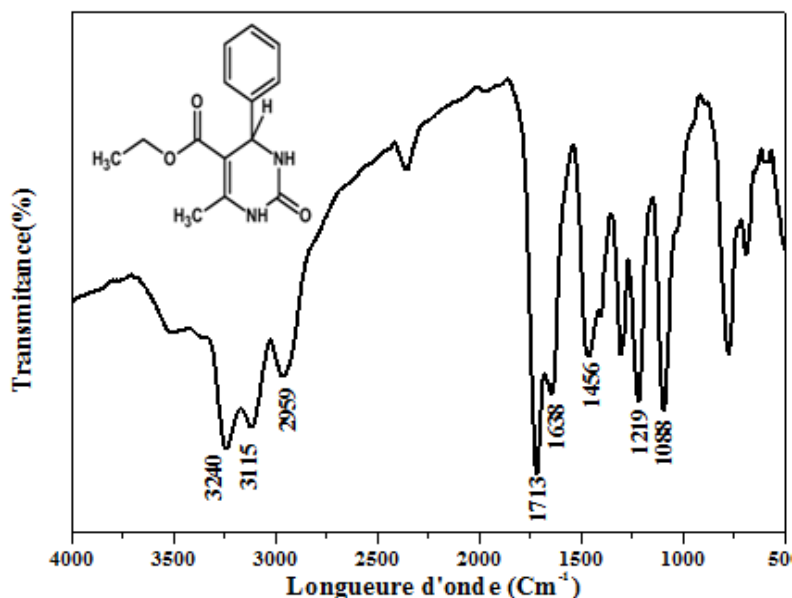


Figure 36. Spectre IR de 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (entrée 1).

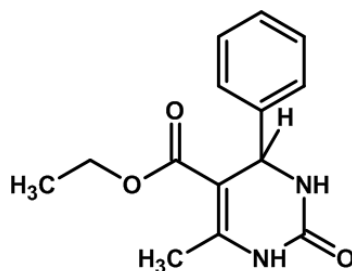
Le spectre IR du produit de la réaction de Biginelli (DHPM) est illustré sur la figure 36. Le spectre du produit DHPM est caractérisé par la présence de deux bandes consécutives attribuées aux deux liaisons NH du noyau DHPM, observées respectivement à environ 3240 et 3115 cm^{-1} . La bande à 2959 cm^{-1} est associée à la liaison C-H des groupes méthyle. La bande apparaissant vers 1713 cm^{-1} est due au groupe C=O de la fonction ester, tandis que celle du groupe C=O de la fonction amide est située à 1638 cm^{-1} . Le spectre révèle également une bande à 1456 cm^{-1} , correspondant à la liaison C=C. Les bandes observées à 1213 cm^{-1} et environ 1088 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux liaisons C-O (fonction ester) et C-N.

Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge (IR) concordent bien avec les données de la littérature, confirmant ainsi la formation du produit DHPM attendu.

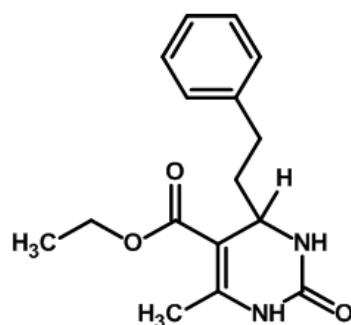
III.4.2. Résonance magnétique nucléaire

III.4.2.1. 5-Ethoxycarbonyl-6-méthyl-4-phenyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (Entrée 1)

$T_f = 206\text{ }^\circ\text{C}$ [111, 112], $R_f=0.8$, $\lambda_{\text{max}}= 307\text{ nm}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) : δ 1.09 (t, 3H, $J= 10\text{ Hz}$, CH_2CH_3), 2.24 (s, 3H, C (6) CH_3), 3.91 (q, 2H, CH_2CH_3) ; 5.14 (d, 1H, $J= 2.5\text{ Hz}$, CH (4) Ph), 7.20-7.36 (m, 5H, Ph), 7.74 (s, 1H, N (3)H) ; 9.20 (s, 1H, N (1)H) ppm. Le spectre $^1\text{H-NMR}$ est reporté en annexes.

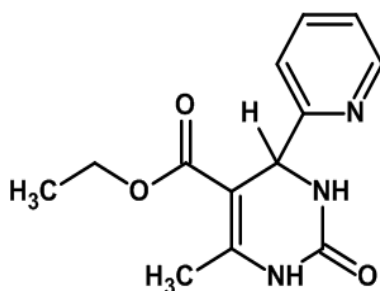


III.4.2.2. 5-Ethoxycarbonyl-6-methyl-4-(2-phenyl-ethyl)-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one
(Entrée 2)



¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) : δ 1.08 (t, 3H, *J*= 10 Hz, CH₂CH₃), 2.15 (s, 3H, C (6) CH₃), 2.51 (t, 2H, CH₂CH₂Ph), 2.80 (t, 2H, CH₂CH₂Ph) 4.07 (q, 2H, CH₂CH₃) ; 5.46 (m, 1H, CH (4)), 7.20-7.36 (m, 5H, Ph), 7.53 (bs, 1H, N (3)H) ; 9.03 (bs, 1H, N (1)H) ppm.

III.4.2.3. 5-Ethoxycarbonyl-6-methyl-4-(2-(2-pyridyl)ethyl)-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one
(Entrée 3)

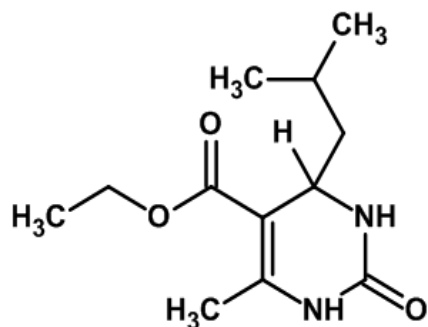


¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) : δ 1.05 (t, 3H, *J*= 10 Hz, CH₂CH₃), 2.20 (s, 3H, C (6) CH₃), 3.96 (q, 2H, CH₂CH₃) ; 5.18 (d, 1H, *J*= 2.5 Hz, CH (4) Ph), 7.20-7.27 (m, 2H, H₆, H₂ Py), 7.57 (s, 1H, N (3)H), 7.72 (2, 1H, H₄ Py), 8.49 (m, H₅ Py), 9.09 (s, 1H, N (1)H) ppm.

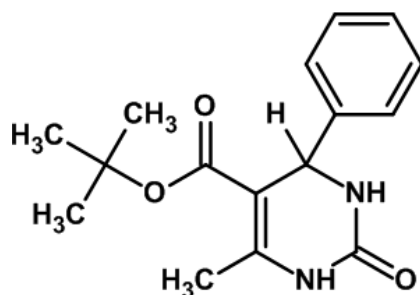
III.4.2.4. 5-Ethoxycarbonyl-6-methyl-4-(2-methylpropyl)-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one
(Entrée 4)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) : δ 0.71 (d, 6H, *J* = 10 Hz, CH₃ isobutyl), 1.08 (m, 1H, CH₂a isobutyl), 1.17 (t, 3H, *J*= 10 Hz, CH₂CH₃), 1.35 (m, 1H, CH₂b isobutyl), 2.15 (s, 3H, C (6)

CH₃), 4.04 (m, 2H, CH₂CH₃) ; 5.36 (m, 1H, CH (4) Ph), 7.38 (s, 1H, N (3)H), 8.94 (s, 1H, N (1)H) ppm.

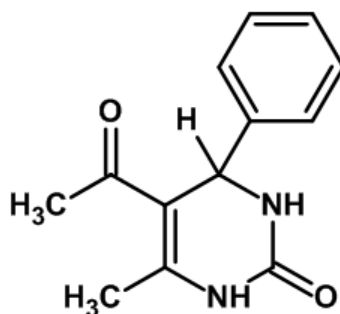


III.4.2.5. 5-*t*-butoxycarbonyl-6-methyl-4-phenyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (Entrée 5)



¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 1.26 (s, 9H, CH₃ *t*-butyl), 2.20 (s, 3H, C (6) CH₃), 5.08 (d, 1H, *J*= 2.5 Hz, CH (4) Ph), 7.20-7.36 (m, 5H, Ph), 7.89 (s, 1H, N (3)H); 9.05 (s, 1H, N (1)H) ppm.

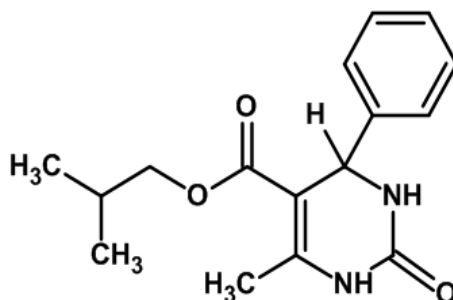
III.4.2.6. 5-acetyl-6-methyl-4-phenyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (Entrée 6)



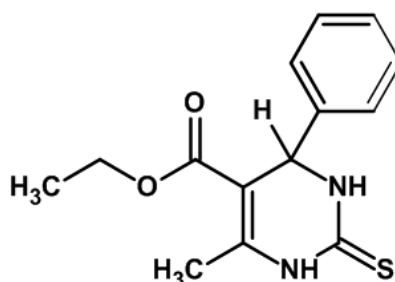
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 2.09 (s, 3H, CH₃ acetyl), 2.26 (s, 3H, C (6) CH₃), 5.25 (d, 1H, *J*= 2.5 Hz, CH (4) Ph), 7.16 -7.38 (m, 5H, Ph), 7.80 (s, 1H, N (3)H); 9.14 (s, 1H, N (1)H) ppm.

III.4.2.7. 5-(2-methyl) propyloxy-carbonyl-6-methyl-4-phenyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H) - one (Entrée 7)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ 0.72 (dd, 6H, CH_3 isobutyl), 1.74 (m, 1H, CH isobutyl), 2.26 (s, 3H, C (6) CH_3), 3.71 (m, 2H, CH_2 isobutyl), 5.11 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz, CH (4) Ph), 7.20-7.36 (m, 5H, Ph), 7.69 (s, 1H, N (3)H); 9.19 (s, 1H, N (1)H) ppm.

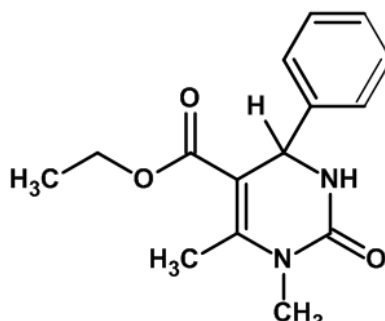


III.4.2.8. 5-Ethoxycarbonyl-6-methyl-4-phenyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-thione (Entrée 8)



$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ 1.10 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 2.29 (s, 3H, C (6) CH_3); 4.01 (q, 2H, $J = 7.0$ Hz, CH_2CH_3); 5.17 (d, 1H, $J = 3.5$ Hz, C (4)H); 7.21- 7.36 (m, 5H, Ph), 9.64 (s, 1H, N (3)H); 10.32 (s, 1H, N (1)H) ppm.

III.4.2.9. 5-Ethoxycarbonyl-6-methyl-4-phenyl-1-Methyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (Entrée 9)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ 1.09 (t, 3H, $J = 10$ Hz, CH_2CH_3), 2.24 (s, 3H, C (6) CH_3), 3.25 (s, 3H, CH_3 1), 4.01 (q, 2H, CH_2CH_3); 5.14 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz, CH (4) Ph), 7.20-7.36 (m, 5H, Ph), 7.95 (s, 1H, N (3)H) ppm.

III.5. Efficacité de DHPM comme inhibiteur de corrosion

Comme mentionné précédemment dans le chapitre I, les dihydropyrimidines (DHPMs) sont des molécules pharmaceutiques aux propriétés biologiques, pharmacologiques et thérapeutiques intéressantes. De nombreux rapports scientifiques ont été publiés concernant l'évaluation de leur efficacité biologique et pharmacologique. En effet, diverses propriétés pharmacologiques ont été signalées, notamment antivirales, antitumorales, anti-inflammatoires et antibactériennes. Actuellement, l'intérêt des chercheurs se concentre sur le développement de nouvelles voies d'application pour ces molécules. Récemment, des recherches ont montré que certains composés organiques, en particulier ceux contenant des atomes d'azote, peuvent agir comme des inhibiteurs de corrosion. Dans ce contexte, nous avons tenté d'évaluer l'efficacité d'inhibition des 3,4-dihydropyrimidinones (entrée 1) contre la corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide chlorhydrique.

III.5.1. Mesures de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation de l'électrode en acier doux dans 0,5M de HCl sans et avec l'ajout de DHPM à différentes concentrations sont représentées dans la figure 37. Les valeurs des paramètres électrochimiques associés aux mesures de polarisation sont données au tableau 27.

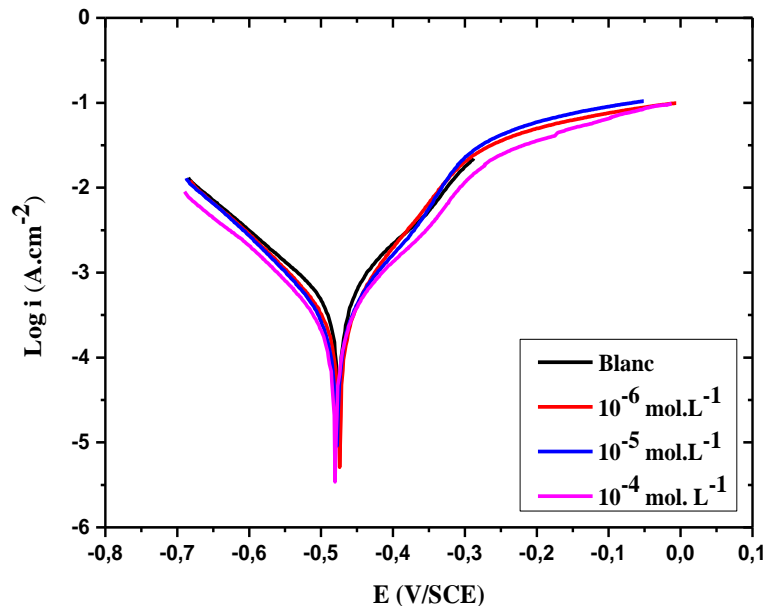


Figure 37. Diagrammes de polarisation de l'acier doux dans 0,5 M avec différentes concentrations de DHPM.

D'après ces résultats, nous constatons que l'ajout de DHPM n'a pas modifié les valeurs de potentiel de corrosion par rapport au blanc. Ces observations nous permettent, selon la littérature, de le classer comme un inhibiteur de type mixte.

Nous observons également une diminution de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) à mesure que la concentration en DHPM dans la solution d'acide chlorhydrique augmente. Elle est passée d'une valeur d'environ $0,308 \text{ mA/cm}^2$ pour le blanc à une valeur d'environ $0,176 \text{ mA/cm}^2$ pour l'échantillon immergé dans la solution contenant 10^{-4} mol/L de DHPM. Ces résultats suggèrent la formation d'une couche protectrice à la surface du métal par adsorption des molécules actives [113].

Tableau 27. Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de DHPM.

	$E_{\text{corr}}(\text{mV/SCE})$	$i_{\text{corr}}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{\text{corr}}(\mu\text{m/an})$	η (%)
Blanc	-474,5	0,308	229,84	-
$10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	-475,4	0,262	43,76	14,93
$10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	-478,1	0,218	17,73	29,22
$10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	-480,1	0,176	3,16	42,86

III.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist de l'électrode en acier doux dans 0.5M de HCl, sans et avec l'ajout de DHPM à différentes concentrations sont représentés dans la figure 38.

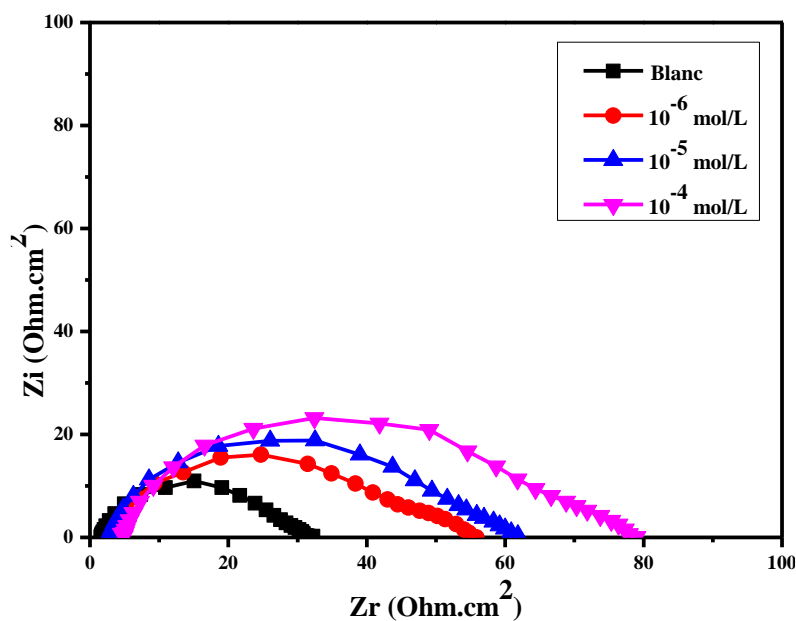


Figure 38. Diagrammes de Nyquist de l'acier doux dans 0,5M de HCl à différentes concentrations de DHPM.

Comme précédemment mentionné lors de l'utilisation de la technique de polarisation potentiodynamique, la présence de DHPM a un effet positif sur le comportement électrochimique de l'acier doux dans la solution acide. Il est également observé que l'impédance

a été significativement affectée en présence de l'inhibiteur. Les tracés de Nyquist présentent des boucles capacitives semi-circulaires de tailles différentes, cette dernière augmentant avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur DHPM.

Les différentes formes des diagrammes d'impédance obtenus nous ont conduits à les modéliser en utilisant deux circuits électriques équivalents. Le premier (Figure 39a) est utilisé pour décrire le comportement de l'acier doux dans la solution chlorurée sans inhibiteur, tandis que le deuxième (Figure 39b) décrit son comportement en présence de DHPM.

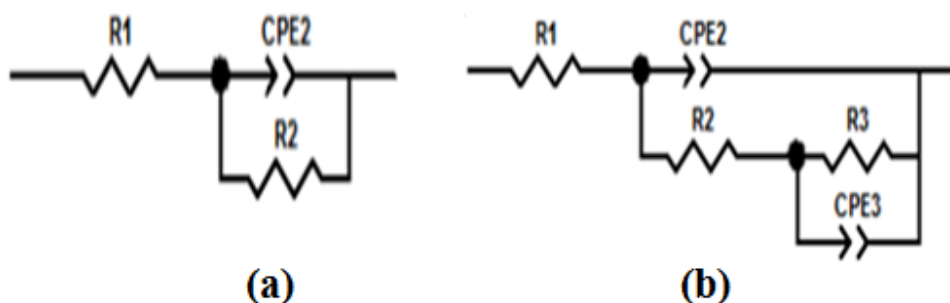


Figure 39. Circuit équivalent de l'analyse d'impédance.

La modélisation des spectres d'impédance des échantillons émergés dans la solution acide en présence de DHPM est réalisée en utilisant une résistance de l'électrolyte (R_e), une résistance de film (R_2) en série avec une CPE2 attribuée à la couche formée par la déposition des molécules organiques et le produit de corrosion, une résistance de transfert de charge R_3 et une CPE3 de la couche formée à l'interface Métal/électrolyte. La résistance de polarisation (R_p) est considérée comme étant la somme des deux résistances ($R_p = R_2 + R_3$).

Les valeurs des paramètres obtenues après la simulation des résultats du tableau 27 indiquent que l'ajout de l'inhibiteur DHPM à une concentration de 10^{-4} M augmente considérablement la valeur de la résistance de polarisation. Elle passe d'une valeur de $38,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à une valeur de $74,58 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après l'addition de DHPM, avec un taux d'efficacité maximal d'environ 48,91% (tableau 28). Cette augmentation est attribuable à l'existence et à l'efficacité du film organique adsorbé à la surface de l'acier doux.

Tableau 28. Paramètres SIE de l'acier doux dans HCl avec et sans l'ajoute de DHPM.

	Blanc	10^{-6} M	10^{-5} M	10^{-4} M
R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	4,056	3,494	2,774	4,740
R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	38,1	52,99	59,67	74,58
η (%)	-	28,09	36,14	48,91

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons testé avec succès l'activité catalytique des bentonites traitées par différentes méthodes de modification (activation acide, activation thermique et pontage) dans la réaction multicomposante de Biginelli. En effet, l'utilisation de tous les catalyseurs préparés révèle une activité catalytique plus ou moins importante. Les résultats obtenus montrent que les argiles pontées par le polycation d'aluminium possèdent un meilleur potentiel catalytique, avec des rendements allant jusqu'à 96%. De plus, les résultats indiquent que les rendements de réaction dépendent de plusieurs paramètres, notamment la quantité de catalyseur, la température de réaction et l'ordre d'introduction des réactifs dans le mélange réactionnel, entre autres. Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre de la chimie verte en mettant en avant les points suivants :

- Le choix d'une réaction à composants multiples
- L'utilisation d'un catalyseur naturel, non toxique et non corrosif
- La mise en œuvre des réactions dans des conditions sans solvant et sous irradiation solaire.

Enfin, le test préliminaire que nous avons entrepris pour évaluer le DHPM comme inhibiteur de corrosion a donné des résultats intéressants, ouvrant ainsi la voie à davantage de recherches pour confirmer le potentiel inhibiteur des DHPMs.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

En conclusion, cette étude représente une exploration des possibilités à utiliser les bentonites modifiées en tant que catalyseurs pour la réaction multicomposante de Biginelli pour la synthèse des dihydropyrimidines.

Trois études distinctes ont été menées, commençant par la préparation des catalyseurs à base de bentonite algérienne en appliquant différentes méthodes de modification : activation acide, activation thermique et le pontage, suivie de l'analyse des changements structuraux induits par ces modifications en utilisant différentes techniques de caractérisation (DRX, ITRF, BET, FRX, MEB et l'adsorption de la pyridine) et enfin l'application des catalyseurs modifiés dans la réaction de Biginelli en étudiant l'effet de plusieurs paramètres.

Sur la base des résultats obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Il est possible de préparer divers types de catalyseurs à partir de la bentonite naturelle, en appliquant différents traitements chimiques et physiques, chacun des catalyseurs préparés présente une efficacité significative dans la synthèse des noyaux de dihydropyrimidinones.
- Pour les bentonites activées par H_2SO_4 , la concentration de la solution de traitement joue un rôle crucial dans les changements structuraux observés, avec une concentration de 3M les changements sont significatifs dans la structure de l'échantillon, disparition de la raie d_{001} qui correspond à l'espacement basale de la bentonite.
- La masse du catalyseur dans le mélange réactionnel influence considérablement les rendements, avec des résultats optimaux obtenus à une masse catalytique minimale dans certains cas, comme le cas de Be-2M-80 où le pourcentage minimal du catalyseur (5% en poids) donne la meilleure valeur de rendement (81% pendant 5h).
- Dans toutes les réactions réalisées, la meilleure température de réaction est de $80^\circ C$, car elle conduit systématiquement à de meilleurs rendements comparativement aux autres températures.
- Le choix du solvant affecte significativement la réaction de Biginelli. Les rendements varient selon le solvant utilisé, avec des performances notables pour le cyclohexane et l'acide acétique, produisant respectivement des rendements de 92% et 89% pour le catalyseur Be-3M, et de 73% et 95% pour la bentonite Be-2M-80. Ces différences s'expliquent par les interactions spécifiques solvant-catalyseur et la solubilité des réactifs dans le solvant
- L'utilisation de conditions sans solvant dans la réaction de Biginelli conduit à des résultats remarquables en termes de rendement et de sécurité pour l'homme et l'environnement.

Conclusion Générale

- Les catalyseurs préparés par pontage par des polycations d'aluminium ont montré une efficacité supérieure dans la synthèse des DHPMs, tant en termes de rendement que de temps. Ils ont atteint un rendement remarquable de 96% en seulement 4 heures. En comparaison, les catalyseurs préparés par activation acide ou thermique ont montré des performances moindres.
- Les méthodes alternatives de synthèse des dihydropyrimidinones se révèlent prometteuses pour améliorer l'efficacité et la durabilité du processus. La synthèse par l'approche de la chimie de meule a démontré un rendement exceptionnel de 91% en seulement 2 heures et 30 minutes, comparativement à la synthèse classique qui a atteint 96% en 4 heures. Cette stratégie de synthèse présente plusieurs avantages, notamment sa facilité d'utilisation, son caractère respectueux de l'environnement et sa viabilité économique pour la préparation des DHPMs.

De même, l'utilisation de l'irradiation solaire dans la synthèse des DHPMs a été couronnée de succès, atteignant un rendement de 64% en 4 heures. Cette nouvelle approche offre une solution écologique et économiquement avantageuse pour le processus de synthèse. En combinant ces méthodes alternatives, il est possible d'optimiser davantage la production de dihydropyrimidinones tout en réduisant l'impact environnemental du processus.

PERSPECTIVES

Perspectives

Dans cette thèse, nous avons présenté des travaux mettant en évidence l'importance des traitements de modification pour améliorer les propriétés catalytiques de la bentonite, et par conséquent, pour optimiser le rendement et la cinétique de la réaction multicomposante de Biginelli. Ces efforts représentent toutefois une première étape, et afin d'approfondir la recherche sur la bentonite et la réaction de Biginelli, nous proposons les idées suivantes :

- La préparation de matériaux composites à base de montmorillonite brute ou des bentonites préparées à partir de ce travail, afin de les tester pour la synthèse de molécules pharmaceutiques.
- La conception de nouveaux catalyseurs à base de bentonite en intégrant des structures à base d'oxyde comme les spinelles, les pérovskites, les pyrochlores...etc., sur la surface de l'argile.
- L'exploration des réactions sous l'effet de la pression et des champs magnétiques pour évaluer leur influence sur les propriétés catalytiques et la cinétique des réactions. Ces approches pourraient ouvrir de nouvelles perspectives pour l'optimisation des processus de synthèse et l'élargissement des applications des catalyseurs à base de bentonite.

Enfin, Le DHPM a démontré un bon potentiel d'inhibition de la corrosion ; il serait pertinent d'approfondir cette étude.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

1. Sadjadi, S., and F. Koohestani, Bentonite with high loading of ionic liquid: A potent non-metallic catalyst for the synthesis of dihydropyrimidinones. *Journal of Molecular Liquids*, 2020. **319**: p. 114393.
2. Horri, N., S-P. Eloy., A. Amaya., A. Raul., S. Najoua., and E. Srasra, Effect of acid activation on the CO₂ adsorption capacity of montmorillonite. *Adsorption*, 2020. **26**: p. 793-811.
3. Zeynizadeh, B., S. Rahmani., and S. Ilkhanizadeh, Strongly proton exchanged montmorillonite K10 (H⁺-Mont) as a solid acid catalyst for highly efficient and environmental benign synthesis of biscoumarins via tandem Knoevenagel–Michael reaction. *Polyhedron*, 2019. **168**: p. 48-56.
4. Hechelski, M., A. Ghinet., B. Louvel., P. Dufrenoy., B. Rigo., A. Daïch., C. Waterlot, From conventional Lewis acids to heterogeneous montmorillonite K10: eco-friendly plant-based catalysts used as green Lewis acids. *ChemSusChem*, 2018. **11**: p. 1249-1277.
5. Theng, B.K., *Clay mineral catalysis of organic reactions 2018*: CRC press.
6. BOUCHETA, A., *Absorption de composés organiques par la houille et la bentonite*, 2017. These de doctorat, université de Sidi Bel Abbas.
7. Bouras, O., *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation*, 2003. These de doctorat, université de Limoges.
8. Bahmanpour, A.M., F. Héroguel., C.J Baranowski., J.S Luterbacher., O. Kröcher, Selective synthesis of dimethyl ether on eco-friendly K10 montmorillonite clay. *Applied Catalysis A: General*, 2018. **560**: p. 165-170.
9. Tesson, S., *Un champ de force polarisable pour l'étude des argiles à l'échelle moléculaire*, 2016. These de doctorat, université de Pierre et Marie Curie
10. Hachemi, M.Z., *Etude du mécanisme de fixation du potassium dans les sols : Application à une smectite bionique Na-Ca*, 2020. These de doctorat, université de Mostaganem.
11. Salvé, J., *Développement de matériaux hybrides chitosan-montmorillonite pour la coagulation-floculation des eaux naturelles: de l'étude de la relation structure-réactivité en eaux modèles à l'application au traitement d'eaux de rivière*, 2020. These de doctorat, université de Poitiers.

12. Bergaya, F., and G. Lagaly, General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Developments in clay science*, 2006. **1**: p. 1-18.
13. Murray, H.H., *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays* 2006: Elsevier.
14. ZEN, S., *Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie*, 2015. These de doctorat, université de Guelma.
15. Reinholdt, M.X., *Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite. Etude structurale par spectroscopies d'Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire*, 2001. These de doctorat, université de Haute Alsace-Mulhouse.
16. Derafa, G., *Synthèse et caractérisation des billes composites pour l'élimination de polluants organiques en milieuaqueux*, 2021. These de doctorat, université de Sétif.
17. Velde, B.B., and A. Meunier, *The origin of clay minerals in soils and weathered rocks* 2008: Springer Science & Business Media.
18. Beghdad, A., and L. Bouabsa, *Caractérisation géologique, géotéchnique et technologique des argiles de la wilaya de Jijel (Algérie nord orientale)*, 2017. These de doctorat, univerversité de Jijel.
19. Yaghmaeiyan, N., M. Mirzaei., and R. Delghavi, *Montmorillonite clay: Introduction and evaluation of its applications in different organic syntheses as catalyst: a review. Results in Chemistry*, 2022.**4**: p. 100549.
20. Zhu, T.T., C.H. Zhou, F.B. Kabwe., Q.Q. Wu., C.S. Li., J.R. Zhang , *Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites. Applied clay science*, 2019. **169**: p. 48-66.
21. Ahmed, A., *Étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux supports argileux modifiés par des liquides ioniques dans la perspective d'applications au traitement de déchets toxiques*, 2019. Thses de doctorat, université de Picardie Jules Verne .
22. Bouna, L., *Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux*, 2012.These de doctorat, université de Toulouse.
23. Kou, M.S., S. Mendioroz., and V. Munoz, *Evaluation of the acidity of pillared montmorillonites by pyridine adsorption. Clays and Clay Minerals*, 2000. **48**: p. 528-536.

24. Hernot, F., L'argile, son utilisation à l'officine. Faculté de Pharmacie, 2016. These de doctorat, université d' Angers.
25. Rotenberg, B., Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles, 2007. These de doctorat, université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
26. Le Pluart, L., Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, 2002. These de doctorat, université de Lyon.
27. Ismadji, S., F.E. Soetaredjo., and A. Ayucitra, Clay materials for environmental remediation 2015: Springer.
28. Gomes, C.d.S.F., and J.B.P. Silva, Minerals and clay minerals in medical geology. Applied clay science, 2007. **36**: p. 4-21.
29. Al Kausor, M., S. S. Gupta ., K.G. Bhattacharyya ., D. Chakraborty, Montmorillonite and modified montmorillonite as adsorbents for removal of water soluble organic dyes: A review on current status of the art. Inorganic Chemistry Communications, 202. **143**: p. 109686.
30. Bhattacharyya, K.G., and S.S. Gupta, Adsorptive accumulation of Cd (II), Co (II), Cu (II), Pb (II), and Ni (II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **310**: p. 411-424.
31. Akpomie, K., E. Onoabedje., T. Alumona., O. Alum., O. Okagu., C. Ezeofor , Attenuation of methylene blue from aqua-media on acid activated montmorillonite of Nigerian origin. Journal of Environmental Science and Management, 2017. **20**: p. 17-27.
32. Komadel, P., and J. Madejová, Acid activation of clay minerals. Developments in clay science, 2006. **1**: p. 263-287.
33. Greene-Kelly, R., The montmorillonite minerals (smectites) 1957: Mineralogical Society London.
34. Heller-Kallai, L., Thermally modified clay minerals, in Developments in clay science 2013: Elsevier.
35. Heller-Kallai, L., Thermally modified clay minerals. Developments in clay science, 2006: Elsevier.
36. Lagaly, G., R. Witter., and H. Sander, Water on hydrophobic surfaces. Pp. 65-77 in: Adsorption from Solution (RH Ottewill, CH Rochester, AL Smith, editors) 1983: Academic Press.

37. Fan, H., L. Zhou., X. Jiang., Q. Huang., W. Lang , Adsorption of Cu²⁺ and methylene blue on dodecyl sulfobetaine surfactant-modified montmorillonite. *Applied clay science*, 2014. **95**: p. 150-158.
38. Zhu, J., T. Wang., R. Zhu., F. Ge., J. Wei., P. Yuan., H. He , Novel polymer/surfactant modified montmorillonite hybrids and the implications for the treatment of hydrophobic organic compounds in wastewaters. *Applied clay science*, 2011. **51**: p. 317-322.
39. Shimpi, N.G., A.D. Mali., and S. Mishra, Property investigation of surface-modified MMT on mechanical and photo-oxidative degradation of viton rubber composites. *Polymer Bulletin*, 2016. **73**: p. 3033-3048.
40. Barrer, R.a., and D. MacLeod, Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. *Transactions of the Faraday Society*, 1955. **51**: p. 1290-1300.
41. González, B., R. Trujillano., M.A Vicente., A. Gil., V.N. Panchenko., E.A. Petrova., M.N. Timofeeva, Two synthesis approaches of Fe-containing intercalated montmorillonites: Differences as acid catalysts for the synthesis of 1, 5-benzodeazepine from 1, 2-phenylenediamine and acetone. *Applied clay science*, 2017. **146**: p. 388-396.
42. Nagendrappa, G., and R.R. Chowreddy, Organic reactions using clay and clay-supported catalysts: a survey of recent literature. *Catalysis Surveys from Asia*, 2021. **25**: p. 231-278.
43. Dintzner, M.R., K.M. McClelland., K.M Morse., M.H. Akroush, Montmorillonite clays in organic synthesis: a one-pot conversion of phenols to 2, 2-dimethylbenzopyrans. *Synlett*, 2004. **2004**: p. 2028-2030.
44. Rocchi, D., J.F. González., and J.C. Menéndez, Montmorillonite clay-promoted, solvent-free cross-aldol condensations under focused microwave irradiation. *Molecules*, 2014. **19**: p. 7317-7326.
45. Kumar, B.S., A. Dhakshinamoorthy., and K. Pitchumani, K10 montmorillonite clays as environmentally benign catalysts for organic reactions. *Catalysis Science & Technology*, 2014. **4**: p. 2378-2396.
46. Bonacci, S., G. Iriti., S. Mancuso., P. Novelli., R. Paonessa., S. Tallarico., M. Nardi , Montmorillonite K10: An efficient organo-heterogeneous catalyst for synthesis of benzimidazole derivatives. *Catalysts*, 2020. **10**: p. 845.

47. Pai, S., A.R. Bajpai., A.B. Deshpande., S.D. Samant, Benzylolation of arenes in the presence of Montmorillonite K10 modified using aqueous and acetonitrile solutions of FeCl₃. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000. **156**: p. 233-243.
48. Issaadi, R., F. Garin., C.E. Chitour., G. Maire, Catalytic behaviour of combined palladium-acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports: Part I. Reactivity of linear, branched and cyclic hexane hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 2001. **207**: p. 323-332.
49. Varadwaj, G.B.B., S. Rana., K. Parida., B.B. Nayak , A multi-functionalized montmorillonite for co-operative catalysis in one-pot Henry reaction and water pollution remediation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**: p. 7526-7534.
50. Zarnegar, Z., R. Alizadeh, M. Ahmadzadeh., J. Safari, CN bond formation in alicyclic and heterocyclic compounds by amine-modified nanoclay. *Journal of Molecular Structure*, 2017. **1144**: p. 58-65.
51. Pham, D.D., G. Vo-Thanh., and T.N. Le, Efficient and green synthesis of 4 H-pyran derivatives under ultrasound irradiation in the presence of K₂CO₃ supported on acidic montmorillonite. *Synthetic Communications*, 2017. **47**: p. 1684-1691.
52. Ayat, M., M. Belbachir., and A. Rahmouni, Synthesis of block copolymers consists on vinylidene chloride and α -methylstyrene by cationic polymerization using an acid exchanged motmorillonite clay as heterogeneous catalyst (Algerian MMT). *Journal of molecular structure*, 2017. **1139**: p. 381-389.
53. Kancherla, M., M.R. Katlakanti., K. Seku., V. Badathala , Boric Acid Supported on Montmorillonites as Catalysts for Synthesis of 2, 3-dihydroquinazolin-4 (1H)-ones. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2019. **38**: p. 37-49.
54. Ahmadzadeh, M., M. Sadeghi., and J. Safari, Copper (II) Anchored on Amine-Functionalized MMT: A Highly Efficient Catalytic System for the One-Pot Synthesis of Bispyrano [2, 3-c] pyrazole Derivatives. *Journal of Chemistry*, 2021. **2021**: p. 1-11.
55. de Fátima, Â., B. S. Terra., L. d. S. Neto., T. C. Braga , Organocatalyzed Biginelli reactions: a greener chemical approach for the synthesis of biologically active 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones/-thiones, in *Green Synthetic Approaches for Biologically Relevant Heterocycles* 2015: Elsevier.
56. Costanzo, P., M. Nardi., and M. Oliverio, Similarity and competition between biginelli and hantzsch reactions: an opportunity for modern medicinal chemistry. *European Journal of Organic Chemistry*, 2020. **2020**: p. 3954-3964.

57. Nagarajaiah, H., A. Mukhopadhyay., and J.N. Moorthy, Biginelli reaction: an overview. *Tetrahedron Letters*, 2016. **57**: p. 5135-5149.
58. Fan, W., HMF in multicomponent reactions: Efficient routes towards novel fine chemicals, 2019. These de doctorat, université de Lyon.
59. Kappe, C.O., A reexamination of the mechanism of the Biginelli dihydropyrimidine synthesis. Support for an N-Acyliminium ion intermediate¹. *The Journal of organic chemistry*, 1997. **62**: p. 7201-7204.
60. Puripat, M., R. Ramozzi., M. Hatanaka., W. Parasuk., V. Parasuk., K. Morokuma, The Biginelli reaction is a urea-catalyzed organocatalytic multicomponent reaction. *The Journal of organic chemistry*, 2015. **80**: p. 6959-6967.
61. Folkers, K. and T.B. Johnson, Researches on pyrimidines. CXXXVI. the mechanism of formation of tetrahydropyrimidines by the biginelli reaction¹. *Journal of the American Chemical Society*, 1933. **55**: p. 3784-3791.
62. Sweet, F., and J.D. Fissekis, Synthesis of 3, 4-dihydro-2 (1H)-pyrimidinones and the mechanism of the Biginelli reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 1973. **95**: p. 8741-8749.
63. Faizan, S., T. F. Roohi., R. M. Raju ., Y. Sivamani ., P. Kumar BR , A Century-Old One-Pot Multicomponent Biginelli Reaction Products Still Finds a Niche in Drug Discoveries: Synthesis, Mechanistic studies and Diverse Biological Activities of Dihydropyrimidines. *Journal of Molecular Structure*, 2023.**1291**: p. 136020.
64. de Fátima, Â., B.S. Terra., L. d. S. Neto., T.C. Braga , Organocatalyzed Biginelli Reactions: A Greener Chemical Approach for the Synthesis of Biologically Active 3, 4-Dihydropyrimidin-2 (1H)-ones/-thiones. *Green Synthetic Approaches for Biologically Relevant Heterocycles*, 2014: Elsevier.
65. Banner, D., H. Hilpert., R. Humm., H. Mauser., A. Mayweg., F. Ricklin., M. Rogers-Evans, Dihydropyrimidinones for use as BACE2 Inhibitors. Patent WO2010128058, 2010.
66. Dömling, A., The discovery of new isocyanide-based multi-component reactions. *Current opinion in chemical biology*, 2000. **4**: p. 318-323.
67. Kaur, R., S. Chaudhary., K. Kumar., M.K Gupta., R.K. Rawal, Recent synthetic and medicinal perspectives of dihydropyrimidinones: A review. *European journal of medicinal chemistry*, 2017. **132**: p. 108-134.

68. Hu, E.H., D.R. Sidler., and U.-H. Dolling, Unprecedented catalytic three component one-pot condensation reaction: an efficient synthesis of 5-alkoxycarbonyl-4-aryl-3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones. *The Journal of organic chemistry*, 1998. **63**: p. 3454-3457.
69. Ma, Y., C. Qian., L. Wang., M. Yang, Lanthanide triflate catalyzed Biginelli reaction. One-pot synthesis of dihydropyrimidinones under solvent-free conditions. *Journal of Organic Chemistry*, 2000. **65**: p. 3864-3868.
70. Katritzky, A.R., and S.K. Singh, Microwave-assisted heterocyclic synthesis. *Arkivoc*, 2003. **13**: p. 68-86.
71. Tanaka, K., and F. Toda, Solvent-free organic synthesis. *Chemical Reviews*, 2000. **100**: p. 1025-1074.
72. Liu, Q., N. Pan., J. Xu., W. Zhang., F. Kong , Microwave-assisted and iodine-catalyzed synthesis of dihydropyrimidin-2-thiones via biginelli reaction under solvent-free conditions. *Synthetic Communications*, 2013. **43**: p. 139-146.
73. Kolvari, E., N. Koukabi., and O. Armandpour, A simple and efficient synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones via Biginelli reaction catalyzed by nanomagnetic-supported sulfonic acid. *Tetrahedron*, 2014. **70**: p. 1383-1386.
74. Kuraitheerthakumaran, A., S. Pazhamalai., and M. Gopalakrishnan, Microwave-assisted multicomponent reaction for the synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones and their corresponding 2 (1H)-thiones using lanthanum oxide as a catalyst under solvent-free conditions. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016. **9**: p. S461-S465.
75. S Panda, S., P. Khanna., and L. Khanna, Biginelli reaction: a green perspective. *Current Organic Chemistry*, 2012. **16**: p. 507-520.
76. Earle, M.J., and K.R. Seddon, Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and applied chemistry*, 2000. **72**: p. 1391-1398.
77. Fang, D., D. Zhang., and Z.-l. Liu, One-pot three-component Biginelli-type reaction catalyzed by ionic liquids in aqueous media. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 2010. **141**: p. 419-423.
78. Sheldon, R., Catalytic reactions in ionic liquids. *Chemical Communications*, 2001. **23**: p. 2399-2407.
79. Gui, J., D. Liu., C. Wang., F. Lu., J. Lian., H. Jiang., Z. Sun, One-pot synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones catalyzed by acidic ionic liquids under solvent-free conditions. *Synthetic Communications*®, 2009. **39**: p. 3436-3443.

80. Ramos, L.M. A.Y., P. de Leon y Tobio., M.R. dos Santos., H. C. B. de Oliveira., Al. F. Gomes., F. C. Gozzo., A. L. de Oliveira., B. A. D. Neto , Mechanistic studies on Lewis acid catalyzed Biginelli reactions in ionic liquids: Evidence for the reactive intermediates and the role of the reagents. *The Journal of organic chemistry*, 2012. **77**: p. 10184-10193.
81. Dalko, P.I., and L. Moisan, In the golden age of organocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004. **43**: p. 5138-5175.
82. Amarante, G.W., and F. Coelho, Organocatalysis reactions with chiral amines: mechanistic aspects and use on organic synthesis. *Química Nova*, 2009. **32**: p. 469-481.
83. Li, Y.X., and W.L. Bao, Microwave-assisted solventless Biginelli reaction catalyzed by montmorillonite clay-SmCl₃·6H₂O system. *Chinese Chemical Letters*, 2003. **14**: p. 993-995.
84. Salmón, M., R. Osnaya., L. Gómez., G. Arroyo., F. Delgado., R. Miranda, Contribution to the Biginelli reaction, using a bentonitic clay as catalyst and a solventless procedure. *Revista de la Sociedad Química de México*, 2001. **45**: p. 206-207.
85. Darehkordi, A., M.S. Hosseini., and M. Tahmooresi, Montmorillonite modified as an efficient and environment friendly catalyst for one-pot synthesis of 3, 4-dihydropyrimidine-2 (1H) ones. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 2012. **9**: p. 49-57.
86. Dar, B.A., P. Patidar., S. Kumar., M.A. Wagay., A.K. Sahoo., P.R. Sharma., S. Pandey., M. Sharma., B. Singh, Fe-Al/clay as an efficient heterogeneous catalyst for solvent-free synthesis of 3, 4-dihydropyrimidones. *Journal of Chemical Sciences*, 2013. **125**: p. 545-553.
87. Phukan, A., S.J. Borah., P. Bordoloi., K. Sharma., B.J. Borah., P.P. Sarmah., D.K. Dutta , An efficient and robust heterogeneous mesoporous montmorillonite clay catalyst for the Biginelli type reactions. *Advanced Powder Technology*, 2017. **28**: p. 1585-1592.
88. Kabadagi, A., S. Chikkamath., J. Manjanna., S. Kobayashi, In-situ complexation of o-phenanthroline in the interlayer of Fe (II)-montmorillonite. *Applied clay science*, 2018. **165**: p. 148-154.

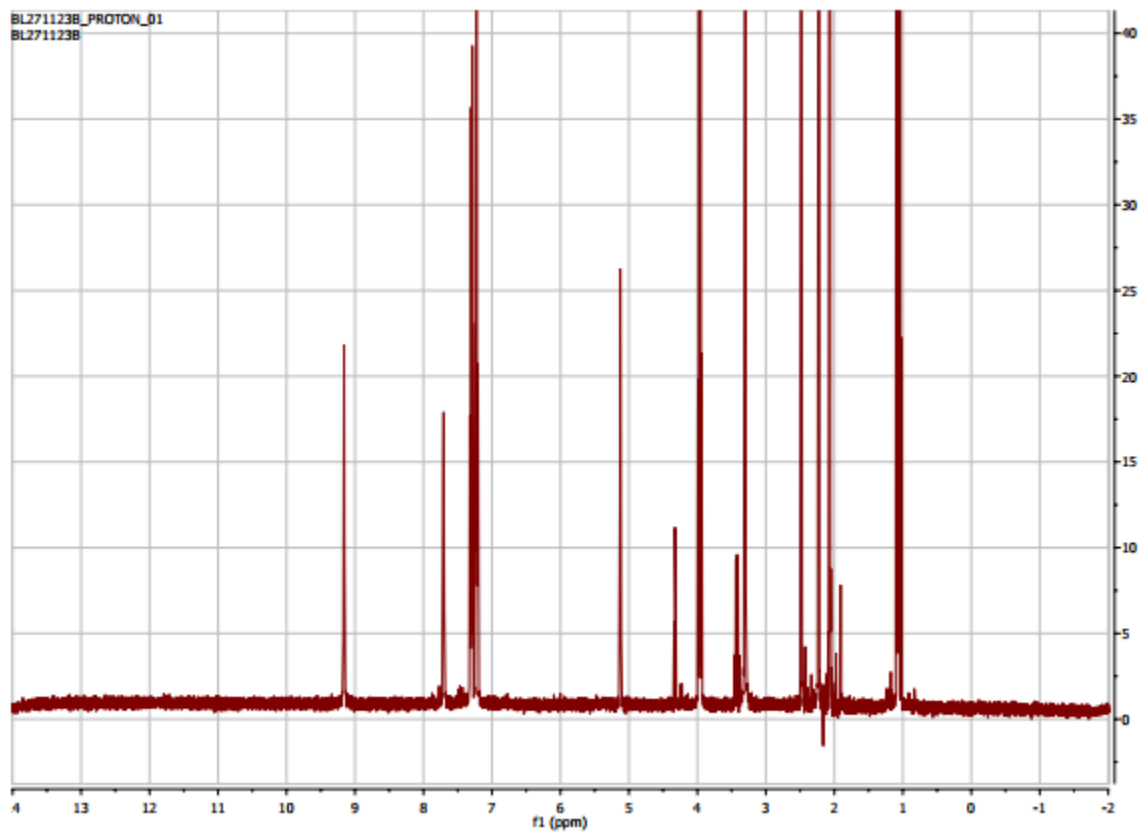
89. Narayanan, D.P., A. Gopalakrishnan., Z. Yaakob., S. Sugunan., B.N. Narayanan, A facile synthesis of clay–graphene oxide nanocomposite catalysts for solvent free multicomponent Biginelli reaction. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020. **13**: p. 318-334.
90. Sizaire, F., Développement d'un criblage automatisé de l'activité kinase d'un biosenseur Aurora A par FLIM, 2019.These de doctorat, université Rennes 1.
91. Horri, N., E.S. Sanz-Pérez., A. Arencibia., R. Sanz., N. Frini-Srasra., E. Srasra , Amine grafting of acid-activated bentonite for carbon dioxide capture. *Applied clay science*, 2019. **180**: p. 105195.
92. Huang, G.-Q., Y.H. Song., C. Liu., J.M. Yang., J. Lu., Z.T. Liu., Z.W. Liu, Acid activated montmorillonite for gas-phase catalytic dehydration of monoethanolamine. *Applied clay science*, 2019. **168**: p. 116-124.
93. Zarnaghash, N., R. Rezaei., P. Hayati., M.M. Doroodmand, Selective ultrasonic assisted synthesis of iron oxide mesoporous structures based on sulfonated melamine formaldehyde and survey of nanorod/sphere, sphere and core/shell on their catalysts properties for the Biginelli reaction. *Materials Science and Engineering: C*, 2019. **104**: p. 109975.
94. Kooli, F., Y. Liu., R. Al-Faze., A. Al Suhaimi, Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution. *Applied clay science*, 2015. **116**: p. 23-30.
95. Elfadly, A., I.F. Zeid., F.Z. Yehia., M.M. Abouelela., A.M. Rabie, Production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of lignin over acid-activated bentonite clay. *Fuel Processing Technology*, 2017. **163**: p. 1-7.
96. Ali, M., A.A. Attia., M.H. Taha., M.M. El-Maadawy., A.M. Abo-Raia., A. Abourian, Application of Acid Activated Bentonite for Efficient Removal of Organic Pollutants from Industrial Phosphoric Acid: Kinetic and Thermodynamic Study. in *SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference*. 2019. SPE.
97. Baghdadli, M.C., R. Meghabar., and M. Belbachir, Acid-Activated Algerian Montmorillonite as Heterogeneous Catalysts for Cationic Polymerization of Styrene. *Asian Journal of Chemistry*, 2016. **28**: p. 1197-1204.
98. Luna, F.M.T., J.A. Cecilia., R.M.A. Saboya., D. Barrera., K. Sapag., E. Rodríguez-Castellón , Natural and modified montmorillonite clays as catalysts for synthesis of biolubricants. *Materials*, 2018. **11**: p. 1764.

99. Khoualdia, B., M. Loungou., and E. Elaloui, Optimized activation of bentonite for adsorption of magnesium and cadmium from phosphoric acid. *World*, 2018. **3**: p. 83-91.
100. Bendou, S., and M. Amrani, Effect of hydrochloric acid on the structural of sodic-bentonite clay. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2014. **2**: p.10.
101. Angaji, M.T., A.Z. Zinali., and N.T. Qazvini, Study of physical, chemical and morphological alterations of smectite clay upon activation and functionalization via the acid treatment. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2013.**3**: p.8.
102. Śliwa, M., K. Samson., M. Ruggiero–Mikołajczyk., A. Żelazny., R. Grabowski, Influence of montmorillonite K10 modification with tungstophosphoric acid on hybrid catalyst activity in direct dimethyl ether synthesis from syngas. *Catalysis letters*, 2014. **144**: p. 1884-1893.
103. Sahota, N., D.I. AbuSalim., M.L. Wang., C.J. Brown., Z. Zhang., T.J. El-Baba., S.P. Cook., D.E. Clemmer, A microdroplet-accelerated Biginelli reaction: mechanisms and separation of isomers using IMS-MS. *Chemical science*, 2019. **10**: p. 4822-4827.
104. Ibrahim, Z., B. Koubaissy., Y. Mohsen., T. Hamieh., T.J. Daou., H. Nouali., M.L. Foddis., J. Toufaily, Adsorption of pyridine onto activated montmorillonite clays: Effect factors, adsorption behavior and mechanism study. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2018. **9**: p. 464-481.
105. Madejová, J., FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational spectroscopy*, 2003. **31**: p. 1-10.
106. Bose, A.K., S. Pednekar ., S.N. Ganguly ., G. Chakraborty., M. S. Manhas, A simplified green chemistry approach to the Biginelli reaction using ‘Grindstone Chemistry’. *Tetrahedron Letters*, 2004. **45**: p. 8351-8353.
107. Godugu, K., and C.G.R. Nallagonda, Solvent and catalyst-free synthesis of imidazo [1, 2-a] pyridines by grindstone chemistry. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2021. **58**: p. 250-259.
108. Liu, Q., and L.-Z. Wu, Recent advances in visible-light-driven organic reactions. *National Science Review*, 2017. **4**: p. 359-380.
109. Puri, S., B. Kaur., A. Parmar., H. Kumar , Applications of ultrasound in organic synthesis-a green approach. *Current Organic Chemistry*, 2013. **17**: p. 1790-1828.

110. Al-Rasheed, H.H., M. Al Alshaikh., J. M. Khaled., N. S. Alharbi., and Ayman El-Faham1, Ultrasonic irradiation: synthesis, characterization, and preliminary antimicrobial activity of novel series of 4, 6-disubstituted-1, 3, 5-triazine containing hydrazone derivatives. *Journal of Chemistry*, 2016. **2016**: p. 9.
111. Prakash, S., N. Elavarasan., A. Venkatesan., K. Subashini., M. Sowndharya., V. Sujatha, Green synthesis of copper oxide nanoparticles and its effective applications in Biginelli reaction, BTB photodegradation and antibacterial activity. *Advanced Powder Technology*, 2018. **29**: p. 3315-3326.
112. Farhadi, A., M.A. Takassi., M. Enjilzadeh., F. Davod , Synthesis of some biginelli-type products: Nano alumina sulfonic acid (nasa) catalyzed under solvent-free condition. *Journal of Applied Chemical Research*, 2018. **12**: p. 48-57.
113. Varvara, S., R. Bostan., O. Bobis., L. Găină., F. Popa., V. Mena., R. M. Souto, Propolis as a green corrosion inhibitor for bronze in weakly acidic solution. *Applied Surface Science*, 2017. **426**: p. 1100-1112.

ANNEXES

Annexe1



Spectre de RMN du proton de 3,4-dihydropyrimidin-2(1H) -one (entrée 1).

Annexe 2

Calcul des rendements

$$m_{\text{Papier filtre}} = 0,85\text{g}$$

$$m_{\text{Totale}} = m_{\text{Papier filtre}} + m_{\text{Produit}} = 1,98\text{g}$$

$$m_{\text{Produit}} = m_{\text{Totale}} - m_{\text{Papier filtre}} = 1,98 - 0,85 = 1,13\text{g} = 1130\text{mg}$$

$$n_{\text{Produit}} = \frac{m}{M} = \frac{1130}{260.3} = 4,34\text{mmol}$$

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{Nombre de mole de produit}}{\text{Nombre de mol de benzaldehyde}} = \frac{4.34}{5} = 87\%$$