

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur**

**Et de la Recherche scientifique**

**Université Mohammed Seddik Ben Yahia- Jijel**



**Faculté des Sciences et de la Technologie**

**Département de Génie des Procédés**

**MEMOIRE**

Pour l'obtention du diplôme de Master

Option : Génie des Procédés des Matériaux

**Thème**

**Synthèse de molécule pharmaceutique  
par catalyse hétérogène en présence  
de la montmorillonite traitée**

**Présenté par :**

Belamri Ines

Hioul Sara

**Encadré par :**

Mme F. Bouremmad

**Promotion Juillet 2019**

## *Remerciement*

*Avant tous nous remercions **ALLAH** tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir notre étude.*

*Nous adressons nos sincères remerciement à nos chers parents pour nous avoir donné leur soutien et leurs encouragements pour terminer ce travail.*

*Nous tenons à remercier notre encadreur Madame **Farída Bouremmad** qui n'a pas cessé de nous donner les conseils et les bonnes orientations.*

*Nous tenons à remercier sincèrement les membres du jury qui nous font le grand honneur d'évaluer ce travail.*

*Nous exprimons tout notre remerciement à Melle **Lamia Bouchenka** et Melle **Amína Toumi** pour leurs aides.*

*Afin de n'oublier personne, nos vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui ont aidé à la réalisation de ce mémoire.*

## *Dédicace*

### *A mes parents :*

*Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études. Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.*

*A la mémoire de mon grand père **Dr Omer Benhamouda** Qui m'a toujours encouragée et soutenue moralement, vous resterez toujours dans mon esprit et dans mon cœur, je vous dédie aujourd'hui ma réussite. Que Dieu, le miséricordieux, vous accueille dans son éternel paradis.*

*À mon chère frère : **Abderaouf**, mes adorables sœurs : **Ahlem** et **Ilef**, et mes belles et folles binômes : **Amina** et **Sara**.*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidée et encouragée, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnée durant ma vie.*

*Ines*

## *Dédicace*

*A mes parents : Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

*A toute ma famille*

*A mon amie et ma sœur **Amina***

*A tous mes amis*

*A mon binôme **Ines***

*A tous ceux qui me sont chers, proches de mon cœur et à tous ceux qui m'aiment et qui partagent ma joie.*

*Sara*

# Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

## CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### PARTIE I : GENERALITE SUR LES ARGILES

1.1. Introduction .....	03
1.2. Critères de classification des argiles.....	03
1.3. Argiles phylliteuses ou phyllosilicates .....	03
1.3.1 Minéraux de type 1:1 (ou T-O).....	05
1.3.2 Minéraux de type 2:1 (ou T-O-T).....	05
1.3.3 Minéraux de type 2:1:1(ou T-O-T-O) .....	06
1.3.4 Minéraux interstratifiés .....	07
1.4 Argiles fibreuses .....	07
1.5 Généralité sur la montmorillonite .....	08
1.5.1 Structure de la montmorillonite .....	08
1.5.2 Formule chimique de la montmorillonite .....	09
1.5.3 Propriétés de la montmorillonite .....	10
A. Capacité d'échange ionique .....	10
B. Gonflement .....	10
C. Surface spécifique .....	11
1.6 Activation des argiles .....	11
1.6.1 Activation thermique .....	11
1.6.2 Activation chimique aux acides.....	11

### PARTIE II : LA CATALYSE ET LA RÉACTION DE BIGINELLI

2.1 Généralité .....	13
2.2 Classification de catalyse.....	13
2.2.1 Catalyse homogène.....	13
2.2.2 Catalyse hétérogène.....	13
2.2.3 Catalyse enzymatique .....	13

2.3 Description de l'acte catalytique .....	14
2.4 Propriétés de catalyseur .....	14
2.5 Réactions multi- composantes .....	15
2.5.1 Synthèse originale de Biginelli .....	15
2.5.2 Composants de la réaction de Biginelli ou les "Building Blocks" .....	16
2.5.3 Mécanisme de la réaction de Biginelli .....	17
2.5.4 L'importance de la réaction de Biginelli .....	17

## CHAPITRE II : MÉTHODES DE PRÉPARATION

I. Introduction .....	18
II. Préparation des matériaux argileux .....	18
III. Technique de caractérisation .....	19
IV. Mise en œuvre de la réaction de Biginelli .....	20

## CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

I. Caractérisation de la montmorillonite .....	22
1. Composition chimique.....	22
2. Diffraction des rayons X .....	22
3. Surface spécifique par la méthode BET .....	24
II. Réaction de Biginelli .....	25
1. Effet de solvant .....	25
2. Effet de quantité de catalyseur .....	27
3. Réaction sans solvant .....	28
III. Caractérisation du produit organique DHPMs .....	29
IV. Conclusion .....	29
Conclusion générale .....	30

Références bibliographique

Annexes

# Liste des tableaux

## CHAPITRE I

<b>Tableau 1:</b> Composition chimique de quelques bentonites .....	08
---	----

## CHAPITRE III

<b>Tableau 2 :</b> Composition chimique de la montmorillonite de Maghnia .....	22
--	----

<b>Tableau 3 :</b> Surface spécifique de la montmorillonite brute, brute traitée à 300°C et de la montmorillonite traitée à différentes concentrations de l'acide sulfurique à 300°C .....	24
--	----

<b>Tableau 4:</b> Rendement pour différentes concentrations avec l'acétonitrile comme solvant .....	25
---	----

<b>Tableau 5 :</b> Rendement pour différentes concentrations avec le benzène comme solvant ... ..	26
---	----

<b>Tableau 6:</b> Rendement pour différentes concentrations avec l'acide acétique comme solvant.....	26
--	----

<b>Tableau 7:</b> Rendement pour différentes masse du avec l'acide acétique comme solvant ....	27
--	----

<b>Tableau 8 :</b> Rendement de la réaction sans solvant pour différentes masse du catalyseur ....	28
--	----

<b>Tableau 9 :</b> Le Rf et le Tf du produit de la réaction avec différentes catalyseurs .....	29
--	----

# Liste des figures

## CHAPITRE I

<b>Figure 1</b> : Représentation schématique de la couche tétraédrique .....	04
<b>Figure 2</b> : Représentation schématique de la couche octaédrique .....	04
<b>Figure 3</b> : Représentation schématique de la kaolinite .....	05
<b>Figure 4</b> : Représentation schématique de l'illite /mica .....	06
<b>Figure 5</b> : Représentation schématique de chlorite.....	06
<b>Figure 6</b> : Représentation schématique de interstratifié Illite/Smectite.....	07
<b>Figure 7</b> : Représentation schématique de la montmorillonite.....	09
<b>Figure 8</b> : Cinétique de catalyse .....	14
<b>Figure 9</b> : Réaction de Biginelli.....	16

## CHAPITRE II

<b>Figure 10</b> : Montage de la réaction .....	20
---	----

## CHAPITRE III

<b>Figure 11</b> : Spectre des rayons X de la montmorillonite brute et brute traitée à 300°C.....	22
<b>Figure 12</b> : Spectre des rayons X de la montmorillonite traitée à différentes concentration de l'acide Sulfurique.....	23
<b>Figure 13</b> : Spectre des rayons X de la montmorillonite traitée à différentes concentration de l'acide Sulfurique et à 300°C.....	23



# Liste des abréviations

<b>DHPMs</b>	Dihydropyrimidinones.
<b>CEC</b>	Capacité d'Echange Cationique.
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X.
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett et Teller.
<b>Sp</b>	Surface spécifique.
<b>CCM</b>	Chromatographie sur Couche Mince.
<b>T<sub>f</sub></b>	Température de fusion.
<b>R<sub>f</sub></b>	Rapport frontal.

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

### Introduction générale

Plusieurs recherches et travaux scientifiques sont orientés vers le développement de procédés de traitement de faible coût, de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité par l'utilisation des matériaux naturels tels que les argiles qui sont caractérisées par une importante surface spécifique, une excellente propriété d'échanges de cations, La présence de charges électriques sur ces surfaces et Leur abondance dans la nature.

Les domaines d'applications des argiles sont multiples : A l'état brut ; où il est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite,... etc.) et de certaines impuretés ; sa plus importante application, après cuisson au dessus de 1000°C, est la production de céramiques (porcelaine, faïence...etc.). A l'état modifié, l'argile est utilisée dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques, dans l'industrie pharmaceutique (fabrication des médicaments, tels : Smecta et Bedelix), dans l'industrie chimique comme catalyseur.

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels, est un enjeu économique important. Cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation de catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, activité catalytique élevée, facilité de mise en œuvre et coût faible. La catalyse peut être homogène ou hétérogène : la catalyse homogène reste limitée par rapport à la catalyse hétérogène cela s'explique par la séparation difficile du catalyseur des produits de réaction, ce qui constitue un vrai obstacle pour leur récupération et réutilisation.

De nos jours l'un des axes prioritaires en chimie, concerne le développement des méthodes alternatives aux réactions classiques en synthèse organique, dans ce contexte les réactions multicomposants catalysées, en une seule étape "One Pot" présentent une approche avancée pour accéder à diverses molécules organiques ayant un intérêt biologique et thérapeutique important, on peut citer la réaction de Biginelli ainsi que celle de Hantzsch qui sont parmi les réactions multicomposants qui ont fait l'objet de centaines de publications et qui ont été le corps de sujet de ce mémoire.

L'objectif de notre travail s'inscrit dans cet effort général via le développement d'un catalyseur : la montmorillonite qui est l'argile algérienne en provenance de Hammam Bougrara de Maghnia. Elle était modifiée par un traitement acide à différentes

concentrations visant à améliorer ses propriétés de surface en l'occurrence la surface spécifique et la création des sites acides, puis un traitement thermique à 300°C pour augmenter les sites acides. Ce travail fait suite au travail de master soutenu l'année 2018[1] dans lequel s'est intéressé à l'effet du traitement chimique sur la réaction de Biginelli dans le but d'obtenir les DHPMs qui sont des produits intéressants dans le domaine pharmaceutique.

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les argiles (types, structures, compositions, propriétés ainsi leur activation), la catalyse et les réactions multicomposante.
- Le deuxième chapitre comporte le protocole opératoire.
- Le dernier chapitre présente les résultats obtenus et discussion.

On termine notre manuscrit par une conclusion générale.

CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE I  
GÉNÉRALITÉ SUR  
LES ARGILES

## 1.1 Introduction

L'argile est une matière première utilisée depuis l'antiquité par toutes les civilisations. Elle est nécessaire pour la fabrication des objets utilisés dans la vie quotidienne. Le mot argile vient du grec "Argilos" dérivé de "Argos" qui veut dire blanc, ou du latin "Argila"[2].

Les argiles ont une origine géologique secondaire, elles ont été formées par la dégradation des roches volcaniques dues à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques [3].

L'argile, en tant que roche, est formée d'un mélange de silicates, dits minéraux argileux (kaolinite, montmorillonite), constituée par des substances diverses sous formes de particules où le diamètre est inférieur à  $2\mu\text{m}$ , telles que: les carbonates, la silice, l'alumine, les sulfures, l'oxyde et l'hydroxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la matière organique,... [4, 5].

A l'heure actuelle, les argiles sont des minéraux dont les domaines d'applications sont multiples (l'industrie pharmaceutique, la poterie, la céramique industriel..) et qui en fait l'une des « matières premières » couramment utilisée par l'homme due à certaines caractéristiques comme : l'abondance dans la nature, la grande surface spécifique et la capacité d'échange cationique.

## 1.2 Critères de classification des argiles

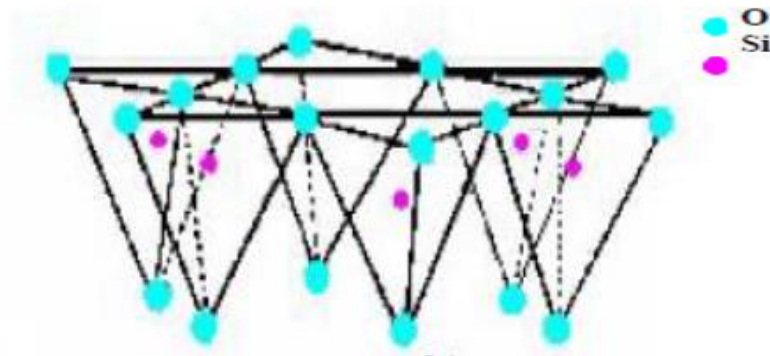
Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants :

- La combinaison de feuillets ;
- Le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre ;
- La charge de la couche ;
- La nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau). [6]

## 1.3 Argiles phylliteuses ou phyllosilicates

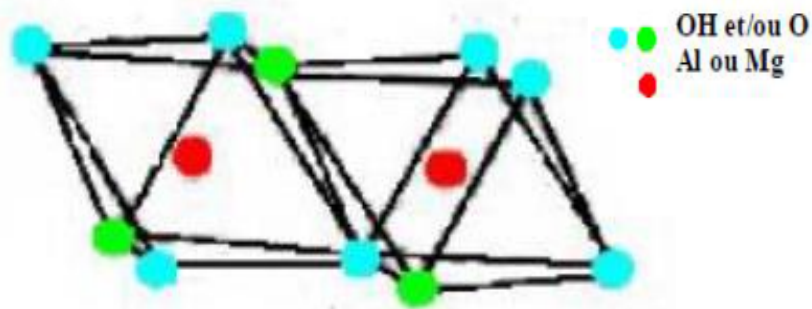
Les minéraux argileux sont des aluminosilicates présentant une structure en feuillets, d'où leur appellation de phyllosilicates. Ces feuillets sont bidimensionnels et constitués de deux types de couches:

- **Couche tétraédrique** dont chaque tétraèdre  $TO_4$  est composée d'un atome central T coordonné à quatre atomes d'oxygène. Chaque groupement  $TO_4$  est lié aux tétraèdres voisins. L'association de six tétraèdres engendre une lacune hexagonale (Figure 1). L'épaisseur de la couche tétraédrique est considérée être environ 3,4 Å [7].



**Figure 1 : Représentation schématique de la couche tétraédrique [3].**

- **Couche octaédrique** dont chaque octaèdre est constitué au centre d'un cation M entouré de six ligands (O, OH) (Figure 2). La couche octaédrique est considérée être moins épaisse que la couche tétraédrique [7].



**Figure 2 : Représentation schématique de la couche octaédrique [3].**

Les cations communs susceptibles d'occuper les centres des tétraèdres sont:  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$ . Les cations octaédriques sont souvent  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ , mais d'autres cations, tels que  $Li^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Ti^{4+}$  sont aussi identifiés[4].



La classification des argiles la plus classique est basée sur le mode d'association des couches structurales. On distingue 4 groupes :

### 1.3.1 Minéraux de type 1:1 (ou T-O)

Ce type des minéraux à une couche d'octaèdres (O) et une couche de tétraèdres (T): T-O. La maille élémentaire se compose de six sites octaédriques. L'équidistance caractéristique de cette classe est voisine de 7 Å. L'espace interfoliaire de cette classe de minéraux argileux est vide, par conséquent leur cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van der Waals et des liaisons hydrogène entravant l'insertion de toute espèce chimique. A ce type correspond le groupe de la kaolinite [4].

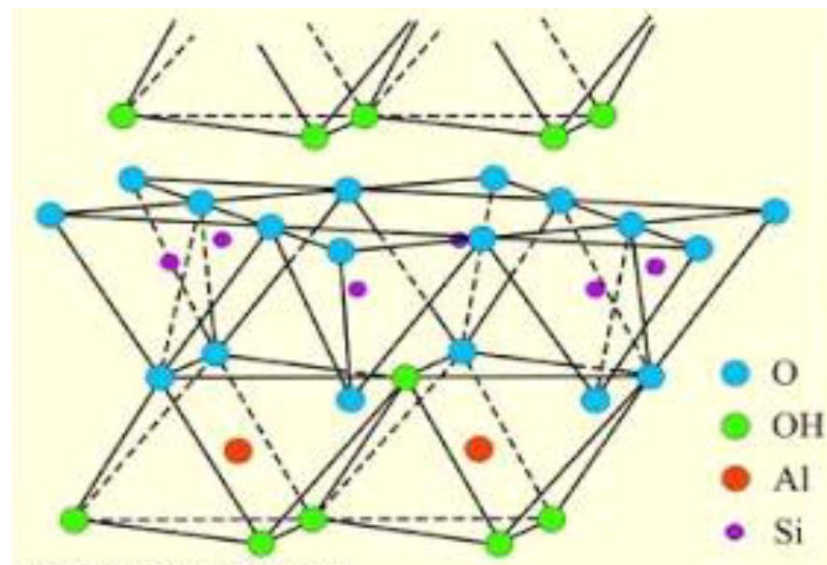


Figure 3 : Représentation schématique de la kaolinite [8].

### 1.3.2 Minéraux de type 2:1 (ou T-O-T)

Ce type des minéraux à une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques: T-O-T. Dans ce cas, la maille élémentaire est formée de six sites octaédriques et huit sites tétraédriques. La distance basale caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'espace interfoliaire [4].

Ce type correspond aux groupes du talc, des smectites (nontronite, montmorillonite..) et celui des micas.

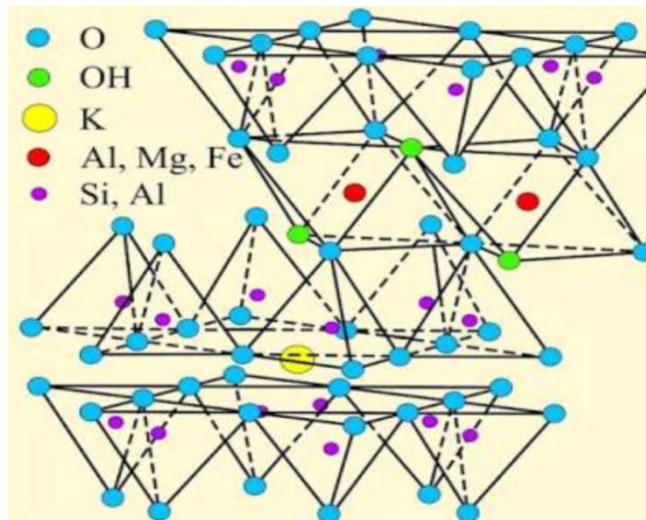


Figure 4 : Représentation schématique de l'illite /mica [9].

### 1.3.3 Minéraux de type 2:1:1(ou T-O-T-O)

Ce type des minéraux à une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques et dont l'espace interfoliaire est occupé par une couche d'octaèdres. Ce groupe de minéraux argileux exhibe une équidistance d'environ 14 Å. Le minéral argileux cristallisant dans cette structure correspond à la famille des chlorites [4].

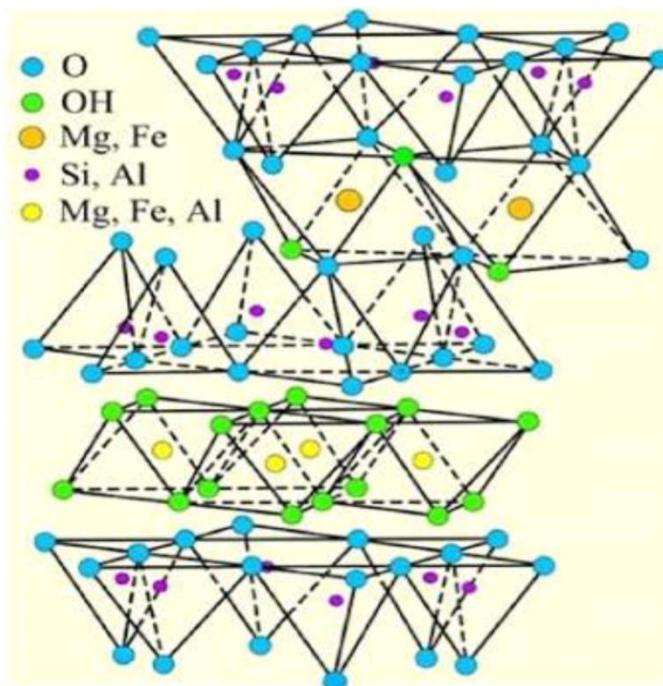


Figure 5 : Représentation schématique de chlorite [8].

### 1.3.4 Minéraux interstratifiés

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

- ✚ Irrégulière : exemple : la sudoite (chlorite- montmorillonite) ;
- ✚ Régulière : exemple : bravaisite (illite- montmorillonite) [10].

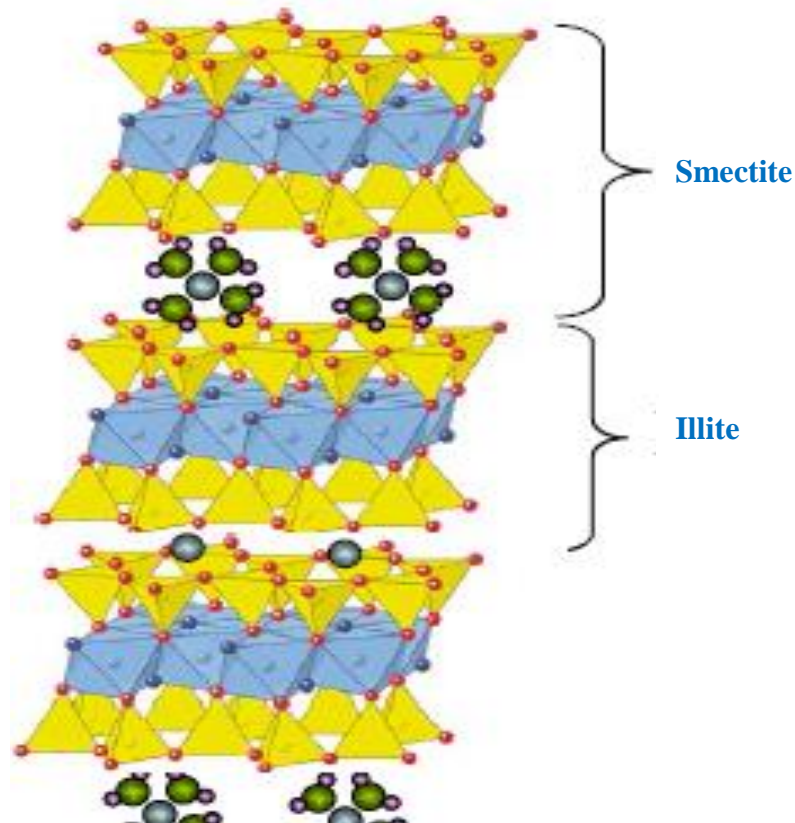


Figure 6 : Représentation schématique de interstratifié Illite/Smectite.

### 1.4 Argiles fibreuses

Les argiles fibreuses appartiennent à deux familles : les sépiolites et les palygorskites. Ces minéraux sont formés par une série de rubans et sont caractérisés par un réseau monodimensionnel [10].

### 1.5 Généralités sur la montmorillonite

Parmi tous les phyllosilicates existants, la montmorillonite est l'argile la plus communément récoltée, elle est généralement vendue verte mais peut-être trouvée sous d'autres coloris : gris, blanc, bleuté. Son nom provient de sa ville d'origine, Montmorillon située dans la Vienne. Elle détient une forte concentration en silice, en minéraux, dont de la potasse, des oxydes de magnésium, de fer, d'aluminium, de la soude,... [11].

La bentonite est le terme commercial de montmorillonite. Cette dernière représente plus de 80% de la totalité du minerai (tableau 1). Le reste ce sont des impuretés tels que : quartz, kaolinite, cristobalite, feldspath...

Proportion(%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeO	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
<b>Echantillons</b>											
Wyoming (USA)	54.55	20.12	2.23	0.21	1.48	0.95	1.99	0.01	2.48	0.31	16.04
Almeria (Espagne)	47.7	21.59	1.35	0.25	-	2.46	2.82	0.07	0.18	0.20	23.72

**Tableau 1: Composition chimique de quelques bentonites [12].**

#### 1.5.1 Structure de la montmorillonite

La structure de la montmorillonite a été définitivement établie à partir des travaux de Hofmant Endel et Wilm Marchal, le feuillet représenté dans la Figure 7 est constitué de deux couches de tétraèdres centrées sur le silicium entre les quelles se trouve une couche octaédrique centrée sur l'aluminium [13].

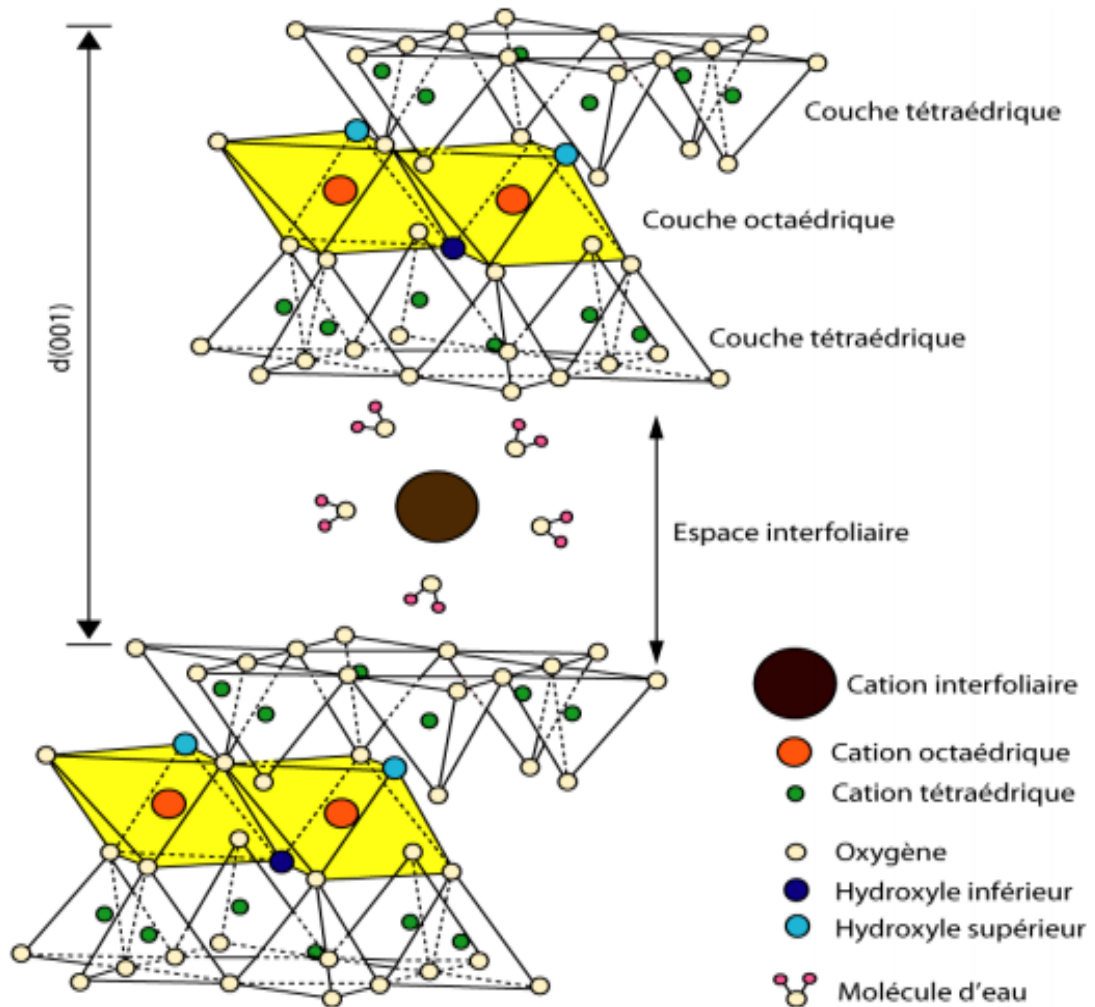
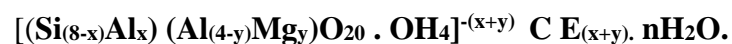


Figure 7 : Représentation schématique de la montmorillonite [4].

### 1.5.2 Formule chimique de la montmorillonite

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire :



- $[(\text{Si}_{(8-x)}\text{Al}_x) (\text{Al}_{(4-y)}\text{Mg}_y)\text{O}_{20} \cdot \text{OH}_4]$ : Macroanion qui compose le feuillet.
- $Y/8$ : Proportion de Si substituée par Al tétraédrique.
- $X/4$ : Proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.
- $\text{CE}(x, y)$ : Cations échangeables dans l'espace interfoliaire [9].

### 1.5.3 Propriétés de la montmorillonite

#### A. Capacité d'échange ionique

La capacité d'échange cationique (CEC) pour un échantillon donné est le nombre de charges positives compensant les charges superficielles, elle est généralement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile [10].

La montmorillonite a la capacité d'adsorber certains cations et de les maintenir dans un état d'échange, cela signifie que ces cations intercalés peuvent être échangés par le traitement d'autres cations dans une solution aqueuse. La CEC d'une argile résulte de la substitution isomorphe des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de  $Mg^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  et de la substitution de  $Si^{4+}$  par  $Al^{3+}$  dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs [9], la montmorillonite a une capacité d'échange qui varie entre 80 et 150 meq/100g [14].

#### B. Gonflement

Le gonflement d'une argile est défini comme l'écartement des feuillets par l'entrée d'eau dans l'espace interfoliaire [13]. Il existe deux types de gonflement :

##### ➤ Gonflement interfoliaire

Dans le cas de la montmorillonite l'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches mono moléculaires ce qui permet l'augmentation de la distance interfoliaire de 9,6 à 20 Å. Le gonflement interfoliaire intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse mais peut présenter une ampleur très importante [12, 14].

##### ➤ Gonflement interparticulaire

Appelé aussi le gonflement osmotique ou le gonflement macroscopique, macroscopique par rapport à l'eau qui prend une échelle macroscopique, il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre les feuillets. Contrairement au gonflement interfoliaire, le gonflement interparticulaire a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles [13].

### C. Surface spécifique

Les montmorillonites ont des surfaces spécifiques très importantes pouvant varier de 600 à 800  $\text{m}^2/\text{g}$  pour la surface totale, la surface externe atteint les valeurs de 80  $\text{m}^2/\text{g}$  [12].

#### 1.6 Activation des argiles

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique.

##### 1.6.1 Activation thermique

L'activation thermique est une exposition de l'argile à la chaleur pouvant atteindre quelques centaines de degrés pour un certain temps.

Le traitement thermique provoque quelques modifications dans la structure de l'argile. Le départ de l'eau d'hydratation (eau interfoliaire) est presque total à 220°C environ tandis que le départ de l'eau constitutionnelle et des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures plus élevées, dans le domaine 220 à 350°C, cette déshydratation libère des sites et accroît la surface spécifique de l'argile, alors que la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée [10].

##### 1.6.2 Activation chimique aux acides

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

Selon la littérature l'activation acide est souvent accompagnée par le départ d'abord des éléments  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ , ensuite suivront les composés  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Les composés du Mg partent plus facilement que ceux de Fe et Al [10].

En fait, l'activation chimique de la montmorillonite est largement étudiée [15]. Au cours du traitement :

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



PARTIE II  
LA CATALYSE  
ET LA RÉACTION DE  
BIGINELLI

## 2.1 Généralité

Étymologiquement, « catalyse » vient du mot grec « katalysis » qui veut dire l'action de dissolution, destruction et de décomposition. Le mot a été inventé par le chimiste suédois Berzelius en 1836 pour qualifier certains faits expérimentaux observés au cours de différentes réactions chimiques découvertes au début du XIX<sup>ème</sup> siècle [16].

La catalyse est l'action par laquelle une petite quantité d'une substance (catalyseur) accélère et oriente la transformation chimique de la matière sans être elle-même transformée. Pour être catalysée, la transformation chimique considérée doit être thermodynamiquement possible  $\Delta G < 0$  [16].

## 2.2 Classification de catalyse

### 2.2.1 Catalyse homogène

Une catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase, généralement liquide ou gazeuse.

### 2.2.2 Catalyse hétérogène

Une catalyse est dite hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases différentes. Généralement, le catalyseur est solide et les réactifs sont à l'état liquide ou gazeux.

#### Avantages de catalyse hétérogène

- Facile à séparer le catalyseur du milieu réactionnel ;
- Thermiquement stable ;
- Solvant non indispensable ;
- Facile à régénérer

### 2.2.3 Catalyse enzymatique

Une catalyse est dite enzymatique si le catalyseur est une enzyme (une protéine élaborée par un être vivant qui contient un site actif). Généralement, une enzyme ne catalyse qu'une seule réaction chimique.

### 2.3 Description de l'acte catalytique

Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins sur la vitesse globale de la transformation, ces étapes sont les suivantes :

- ✚ (1) et (2) diffusion externe et interne des réactifs sur le catalyseur ;
- ✚ (3) adsorption des réactifs sur le catalyseur ;
- ✚ (4) interactions en surfaces des réactifs adsorbés ;
- ✚ (5) désorption des produits de la surface de catalyseur ;
- ✚ (6) et (7) diffusion interne et externe des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

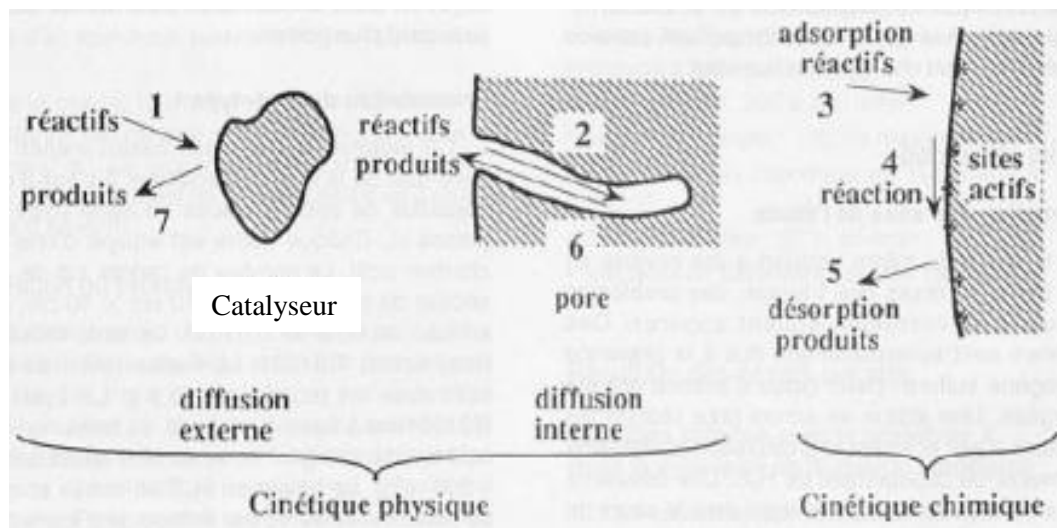


Figure 8: Cinétique de catalyse.

### 2.4 Propriétés de catalyseur

Les propriétés fondamentales d'un catalyseur pour faire un bon choix pour une réaction spécifique sont [17] :

➤ **L'activité :** une grande activité c-à-d l'obtention d'une vitesse de réaction élevée, se traduira soit par une productivité élevée, un réacteur de faible volume et la mise en œuvre d'une faible quantité de catalyseur, soit par un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères et en particulier à une température relativement basse permettant

d'opérer avec une bonne stabilité dans un domaine thermodynamiquement éventuellement plus favorable.

➤ **La sélectivité** : une bonne sélectivité permet d'obtenir des bons rendements du produit désiré en réprimant les réactions parasites, concurrentes et consécutives

➤ **La stabilité** : une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement au cours du temps dans les conditions de mise en œuvre et de régénération.

## 2.5 Réactions multi- composantes

Les réactions multi- composantes (notées MCRs, "*MultiComponent Reactions*") sont devenues des réactions clés de la recherche industrielle. L'intérêt des MCRs est la synthèse des molécules complexes à partir de réactifs commerciaux simples en un minimum de phases expérimentales. Elles permettent l'obtention monotopique (*one-pot*) de molécules cibles à partir de 3 composés ou plus, certains allant jusqu'à mettre 7 à 8 réactifs. Elles intéressent tout particulièrement l'industrie pharmaceutique pour la création de chimiothèques, ce qui explique le fort développement qu'elles ont connu ces dernières années [18].

### 2.5.1 Synthèse originale de Biginelli

En 1893, le chimiste Italien Pietro Biginelli (de l'université de Florence) a rapporté pour la première fois, la réaction de cyclocondensation (catalysée par les acides) de l'acétoacétate d'éthyle(2), le benzaldéhyde(1), et l'urée(3). La réaction a été simplement achevée en chauffant un mélange de ces trois composants dissolus dans l'éthanol avec une quantité catalytique de HCl à la température de reflux. Le produit de cette nouvelle synthèse à trois composants et en une seule étape qui se précipite en refroidissant le mélange a été identifié comme la 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one(4). Cette réaction est connue sous le nom de la "réaction de Biginelli", "condensation de Biginelli" ou "la synthèse des dihydropyrimidines de Biginelli" (figure 9) [19].

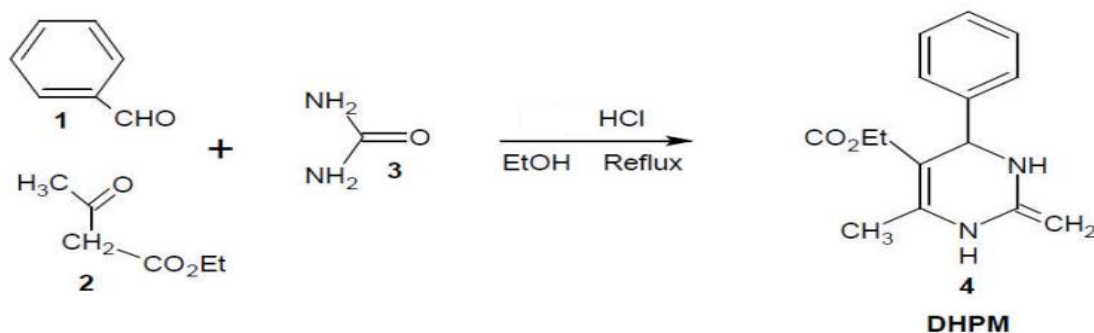


Figure 9 : Réaction de Biginelli [20].

Après cette réaction, plusieurs protocoles ont été mis au point pour améliorer les conditions et les rendements. Le développement des méthodes de synthèse catalytiques efficaces et rapides est devenu une nécessité pour la synthèse de ces composés multifonctionnalisés, qui présente un axe de recherche innovant pour les chimistes.

L'emploi des catalyseurs dans la condensation de Biginelli a pris un rythme accéléré, nous citons quelques catalyseurs utilisés :

- ✚ Les acides de Lewis tels que  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$  ;
- ✚ Les triflates tels que  $\text{In}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{OTf})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OTf})_2$  ;
- ✚ Les acides protoniques tels que  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , acide acétique ou ces dérivés tels que l'acide chloroacétique, l'acide trichloroacétique, l'acide bromoacétique ...etc [18].

### 2.5.2 Composants de la réaction de Biginelli ou les "Building Blocks"

Parmi les trois blocs qui construisent la réaction de Biginelli c'est l'aldéhyde qui peut être varié sur une grande échelle. En général, la réaction marche bien avec les aldéhydes aromatiques. Ceux-ci peuvent être substitués en positions ortho, méta ou para avec des groupements donneurs ou électro-attracteurs. Des bons rendements sont souvent obtenus avec les aldéhydes comportant des substituants électro-attracteurs en positions méta ou para.

Les aldéhydes aliphatiques donnent typiquement des rendements modérés dans la réaction de Biginelli sauf si des conditions réactionnelles spéciales sont adoptées, comme la catalyse par les acides de Lewis ou des méthodes sans solvant.

L'urée est le composé de la réaction de Biginelli qui met les plus restrictions à cette réaction en terme de diversité structurales permise. Donc, la plupart des exemples publiés impliquent l'urée elle-même. Cependant, les alkyles des urées monosubstituées réagissent

généralement bien pour donner des bons rendements des DHPMs N1-substituées. La thio-urée et les thio-urées substituées suivent les mêmes règles générales comme celles des urées, mais avec des temps de réaction prolongées pour atteindre des conversions complètes.

Traditionnellement, les acétoacétates d'alkyles simples sont employés, mais d'autres types peuvent aussi être utilisés avec succès. Par exemple 4-chloroacétoacétate de méthyle, les 6-chlorométhyl DHPMs correspondants ont été obtenus et peuvent servir pour d'autres transformations synthétiques. Par analogie, Les esters benzoylacétiques ont été utilisés mais donnent les produits désirés avec de rendements moyens après un total de condensations assez lentes [19].

### 2.5.3 Mécanisme de la réaction de Biginelli

Jusqu' à ce jour le mécanisme de la réaction de Biginelli reste un sujet controversé, car la réaction pourrait évoluer selon quatre produits déterminants [21].

- Le N-N'-benzylidene-bisurée formé par la réaction bimoléculaire de l'urée et le benzaldéhyde [22].
- L'ion carbenium formé par la réaction de l'acétoacétate d'éthyle et le Benzaldéhyde [23].
- L'ion N-acyliminium formé par la réaction bimoléculaire de l'urée et le benzaldéhyde [24].
- L'ureidocrotonate formé par la réaction bimoléculaire de l'acétoacétate d'éthyle et l'urée [25].

### 2.5.4 L'importance de la réaction de Biginelli

Les réactions "*one-pot*" permettent de construire, d'une manière rapide, des molécules complexes cycliques très diversifiées et qui ont des intérêts et des potentiels très intéressants, dans les domaines de la pharmacie et dans la médecine.

Les 3,4-dihydropyridiminones issues de la réaction de condensation de Biginelli ont prouvé des utilités thérapeutiques énormes parmi un large spectre de familles des produits. En effet, on a souvent rencontré ce noyau dans plusieurs structures exhibant d'importantes propriétés pharmacologiques (antiviral, antibactérien, anti-inflammatoire) [18].

CHAPITRE II  
MÉTHODES DE  
PRÉPARATION

## I. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu, les différents modes opératoires suivis pour la préparation et la modification du matériau argileux utilisé dans le présent travail et ensuite nous allons décrire les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux: la diffraction des rayons X (DRX), la détermination de la surface spécifique BET, et la caractérisation des produits des réactions par la détermination du point de fusion et par la chromatographie sur couche mince.

## II. Préparation des matériaux argileux

L'argile utilisée dans cette étude est une montmorillonite algérienne provenant du gisement de Hammam Boughrara à Maghnia, fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et Matériaux non Ferreux).

### II.1 Activation chimique

L'activation chimique est réalisée par traitement à l'acide sulfurique, le protocole d'activation est comme suit :

- 20 g d'argile est mise dans 250 ml d'acide sulfurique dont les valeurs des concentrations sont : 1 mol/L, 2 mol/L, 3 mol/L, à 60°C et sous agitation pendant 24 h ;
- Filtration de mélange argile/acide ;
- Répétition du procédé 4 fois ;
- Lavage de la phase solide avec l'eau distillé pour éliminer l'excès d'acide sulfurique ;
- Séchage à l'étuve à 100°C pendant 48h ;
- Broyage.

### II.2 Activation physique

L'activation thermique suit l'activation chimique par la mise au four à 300°C pendant 3h.



### III. Techniques de caractérisation

**DRX** : La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques. Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière, la loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction :

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

Avec

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda=1,54056$ ).

$\theta$  : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants.

$d$  : la distance réticulaire entre les plans diffractants.

A partir de cette relation on peut calculer les distances interfoliaires  $d_{001}$ . Les spectres de DRX sont réalisés à l'université Sabanci en Turquie avec  $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ .

**BET**: La surface spécifique des montmorillonites est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition ( $-195^\circ\text{C}$ ). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. La BET est réalisée en Turquie.

**CCM** : La chromatographie sur couche mince se base sur le phénomène d'adsorption par dépôt d'un mélange liquide sur un support solide finement divisé (phase stationnaire). De sorte que les constituants du mélange sont entraînés via un solvant (phase mobile) par capillarité le long du support. Cette technique analytique est rapide et peu coûteuse. Dans notre étude, la CCM a été utilisée pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre la fin d'une réaction. La révélation des tâches se fait à l'aide d'une lampe UV à 254 nm. Chaque composé est défini par son  $R_f$ , qui correspond à sa migration relative par rapport au

solvant. Il permet donc de s'assurer de la nature d'un composé en le comparant avec un produit de référence :

$$R_f = \frac{\text{distance parcourue par le composé}}{\text{distance parcourue par le front du solvant}}$$

**Température de fusion ( $T_f$ )** : est une grandeur caractéristique d'un corps pur. En effet, la comparaison de la  $T_f$  d'un produit synthèse avec les données de la littérature permet d'avancer l'hypothèse de la pureté d'un produit. Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un banc KÖFLER.

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

La réaction de Biginelli est réalisée dans un bicole de 100 ml à reflux (le montage est présenté sur la figure 10).

Dans le bicole, on mélange le benzaldéhyde (5mmol) (Annexe 1), l'acétoacétate d'éthyle (9,5 mmol), l'urée (6.25 mmol) et une quantité de catalyseur "l'argile activée", avec un volume de 5 ml de solvant. Le mélange réactionnel est chauffé à 80 °C sous agitation.

L'avancement de la réaction est contrôlé par la CCM à chaque 30 minutes.



Figure 10 : Montage de la réaction

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 de produit dans le méthanol).
- Le filtrat est recueilli après une simple filtration.
- Le méthanol est éliminé au rota-vapeur à 75 °C.
- Afin d'obtenir un produit analytiquement pur, le produit est recristallisé dans l'éthanol froid dans un bain d'eau glacée.
- Après la filtration, le produit est séché plusieurs heures puis pesé, le rendement est calculé selon la méthode présentée dans l'annexe 2.
- Le produit obtenu est identifié par détermination du point de fusion avec banc KOFLER.

CHAPITRE III  
RÉSULTATS  
ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons; les résultats de la caractérisation de l'argile traitée chimiquement à différentes concentrations d'acide suivi du traitement thermique à 300°C par DRX et BET, les rendements de la réactions réalisées en présence de plusieurs solvants et sans solvant, les températures des points de fusion  $T_f$  sont aussi présentées ainsi que les valeurs de  $R_f$ .

## I. Caractérisation de la montmorillonite

### 1. Composition chimique

La composition chimique de la montmorillonite de Maghnia est présentée dans le tableau suivant :

Proportion(%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Σ%
Maghnia (Algérie)	51.52	19.03	1.98	0.16	3.08	1.17	0.36	23.20	99.86

Tableau 2 : Composition chimique de la montmorillonite de Maghnia [12].

### 2. Diffraction des rayons X

Les figures 11, 12 et 13 représentent les spectres de DRX correspondant à la montmorillonite sodique et à la montmorillonite activée à différentes concentrations d'acide sulfurique et traitée à 300°C.

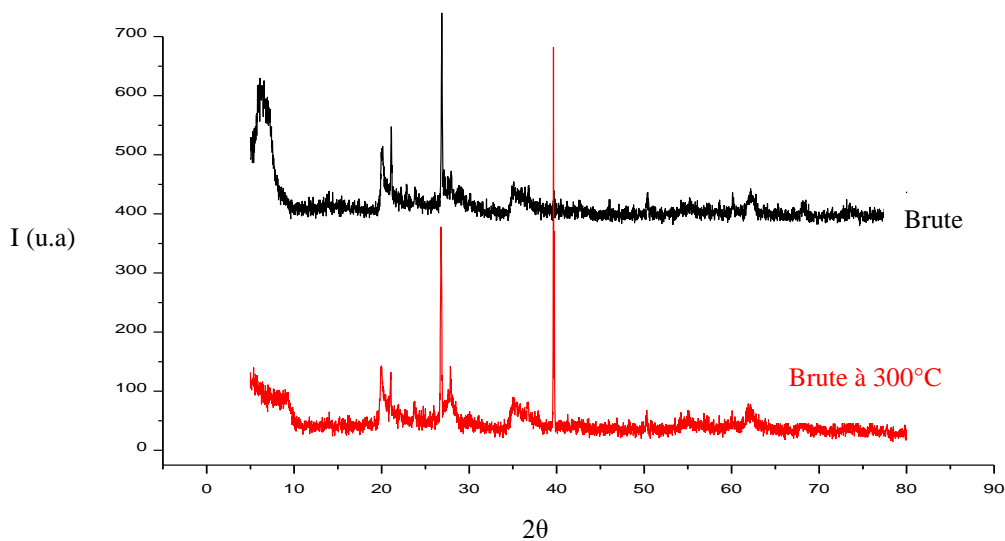
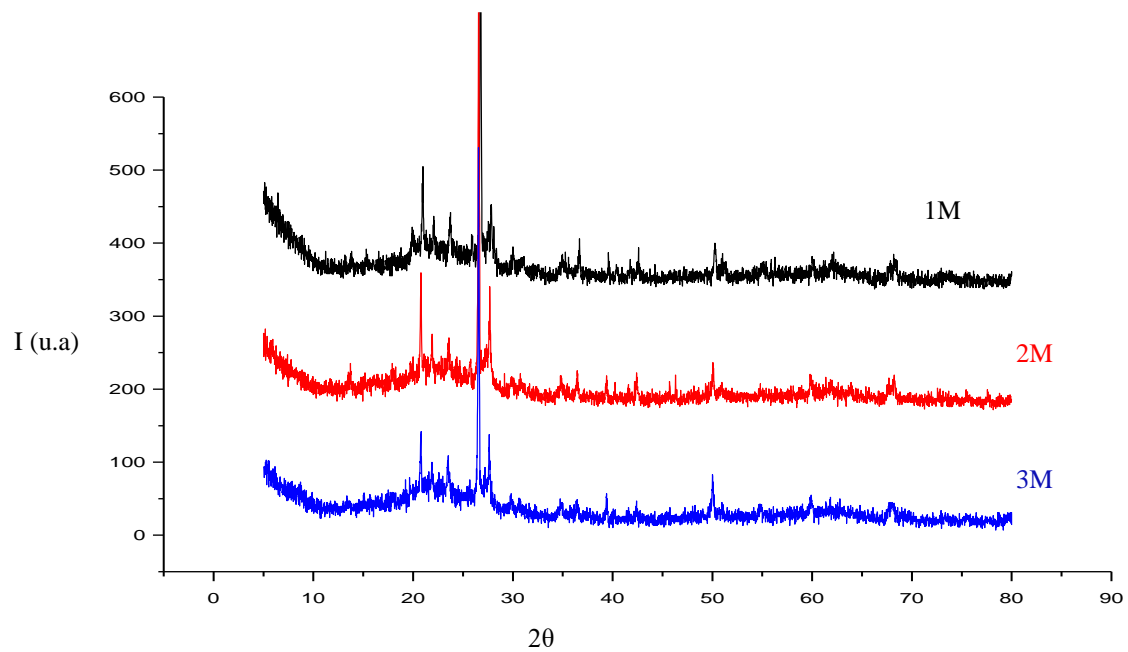
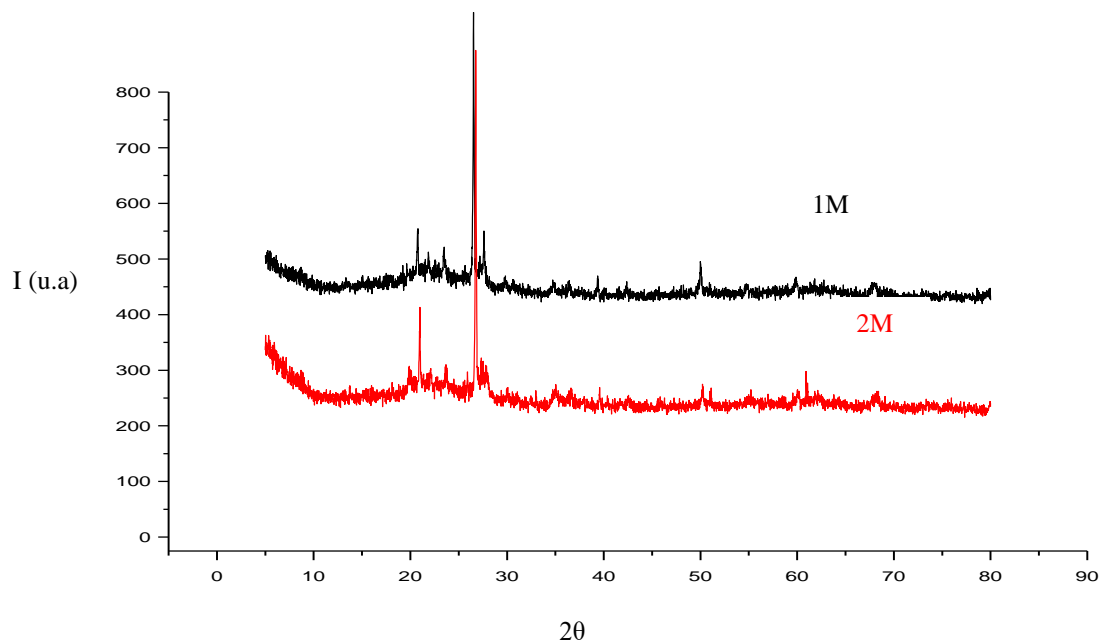


Figure 11 : Spectre des rayons X de la montmorillonite brute et brute traitée à 300°C.



**Figure 12 : Spectre des rayons X de la montmorillonite traitée à différentes concentration de l'acide Sulfurique.**



**Figure 13 : Spectre des rayons X de la montmorillonite traitée à différentes concentration de l'acide Sulfurique et à  $300^\circ\text{C}$ .**

Les raies caractéristiques de la montmorillonite sodique se situent à ( $2\theta = 6.42 ; 20 ; 26$  et  $35^\circ$ ), avec l'existence de certaines impuretés comme le quartz à ( $2\theta = 21$  et  $26^\circ$ ) et le feldspath à  $2\theta = 23.4^\circ$ . La raie principale de la montmorillonite sodique est à  $2\theta = 6,42^\circ$ . Cette raie correspond à la distance interfoliaire  $d_{001} = 13.75 \text{ \AA}$ .

Les résultats de la DRX montrent que l'activation avec l'acide et le traitement thermique ont causé des changements dans la structure des échantillons étudiés, l'activation a affecté principalement la disparition de certaines impuretés et la diminution de l'intensité des raies caractérisant la montmorillonite.

En outre, on remarque que la raie principale  $d_{001}$  a disparu par les différents traitements subis par l'argile ainsi que les raies à  $20^\circ$ , et  $35^\circ$  ce qui montre que l'argile a perdu sa structure par la disparition de l'espace interfoliaire et l'affectation des sites octaédrique et tétraédrique.

### 3. Surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique des argiles est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote à  $-77 \text{ K}$ .

Le tableau 3 représente les valeurs de la surface spécifique de la montmorillonite sodique et la montmorillonite activée chimiquement (à différentes concentrations) et physiquement.

On remarque sur le tableau que la surface spécifique passe de la valeur de  $87 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $12 \text{ m}^2/\text{g}$  pour la brute activée thermiquement. Cette surface atteint un maximum pour une concentration de l'acide égale à  $1\text{M}$  et ensuite elle diminue pour une concentration de  $2\text{M}$  et  $3\text{M}$ . Ces résultats montrent qu'il y a une création des cavités au niveau des feuillets à la concentration de  $1\text{M}$  ce qui a fait augmenter la surface spécifique, mais pour les autres concentrations l'attaque acide conduit à une destruction au niveau de la structure.

Echantillon	Brute	Brute à $300^\circ\text{C}$	1M	2M	3M
Sp ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	87	12	271	243	185

**Tableau 3 : Surface spécifique de la montmorillonite brute et traitée**

## II. Réaction de Biginelli

Cette réaction est réalisée, en présence de la montmorillonite traitée chimiquement et physiquement, des paramètres tel que l'effet du solvant et la quantité du catalyseur a été étudié, la réaction a été aussi étudiée sans la présence du solvant afin d'obtenir les DHPMs.

### 1. Effet de solvant

Nous avons choisi 5 solvants : l'acide acétique, l'acide chloroacétique, l'acétonitrile, le benzène, et le toluène.

#### En présence de l'acétonitrile

Catalyseur	1M	2M	3M	Sans catalyseur
Temps	15h	15h	15h	22h 30min
Rendement %	18.44	12.29	23.05	9.68

**Tableau 4: Rendement avec différentes concentrations avec l'acétonitrile comme solvant.**

Le rendement varie de 12.29% à 23.05% en fonction de la concentration de traitement de la montmorillonite par l'acide sulfurique et le traitement thermique à 300°C. Ceci confirme que l'acidité de l'argile est le paramètre qui influe sur le rendement de la réaction et non pas la surface spécifique.

La réaction en présence de ce solvant s'est améliorée en temps et en rendement, mais ces rendements restent quand même faibles.



**✚ En présence de benzène**

Catalyseur	1M	2M	3M	Sans catalyseur
Temps	15h	15h	15h	22h 30min
Rendement %	17.67	29.19	53.05	10.73

**Tableau 5 : Rendements avec le benzène comme solvant.**

On remarque que la réaction d'un point de vue rendement est meilleure pour la montmorillonite 3M, ce solvant reste meilleur que l'acétonitrile.

**✚ En présence de l'acide acétique**

Catalyseur	1M	2M	3M	Sans catalyseur
Temps	8h 30min	6h 30min	7h	10h
Rendement %	55.32	63	80.36	43.02

**Tableau 6: Rendement pour différentes concentrations avec l'acide acétique comme un solvant.**

En présence de ce solvant, Le rendement et le temps des réactions sont améliorés, l'acide acétique a joué un double rôle de solvant et de catalyseur.

La réaction catalysée par la montmorillonite brute et; brute traitée thermiquement à 300°C donne un produit qui n'est pas le DHPMs car a son point de fusion est supérieur à 230°C.

### ✚ Acide chloroacétique et toluène

Dans le but d'augmenter le rendement de la réaction de Biginelli nous avons testé comme solvant : l'acide chloroacétique et toluène, mais malheureusement elle ne donne aucun résultat. Ceci peut être expliqué par une compétition entre l'adsorption des réactifs et l'adsorption de solvant sur la surface de l'argile.

#### 2. Effet de quantité de catalyseur

Dans ce cas nous avons augmenté la quantité du catalyseur de 0.1g à 0.3g avec l'acide acétique.

Catalyseur		1M	2M	3M
0.1 g	Temps	8h 30min	6h 30min	7h
	Rendement %	55.32	63	80.36
0.3 g	Temps	5h	5h	5h
	Rendement %	70.99	66.84	89.89

**Tableau 7: Rendement pour différentes masse du avec l'acide acétique comme solvant.**

A partir de tableau précédent, nous avons remarqué que les valeurs du rendement de la réaction s'améliorent quand la masse du catalyseur augmente. Cette amélioration dans les valeurs peut être expliquée par le fait que l'augmentation de la masse du catalyseur conduit à l'augmentation de nombre des sites catalytiques donc le catalyseur qui sera plus efficace et par conséquent le rendement augmente et la durée de la réaction diminue : la quantité du catalyseur influe sur la cinétique de réaction.

### 3. Réaction sans solvant

Dans le but de préserver l'environnement des déchets organiques, les chimistes cherchent à minimiser et à éviter l'utilisation des solvants, pour cela les réactions sans solvants sont favorisées. Pour cette raison, la réaction de Biginelli est examinée sans solvant avec différentes masses du catalyseur. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 8.

#### ✚ Pour 0.1g et 0.2g de catalyseur

Catalyseur		1M	2M	3M	Sans catalyseur
0.1 g	Temps	8h	8h	8h	8h
	Rendement %	64.1	61.46	69	20.74
0.2 g	Temps	6h	6h	6h	8h
	Rendement %	23	15.36	29.6	20.74

**Tableau 8 : Rendement de la réaction sans solvant pour différentes masse du catalyseur.**

#### ✚ Pour 0.3 g de catalyseur

Dans le but d'augmenter le rendement de la réaction de Biginelli nous l'avons testé 0.3g de catalyseur dans la réaction sans solvant mais malheureusement elle ne donne aucun résultat.

La réaction devient sec quand on augmente la quantité de catalyseur ceci cause une mal homogénéisation et donne des faibles rendements.

### III. Caractérisation du produit organique DHPMs

Afin de confirmer que notre produit est le même produit de la réaction de Biginelli (DHPMS), nous avons déterminé leur point de fusion et calculé le  $R_f$ .

Catalyseur	$R_f$	$T_f$
Argile 1M	0.85	205
Argile 2M	0.82	206
Argile 3M	0.81	207

**Tableau 9 : Le  $R_f$  et le  $T_f$  du produit de la réaction avec différents catalyseurs.**

Les résultats obtenus s'accordent bien avec tous les travaux portant sur le point de fusion et le  $R_f$  du DHPMs ( $T_f$  [202-206] [20], et  $R_f = 0.8$  avec l'éluant d'un rapport de 4/1 de cyclohexane et l'acétate d'éthyle) ce qui justifie que notre produit est le même produit de Biginelli dans toutes les réactions réalisées sauf pour la montmorillonite brute et; brute traitée thermiquement à 300°C avec l'acide acétique.

### IV. Conclusion

Afin d'effectuer la condensation de Biginelli à des séries de réaction employant la montmorillonite comme catalyseur ce travail montre que :

- ✓ La nature du solvant joue un rôle important dans la réaction de Biginelli ; l'utilisation de l'acide acétique comme solvant donne des bons rendements.
- ✓ L'argile 3M donne, dans toutes les réactions réalisées des rendements plus élevés par rapport à l'argile 1M et l'argile 2M.
- ✓ La réaction sans solvant donne des bons rendements elle concurrence la réaction avec solvant (l'acétonitrile et le benzène). Le rendement diminue avec l'augmentation de la masse du catalyseur.
- ✓ Le temps optimal de la réaction est celui montré dans les tableaux ; lorsque la prolongation rien ne change.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

### Conclusion générale

De nos jours, l'un des axes prioritaires en chimie concerne le développement des méthodes alternatives aux réactions classiques en synthèse organique. Dans ce contexte les réactions multicomposants catalysées, en une seule étape "*One Pot*" présentent une approche avancée pour accéder à diverses molécules organiques ayant un intérêt biologique et thérapeutique important, peut citer la réaction de Biginelli qui est parmi les réactions multicomposants qui ont fait l'objet de centaines de publications et qui a été le corps de sujet de ce mémoire.

Le travail présenté dans ce manuscrit regroupe deux parties distinctes :

Dans la première partie de ce mémoire nous avons mis au point une étude bibliographique qui présente une généralité sur les argiles et la catalyse de la réaction multicomposants de Biginelli qui la cyclocondensation d'un aldéhyde Aromatique, l'acétoacétate d'éthyle et l'urée catalysée par la montmorillonite : Une argile algérienne traitée chimiquement et thermiquement.

La deuxième partie a été consacrée aux résultats et discussion qui ont été obtenues lors la manipulation.

L'étude de la réaction à trois composants de Biginelli en présence de la montmorillonite comme catalyseur a permis d'obtenir le produit DHPMs. Le but du travail est consacré d'une part à l'étude de l'effet du catalyseur et l'optimisation des conditions opératoires et d'autre part au rendement en produit DHPMs.

Les principaux résultats obtenus révèlent que :

L'acide acétique donne le meilleur rendement (89.89 % pendant 5h pour 3M et une quantité de catalyseur égale à 0.3g) parmi les solvants testés. L'argile 3M donne, dans toutes les réactions réalisées des rendements plus élevés par rapport à l'argile 1M et l'argile 2M.

La réaction sans solvant a donné aussi des résultats intéressants mais malheureusement avec l'augmentation de la quantité de catalyseur mal homogénéisation et donne des faibles rendements.

Le point de fusion et le rapport frontal de DHPMS préparées ont en bon accord avec les données bibliographique.

L'ensemble des résultats sont encouragement et très prometteurs et les perspectives sont nombreux parmi elles la variation des rapports stoechiométriques des réactifs.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

## Références bibliographiques

- [1] : A. Boulanacer, et L. Bouchenka. *Etude de l'effet de l'acidification de la montmorillonite sur la réaction de Biginelli*. Mémoire de master. Université Mohammed Seddik Ben Yahia, Jijel, 2018.
- [2] : N. EL Yakoubi. *Potentialités d'utilisation des argiles marocaines : cas des gisements de Jbel Kharrou et de Benhmed*. Thèse de doctorat. Facultés des sciences Rabat, Maroc, 2006.
- [3] : H. Boussak. *Effet de la température sur les performances des céramiques contenant la bentonite de Maghnia*. Thèse de doctorat. Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2015.
- [4] : L. Bouna. *Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO<sub>2</sub>. En vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux*. Thèse de doctorat. L'institut national polytechnique de Toulouse, 2012.
- [5] : S. Kouloughli. *Etude expérimentale des mélanges sable bentonite*. Thèse de doctorat. Université Mentouri Constantine, 2007.
- [6] : L. Mrah. *Synthèses et caractérisations de poly (oxyde de propylène) et polystyrène /montmorillonite nanocomposites*. Thèse de doctorat. Université d'Oran Es-Senia, Oran, 2016.
- [7] : M.F. Brigatti, et al. *Chapter 2: Structures and mineralogy of clay minerals, in Handbook of Clay Science*. Ed Elsevier, 2006, 19- 86.
- [8] : A. El Hachmi. *Argile et minéraux argileux : propriétés physico-chimiques et propriétés colloïdes*. Mémoire de Master. Université Abdelmalek Essaadi, Maroc , 2013.
- [9] : Y. Ziani, et H. Akou. *Influence du pH sur la modification de la bentonite de Maghnia et application pour l'élimination du colorant jaune viocryl*. Mémoire de master. Université A. Mira, Bejaia, 2015.
- [10] : Z. Mahi. *Récupération de métaux lourds par l'argile de Maghnia modifiée : cas du cuivre et du plomb*. Mémoire de magister. Université d'Oran, Oran, 2006.
- [11] : F. Hernot. *L'argile, son utilisation a l'officine*. Thèse de doctorat. Université d'Angers, 2016.



- [12] : Z. Moussaoui. *Intercalation de dendrimères à travers la bentonite sodique*. Mémoire de master. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2012.
- [13]: G. Derafa. *Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : application à l'adsorption des colorants cationiques*. Mémoire de Magister. Université Ferhat Abbas, Sétif, 2014.
- [14] : M. Boutarfa. *Caractérisation physique et rhéologique de la bentonite de Maghnia*. Mémoire de Magister. Université Mohamed Boudiaf, Oran, 2012.
- [15] : F. Gomri. *Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols*. Mémoire de Magister. Université Ferhat Abbas, Sétif, 2010.
- [16] : Lynch, John. *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*. Editions Technip, 2001.
- [17] : C. Marcilly. *Catalyse acido basique (application au raffinage et à la pétrochimie)*. Publication de l'institut français du pétrole, 2003.
- [18] :A. Benazzouz. *Synthèse de nouvelles séries hétérocycliques d'intérêts thérapeutique, valorisation en UV-visible et fluorescence*. Thèse de doctorat. Université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2016.
- [19] : R. Boulcina. *Développement de nouveaux catalyseurs pour les réactions de Hantzsch et de Biginelli et préparation des époxy-esters et époxy-cétones quinoléiques*. Thèse de doctorat. Université Mentouri, Constantine, 2009.
- [20] : Y. Saker, et A. Adjout. *Synthèse de 3,4 Dihydropyrimidinone via la réaction de Biginelli en présence du catalyseur  $Zn(NO_3)_2$* . Mémoire de master. Université de Bejaia, 2014.
- [21] : A. Meddour, et F. Bali. *Développement de nouveaux catalyseurs à base de cuivre pour la réaction de Biginelli dans un milieu exempt de solvant*. Université de A. Mira, Bejaia, 2015.
- [22]: K. Folker, T.B. Johnson, J.Am.chem.Soc.55, (1933), 3784.
- [23]: N.V. Khromov-Borisov, A.M. Savchenko, Zhurnal Obshechi Khimii. 22,(1952), 1680.
- [24]: C.O. Kappe, J.Org.chem.62, (1997), 7201.
- [25]: I. Capanec, M.Litvic, M.Filipan-Litvic, I. Grungold, Tetrahedron.63,(2007),1822.

# ANNEXES

# Annexe 1

## 🚦 Calcul des quantités utilisées

➤ **Benzaldéhyde** : PM = 106.12 g/mol, d = 1.05 g/ml = 1050 g/l, % = 98%.

1mol  $\longrightarrow$  106.12 g  
1mmol  $\longrightarrow$  0.10612 g  
5mmol  $\longrightarrow$  0.5306 g

1050 g  $\longrightarrow$  1000 ml  
0.5306 g  $\longrightarrow$  X (5 mmol)

$$X_{(5 \text{ mmol})} = 0.505 \text{ ml}$$

➤ **Acétoacétate d'éthyle** : PM = 130.14 g/mol, d = 1.029 g/ml = 1029g/l

1 mol  $\longrightarrow$  130.14 g  
1mmol  $\longrightarrow$  0.13014 g  
9.5mmol  $\longrightarrow$  1.236 g

1029 g  $\longrightarrow$  1000 ml  
1.236 g  $\longrightarrow$  X (9.5 mmol)

$$X_{(9.5 \text{ mmol})} = 1.20 \text{ ml}$$

➤ **L'urée** : PM = 60.06 g/mol

1mol  $\longrightarrow$  60.06 g  
1mmol  $\longrightarrow$  0.06006 g  
6,025mmol  $\longrightarrow$  X (6.25 mmol)

$$X_{(6.25 \text{ mmol})} = 0.37 \text{ g}$$

## Annexe 2

### Calcul du rendement

$$m_{\text{papier filtre}} = 0.97 \text{ g}$$

$$m_{\text{produit}} = m_{\text{totale}} - m_{\text{papier filtre}} = 1.89 - 0.97 = 0.92 \text{ g} = 920 \text{ mg}$$

$$n_{\text{produit}} = \frac{m_{\text{produit}}}{M_{\text{produit}}} = \frac{920}{260.3} = 3.534 \text{ mmol}$$

$$\text{Rendement} = \frac{n_{\text{produit}}}{n_{\text{benzaldéhyde}}} * 100 = \frac{3.534}{5} * 100 = 70.68\%$$

## Annexe 3

La chromatographie sur couche mince (CCM) a été effectuée sur des plaques en aluminium recouvertes de gel de silice. La plaque CCM est placée dans une cuve contenant l'éluant. Dans notre étude il s'agit de cyclohexane et l'acétate d'éthyle avec un rapport de 4/1.

Chaque composé est défini par son rapport frontal, qui correspond à sa migration relative par rapport au solvant. Il permet donc de s'assurer de la nature d'un composé en le comparant avec un produit de référence. Une même espèce migre à des hauteurs identiques dans des conditions identiques. Pour le benzaldéhyde :  $R_f = 0,8$

