



République Algérienne Démocratique Et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de
La recherche scientifique



Université Mohammed Seddik Ben Yahia-Jijel

Faculté des sciences et de la technologie

Département de Génie des procédés

MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de master

Option : Génie des procédés des matériaux

Thème

La catalyse en synthèse organique :
valorisation d'une montmorillonite échangée
dans la condensation aldolique

Présenté par :

M^{elle} Bibi Ilham

M^{elle} Mérique Asma

Encadré par :

D^r F. Belferdi

Co encadreur: P^r F. Bouremmad

Promotion « COVID-19 »

REMERCIEMENT

Avant tout, nous remercions Dieu de nous avoir rendu vivants à ce jour et qui nous a donné force et patience pour achever notre étude ; elhamdoulillah.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Jijel; sous la direction du docteur **BELFERDI Fatiha** en collaboration avec le professeur **BOUREMMAD Farida**.

Nous remercions particulièrement nos parents qui nous ont toujours encouragé et accompagné dans ce travail ; leur soutien a grandement contribué à l'aboutissement de cette mémoire ; merci d'être là.

Nous tenons à remercier et à exprimer toute nos gratitude au Dr Belferdi. F et Pr Bourmmad. F qui nous ont toujours ouvert leurs portes pour un conseil ou une information, et avoir accepté la direction de ce travail.

Nos remerciements les plus sincères pour tous nos enseignants durant les 5 années pour leurs enseignements, leurs conseils et leurs disponibilités qui nous ont tellement aidés.

Nous tenons à remercier Pr RIDA. K et Dr CHABOU. N qui ont accepté d'examiner ce modeste travail et de l'évaluer.

A toutes et à tous nous leur dis merci.



DEDICACE

*Avec l'aide et la grâce de Dieu on a achevé ce
Modeste travail dont je le dédie*

A mon cher père

A ma chère mère

A ma sœur et mes frères

*A mes amis Je ne prendrai pas
Le pari de vous les citer tous tant
La liste est longue mais je sais que
Vous vous reconnaîtrez dans ces lignes.*

A tous ceux qui me sont chers

ASMA



DEDICACE

*Avec l'aide et la grâce de Dieu on a achevé ce
Modeste travail dont je le dédie
A mes chers parents*

A mes chers frères

A ma sœur Lamís

*Ce mémoire n'est pas seulement le fruit de mes
efforts, mais aussi c'est le fruit de votre patience,
votre inquiétude et l'amour qu'on partage entre
nous. J'espère être à la hauteur de la confiance
que vous m'avez donnée.*

ILHAM

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I: LA CATALYSE

I. Introduction.....	4
II. Le cycle catalytique.....	5
III. Propriétés des catalyseurs.....	5
IV. Classifications des réactions catalysées	6
IV. 1. Classification selon la nature de milieux réactionnelle.....	6
IV. 1. 1. Catalyse hétérogène.....	6
IV. 1. 1. 1. Le cycle catalytique de la catalyse hétérogène.....	7
IV. 1. 1. 2. Importance de catalyse hétérogène.....	9
IV. 1. 1. 3. La catalyse hétérogène et l'environnement.....	9
IV. 1. 1. 4. La catalyse hétérogène dans la chimie minérale.....	9
IV. 1. 1. 5. La catalyse hétérogène en synthèse organique.....	10
IV. 1. 2. Catalyse homogène.....	12
IV. 1. 2. 1. Importance de catalyse homogène.....	12
IV. 1. 3. Catalyses enzymatique.....	13
IV. 2. Classification selon la nature des sites actifs et du mécanisme réactionnel.....	14
IV. 2. 1. Catalyse acido-basique.....	14
IV. 2. 2. Catalyse d'oxydo-réduction.....	14
V. Types de catalyseurs.....	14
Référence bibliographique.....	15

CHAPITRE II : GENERALITE SUR LES ARGILE

I.	Introduction de l'argile.....	18
I.1	L'origine de l'argile.....	18
I.1.1	Définition de l'argile.....	18
II.	Structure de l'argile.....	19
II.	Classification des argiles.....	21
IV.	Les minéraux de l'argile.....	22
V.	Montmorillonite.....	22
V.1	Structure de montmorillonite.....	23
V.2	Propriétés de la montmorillonite.....	24
V.3	Domaine d'utilisation de montmorillonite.....	25
VI.	L'activation de l'argile.....	25
VI.1	L'activation chimique.....	26
VI.2	L'activation thermique.....	26
VI.3	Utilisation de l'argile comme catalyseur.....	26
VI.4	Quelques exemples sur l'utilisation de la montmorillonite comme un catalyseur dans la synthèse organique.....	27
	Référence bibliographique.....	29

CHAPITRE III : LA CONDENSATION ALDOLIQUE

I.	Introduction.....	31
II.	La condensation aldolique.....	31
II.1	Principe.....	31

II.1.1 Mécanisme de condensation aldolique.....	32
II. 1. 1. 1. Mécanisme baso- catalysé	32
II. 1. 1. 2. Mécanisme acido-catalysé.....	33
II.2 Les différents types de condensation aldolique.....	34
II.2.1 Réaction aldolique croisée.....	35
II.2.1.1 Intérêt de produits de condensation aldolique croisée.....	35
II.2.1.2 Les différents catalyseurs utilisés dans la condensation aldolique croisée.....	36
II.2.2 Réaction de Claisen Schmidt.....	36
II.2.2.1 Intérêts des chalcones.....	37
II.2.2.2 Les différents catalyseurs utilisés dans la réaction de Claisen-Schmidt..	39
Référence bibliographique.....	40

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE, RESULTATS ET DISCUSSION

I. Introduction.....	43
II. Technique de caractérisation.....	43
1. La technique de caractérisation CCM.....	43
II. 2. Choix de l'éluant.....	44
II. 3. Rapport frontal.....	44
III. Préparation des montmorillonites échangées.....	45
III. 1. Préparation de catalyseur argile-Ce ³⁺	45
III. 2. Préparation de catalyseur argile-Al ³⁺	45
IV. Procédures de synthèse.....	45
IV.1 Réaction de claisen schmidt.....	45
Préparation de la 1,3-diphénylpropénone (Chalcone).....	45

IV.1.1	Résultats et discussion.....	46
IV.2	Réaction de condensation aldolique croisé.....	51
	Préparation de 2,6-Dibenzylidène-cyclohexanone.....	51
IV.2.1	Résultats et discussion.....	51
	Référence bibliographique.....	53
	Conclusion générale	54

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II

Tableau 1: La CEC de quelques types d'argiles.....24

Tableau 2 : Grandeur des surfaces spécifiques de quelques argiles.....24

CHAPITRE III

Tableau 1: Catalyseurs utilisés dans la réaction de condensation aldolique croisé.....36

Tableau 2: Les chalcones quinoléiques contre la malaria.....38

Tableau 3: les catalyseurs utilisés dans la réaction de Claisen-Schmidt.....39

CHAPITRE IV

Tableau 1: Rendements pour différents catalyseurs.....47

Tableau 2: Rendement pour différents quantités de l'argile-Na⁺.....48

Tableau 3: Rendement pour différents quantités de catalyseur Argile-H⁺.....48

Tableau 4 : Rendement pour différents quantités de catalyseur Argile-Co²⁺.....49

Tableau 5: Rendement pour différents quantités de catalyseur Argile- Fe²⁺.....49

Tableau 6: Rendement pour différents quantités de catalyseur Argile-Cr³⁺.....49

Tableau 7: Rendement pour différents quantités de catalyseur Argile-H⁺.....50

Tableau 8: Rendement pour différents solvants (5ml).....50

Tableau 9: Rendement pour différents quantités de l'argile-Na⁺.....52

Tableau 10: Rendement pour différents solvants de catalyseur Argile -Na⁺.....52

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure 1: Mesure de l'énergie d'activation d'un catalyseur.....	4
Figure 2: le cycle catalytique	5
Figure 3: représentation schématique de différentes formes des catalyseurs.....	6
Figure 4: Le cycle catalytique de la catalyse hétérogène.....	8
Figure 5: Étapes successives lors de la catalyse (hétérogène) de l'hydrogénation de l'éthylène C ₂ H ₄ en éthane C ₂ H ₆	8
Figure 6: mécanisme de catalyse enzymatique.....	13

CHAPITRE II

Figure 1: structure d'argile.....	19
Figure 2: Eléments structuraux des tétraèdres.....	20
Figure 3: Structure tétraédrique.....	20
Figure 4: Eléments structuraux des octaèdres.....	21
Figure 5: Structure octaédrique.....	21
Figure 6: Empilement d'un feuillet TO en a), et empilement TOT en b).....	22
Figure 7: analyse chimique d'argile verte de type montmorillonite.....	23
Figure 8: Structure cristalline de montmorillonite	23

CHAPITRE III

Figure 1: Schéma réactionnel d'une condensation aldolique.....	31
Figure 2: Schéma réactionnel d'une réaction aldolique croisée.....	35
Figure 3: Schéma réactionnel d'une condensation de Claisen-Schmidt.....	36

CHAPITRE IV

Figure 1: Montage d'une chromatographie sur couche mince.....	44
Figure 2: le rapport frontal à partir d'une CCM.....	44
Figure 3: le gel silica.....	46
Figure 4: montage de réaction.....	47
Figure 5: Schéma réactionnel de la préparation du Chalcone- Caractérisation du produit obtenu.....	48
Figure 6: synthèse du 2,6-Dibenzylidène-cyclohexanone.....	52

Liste des abréviations

AcOEt	Acétate d'éthyle
MeOH	Méthanol
EtOH	Éthanol
ABM	Animal bone meal
KF	Fluorure de potassium
CCM	Chromatographie sur couche mince
E	Énergie d'activation
CEC	Capacité d'échange cationique
m Eq	Milliéquivalent
VIH-1	Virus de l'immunodéficience humaine
PH	Potentiel d'hydrogène
R_f	Rapport frontal
T_f	Température de fusion
t.a	Température ambiante
Rdt	Rendement
min	Minute
h	Heure
g	Gramme
C°	Degré Celsius
%	Pourcent
Et	éthyle
Me	Méthyle

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

La chimie organique est la chimie du carbone, son objectif est de pouvoir créer de nouvelles molécules ayant des effets sur plusieurs domaines notamment la médecine, et pour cela, les scientifiques ont fait des recherches pour développer ce domaine.

Depuis plusieurs années, les recherches en chimie organique et inorganique sont menées pour trouver de nouvelles technologies capables d'augmenter la vitesse des réactions chimiques par des procédés efficaces et économiques ; la catalyse a suscité un vif intérêt en raison de ses propriétés spécifiques, elle joue un rôle très important dans la synthèse organique, elle permet d'abaisser l'énergie d'activation, orienter et accélérer la réaction. Il existe la catalyse homogène et la catalyse hétérogène.

Au cours de ces dernières années les Chalcones et les Dibenzylidèncyclohexanones constituent un champ de recherche très vaste, en raison de leurs propriétés variées. Pour cela leur synthèse présente un défi pour les chimistes, notamment pour les organiciens, donc on recourt à la réaction de la condensation aldolique pour les synthétiser.

La condensation aldolique est une condensation acido ou baso catalysée d'un aldéhyde ou d'une cétone disposant d'un hydrogène sur le carbone α , pour former des cétones α,β -insaturée. L'aldolisation est une réaction très importante dans la synthèse des molécules puisqu'elle permet la création d'une nouvelle liaison carbone-carbone, elle est utilisée à grande échelle dans la production de produits chimiques et dans l'industrie pharmaceutique pour l'obtention de produits purs [1,2].

La montmorillonite est un catalyseur hétérogène, obtenu sous forme solide. Son application dans la synthèse organique a donné différents avantages, elle est utilisée dans d'autre domaine aussi que la catalyse tel que le traitement des eaux polluées et la fabrication des médicaments [3,4].

L'objectif de ce travail est d'utiliser la montmorillonite comme catalyseur dans la réaction de la condensation aldolique sous différentes conditions, cette synthèse représente une voie originale, permettant de remplacer différents catalyseurs. Des modifications ont été effectuées sur la montmorillonite afin d'améliorer ses propriétés, ces modifications sont

basées essentiellement sur l'échange cationique, conduisant généralement à l'obtention des différents catalyseurs hétérogènes.

Ce travail est articulé autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre traite la catalyse en général.
- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des notions essentielles sur notre catalyseur qui est la montmorillonite.
- Le troisième chapitre donne des généralités sur les réactions de condensation aldolique.
- Le quatrième chapitre inclut la partie expérimentale, résultats et discussion.

Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale.

**RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

Références bibliographique

[1]: T, Mukaiyama. The directed aldol réaction. *Org React*, 1982, 28, 203-331

[2]: I, Paterson. New asymmetric aldol methodology using boron enolates. *Chem Ind*, 1988, 12, 390-394

[3]: D, Guillemin. *Le rôle des matériaux hybrides a base d'argile dans la protection des œuvres d'art*. Thèse de doctorat : Université Sorbonne, 2018, 149p

[4] : C, Vault. *Etudes des mécanismes d'exfoliation d'argile montmorillonite de synthèse par des ply(diméthylsiloxanes)PDMS*. Thèse de doctorat : Université de Aute Alsace ,2008,205p

CHAPITRE I

LA CATALYSE

I. Introduction

Aujourd'hui l'industrie s'intéresse à la technologie et aux procédés plus efficaces et respectueux de l'environnement. Le secteur de la chimie ne fait pas exception, avec la croissance du développement et la nécessité de l'optimisation du rendement, il fait recourt à la catalyse.

Etymologiquement, 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^{ème} siècle [1].

La catalyse est une action d'une substance appelée catalyseur, qui est considérée comme un composé chimique capable d'exercer sur l'évolution d'une transformation thermodynamiquement possible, un effet accélérateur et un effet d'orientation ; il doit se retrouver inaltéré à la fin de la réaction dont il ne peut par conséquent, modifier l'équilibre thermodynamique [2].

Le catalyseur remplace une ou plusieurs étapes difficiles dans la réaction non catalysée par une succession d'étapes plus faciles. Ceci se traduit généralement par une énergie d'activation globale de la réaction catalysée plus faible que celle de la réaction spontanée [3].

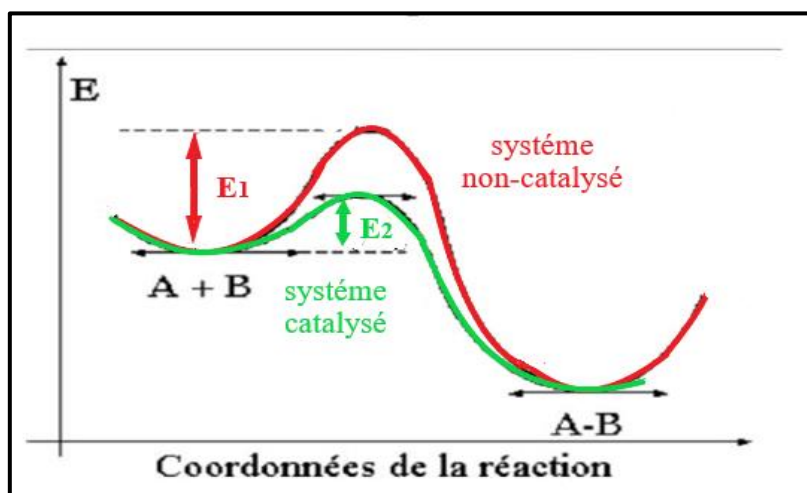
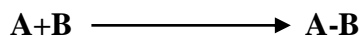


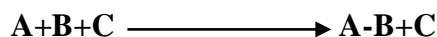
Figure 1: Mesure de l'énergie d'activation d'un catalyseur [1]

Pour la réaction suivante :



Ce système est associé à une énergie d'activation E_1 .

Pour la même réaction, mais en présence cette fois-ci d'une espèce catalytique C, elle devient:



Cette réaction est effectuée avec une énergie d'activation $E_2 < E_1$ [1].

II. Le cycle catalytique

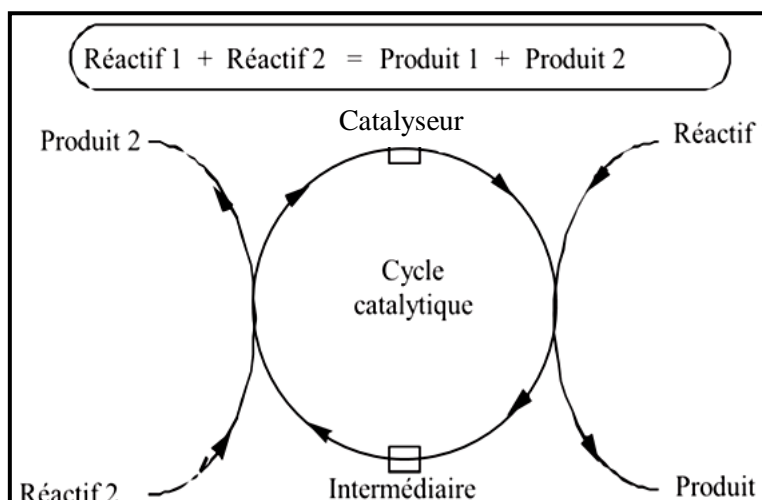
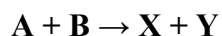
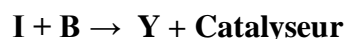
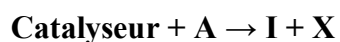


Figure 2: le cycle catalytique [26].

Dans le cas le plus simple, le mécanisme associé à une réaction catalysée du type $A+B \rightarrow X+Y$ est :



Le catalyseur est consommé par l'un des réactifs pour former un intermédiaire I. La réaction de I avec le second réactif régénère le catalyseur. Le cycle est appelé «cycle catalytique» [23].

III. Propriétés des catalyseurs

D'une manière générale, un catalyseur est caractérisé par les propriétés suivantes :

- ✓ L'activité : capacité du catalyseur à activer la transformation d'une charge en produits, Elle s'exprime sous la forme de : Kg de réactif converti / Kg de catalyseur. Heure [9].
- ✓ La sélectivité: Il oriente le système vers l'un des nombreux produits possibles. L'intérêt des catalyseurs est la sélectivité de leur action [24].
- ✓ La stabilité : elle mesure la durée pendant laquelle un catalyseur conserve ses propriétés catalytiques [6].

IV. Classifications des réactions catalysées

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

IV. 1. Classification selon la nature de milieu réactionnelle

IV. 1. 1. Catalyse hétérogène

Lorsque le catalyseur constitue une phase distincte de la phase réactionnelle, la catalyse correspondante est qualifiée d'hétérogène [2].

Généralement on utilise un catalyseur solide pour des réactifs en phase liquide ou gaz. L'activité de ce dernier sera en général d'autant plus grande que l'aire spécifique (m^2/g) sera plus élevée, c'est-à-dire que le solide sera plus poreux et divisé, Ils sont faciles à isoler, thermiquement stable [4].

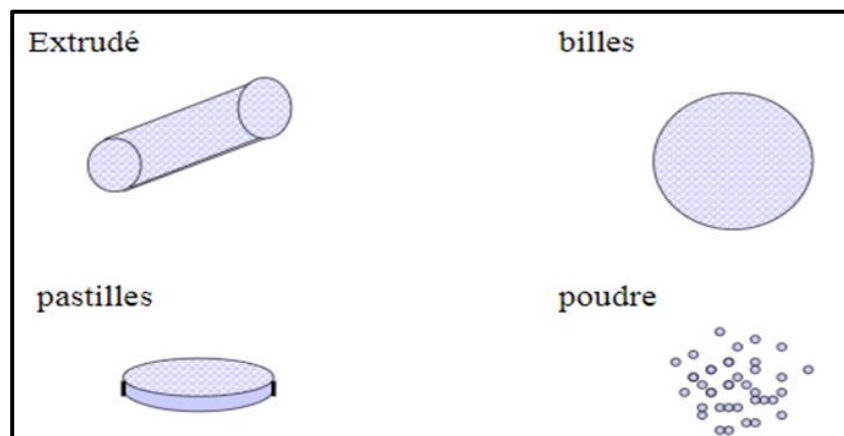


Figure 3: représentation schématique de différentes formes des catalyseurs [24]

Importance de la surface de contact [23]

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

IV. 1. 1. 1. Le cycle catalytique de la catalyse hétérogène

Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation (figure 4); ces étapes sont les suivantes:

- 1- Diffusion des réactifs sur le catalyseur.
- 2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3- Interaction en surface des réactifs adsorbés.
- 4- Désorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5- Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques, tandis que les étapes 2, 3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite [2].

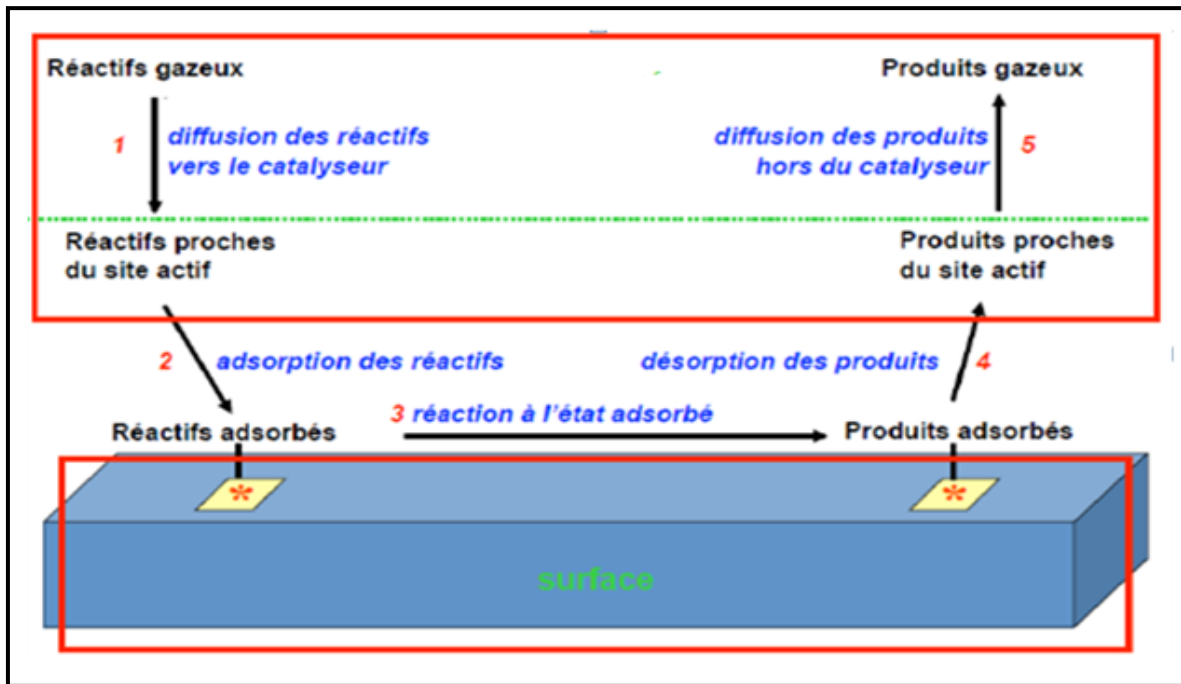


Figure 4: Le cycle catalytique de la catalyse hétérogène [14]

Exemple de catalyse hétérogène sur l'hydrogénation de l'éthylène C_2H_4 en éthane C_2H_6 :

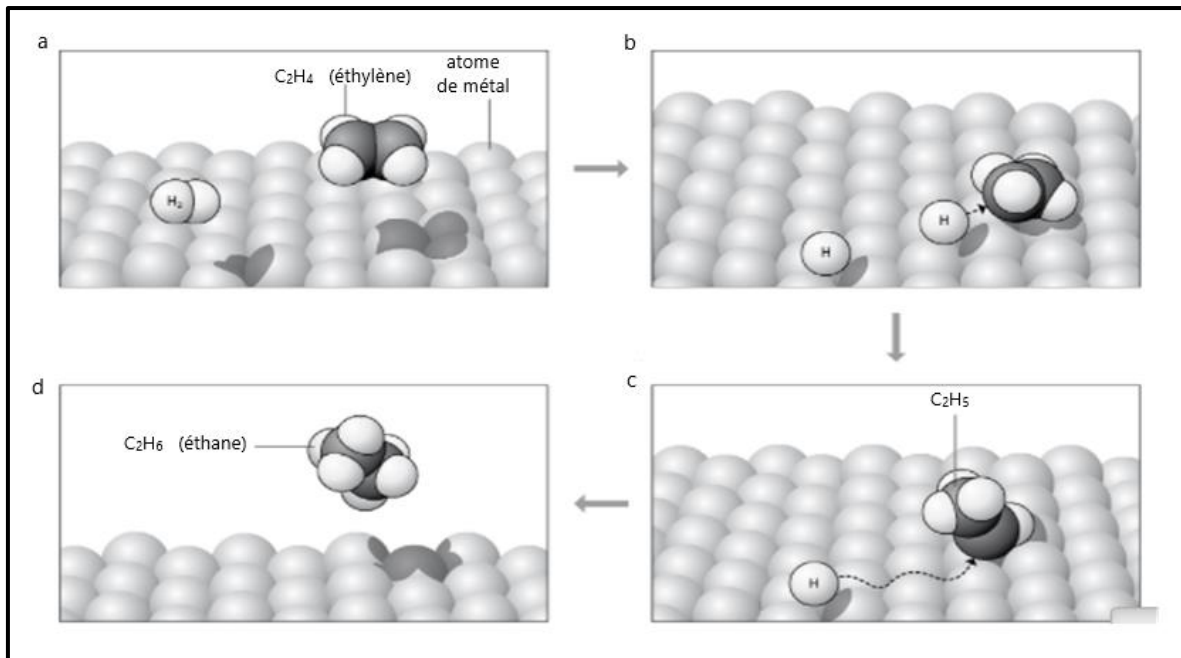


Figure 5: Étapes successives lors de la catalyse (hétérogène) de l'hydrogénation de l'éthylène C_2H_4 en éthane C_2H_6 [4].

IV. 1. 1. 2. Importance de catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est en plein essor à travers ses multiples applications. Initialement appliquée à la pétrochimie et à la synthèse des grands intermédiaires chimiques, elle est devenue l'outil essentiel d'une chimie durable pour la production, avec un minimum de déchets de molécules, qui entrent dans tous nos produits de consommation. La catalyse hétérogène intervient dans tous les procédés de conversion des ressources fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) vers de nouveaux vecteurs d'énergie comme l'hydrogène ou le méthanol utilisables dans des piles à combustible pour la production d'électricité. Elle trouve un nouveau champ d'applications pour la production de biocarburants et de bioproduits à partir de ressources renouvelables [5], elles ont aussi de nombreuses applications industrielles, dans l'agroalimentaire, dans la pharmacie et l'automobile.

La catalyse hétérogène est donc d'une importance vitale pour l'économie mondiale, nous permettant de convertir les matières premières en produits chimiques et carburants précieux, de manière économique et efficace [19].

IV. 1. 1. 3. La catalyse hétérogène et l'environnement

Outre ses applications traditionnelles en chimie et en pétrochimie, la catalyse hétérogène joue un rôle majeur pour la préservation de l'environnement. Elle permet de réduire la demande en énergie par l'optimisation des procédés et de minimiser la formation de déchets non valorisables.

Elle est l'outil indispensable pour le traitement des gaz et particules toxiques émis dans l'atmosphère par les activités anthropogéniques et le traitement des effluents toxiques tels que les composés organiques volatils et les oxydes d'azote. Elle participe de plus en plus à la dépollution et au recyclage des eaux industrielles, contribuant à la protection des milieux naturels [5].

IV. 1. 1. 4. La catalyse hétérogène dans la chimie minérale

L'industrie « minérale » a considérablement bénéficié du développement de la catalyse hétérogène pour augmenter sa productivité et son efficacité dans la fabrication de matières premières essentielles à notre société. L'industrie chimique dispose aujourd'hui de procédés catalytiques hétérogènes pour la fabrication d'ammoniac, d'acide nitrique,

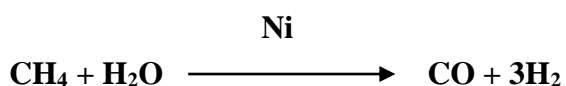
d'acide sulfurique qui trouve de nombreuses applications dans les industries pétrolières et des engrais [25].

IV. 1. 1. 5. La catalyse hétérogène en synthèse organique

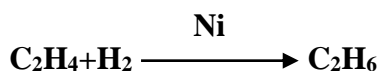
La catalyse hétérogène joue un rôle de plus en plus important en synthèse organique. Cette évolution est tout à fait naturelle, les procédés utilisant des catalyseurs solides présentant des avantages; certains sur les procédés non catalytiques ou sur ceux utilisant des catalyseurs solubles [15].

Parmi les réactions en chimie organique qui font recours à la catalyse hétérogène on peut citer à titre exemple:

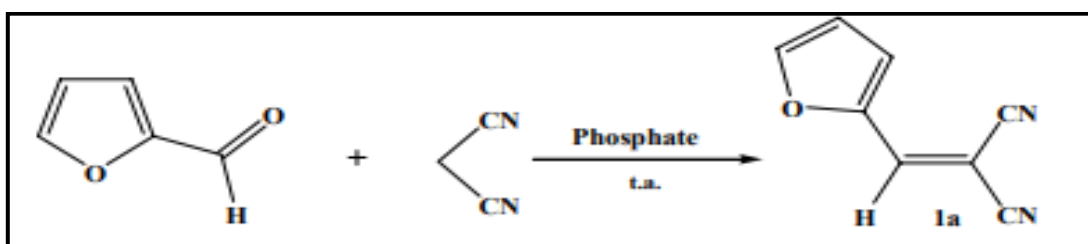
- La transformation de méthane en gaz de synthèse (mélange de H₂ et CO) par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur à base de nickel [20].



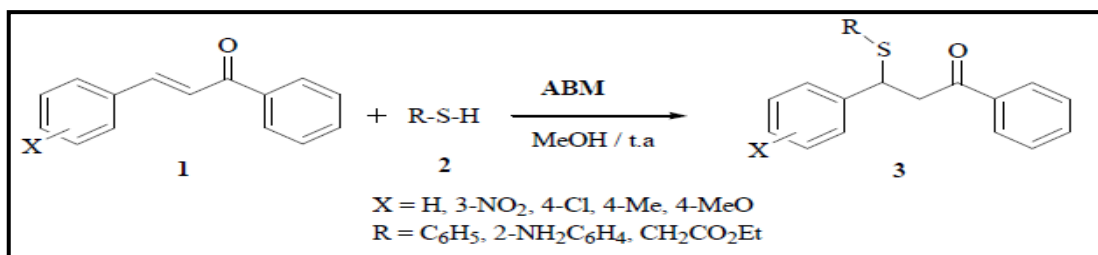
- La réaction d'hydrogénation de l'éthylène catalysée par le Nickel [20].



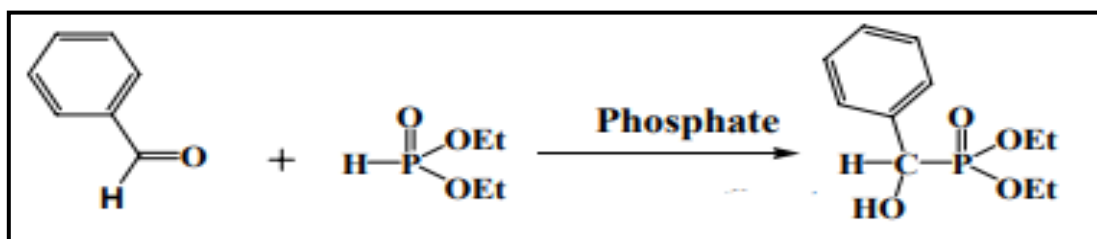
- Condensation de Knoevenagel: l'une des méthodes les plus importantes dans la synthèse des alcènes fonctionnalisés, il utilise les phosphates comme catalyseur hétérogène [18].



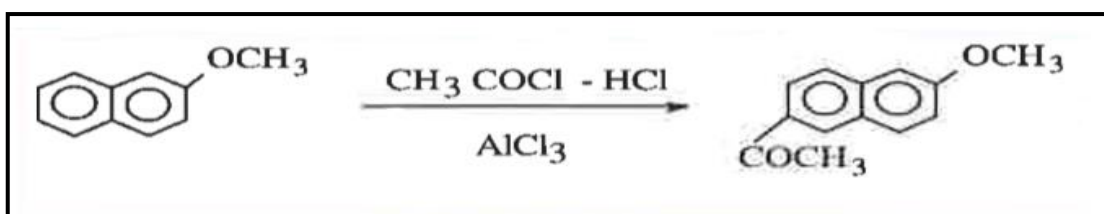
- Addition de thia-Michael: Addition de thia-Michael constitue une étape importante dans la synthèse de composés bioactifs, cette réaction est utilisée l'ABM (Animal Bone Meal) comme un catalyseur hétérogène [27].



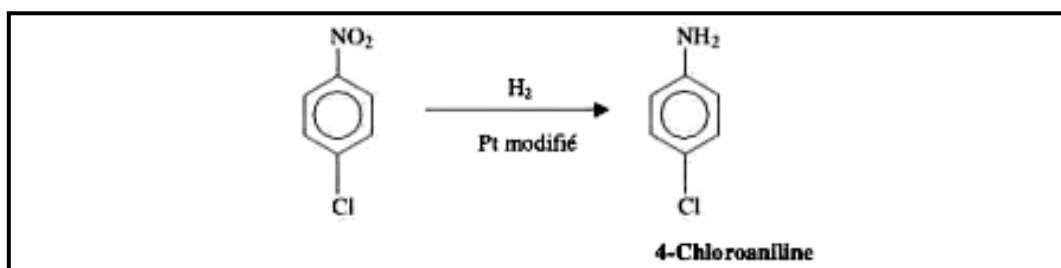
- Synthèse des α -hydroxyphosphonates: les α -hydroxyphosphonates, importants en synthèse organique, sont connus pour leurs propriétés pharmaceutiques, insecticides et fongicides, leur synthèse est catalysée par le phosphate [18].



- Catalyse acide sur les zéolites : en synthèse organique, on utilise encore très couramment comme catalyseurs des acides corrosifs tels que l'acide sulfurique ou AlCl_3 dans l'acétylation du méthoxy naphthalène [28].



- L'hydrogénation sélective des halonitroaromatique: les halonitroaromatique sont hydrogénés sélectivement en anilines halogénées en présence du Platine ou le Nickel comme catalyseurs [28].



IV. 1. 2. Catalyse homogène

Lorsque le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, la catalyse impliquée est homogène [2].

IV. 1. 2. 1. Importance de catalyse homogène

La catalyse homogène a toujours su s'affirmer dans le monde industriel sans pour autant se travestir. Parmi les grandes étapes qui ont jalonné son développement, nous retiendrons: l'oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde, le couplage butadièneéthylène et la carbonylation du méthanol en acide acétique [23].

Il intervient notamment en oligomérisation d'oléfines légères pour la production des carburants et dans l'adoucissement des essences et des kérosènes [9].

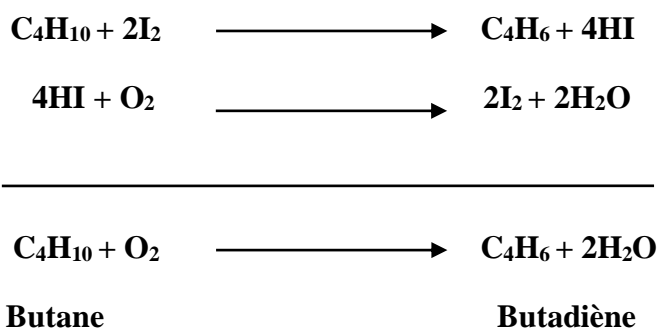
IV. 1. 2. 2. La catalyse homogène en synthèse organique

Quelques exemples de synthèse organique par catalyse homogène sont cités ci-dessous :

✓ La réaction de déshydrogénation des alcanes par l'oxygène [4]

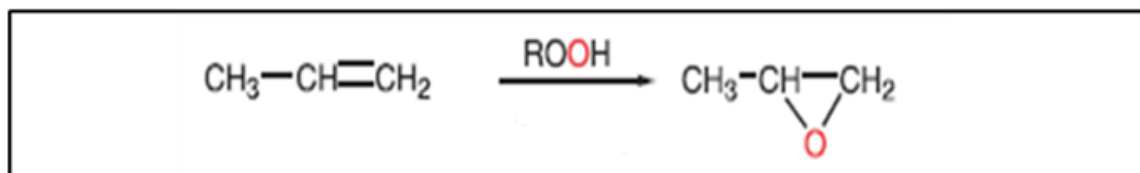
L'iode s'empare de l'hydrogène des alcanes pour former de l'acide iodhydrique et des alcènes, d'autre part, l'oxygène attaque l'acide iodhydrique en lui arrachant son hydrogène, pour former de l'eau et de l'iode.

Dans ce cas le catalyseur de déshydrogénation des alcanes par l'oxygène est l'iode.



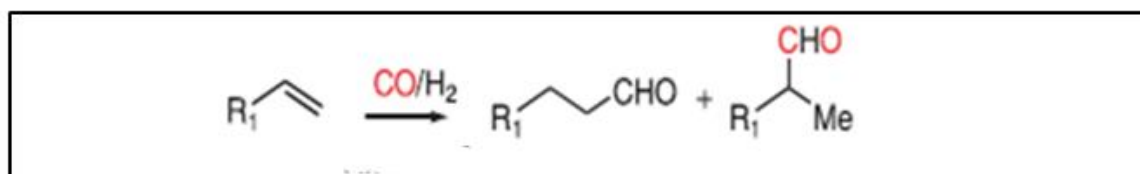
✓ La synthèse industrielle de l'oxyde de propylène [21]

Repose sur une oxydation en présence d'hydropéroxyde.



✓ Hydroformylation des oléfines [21]

La réaction entre une oléfine et un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone conduit à un aldéhyde linéaire et substitué.



Dans une catalyse homogène, la réaction est d'autant plus rapide que la concentration du catalyseur est élevée. Dans une catalyse hétérogène, la réaction se déroule à la surface du catalyseur; elle est d'autant plus rapide que la surface du catalyseur est importante.

IV. 1. 3. Catalyses enzymatique

La synthèse par catalyse enzymatique est un domaine encore florissant et prometteur. Les principaux avantages de cette méthode de synthèse sont, une séparation simple des produits et également l'absence de réactions parasite [10]. Les enzymes sont des protéines.

Les enzymes sont très utilisées dans l'industrie agroalimentaire (conservation des aliments et des boissons, etc.), l'analyse médicale et la synthèse de médicaments [28].

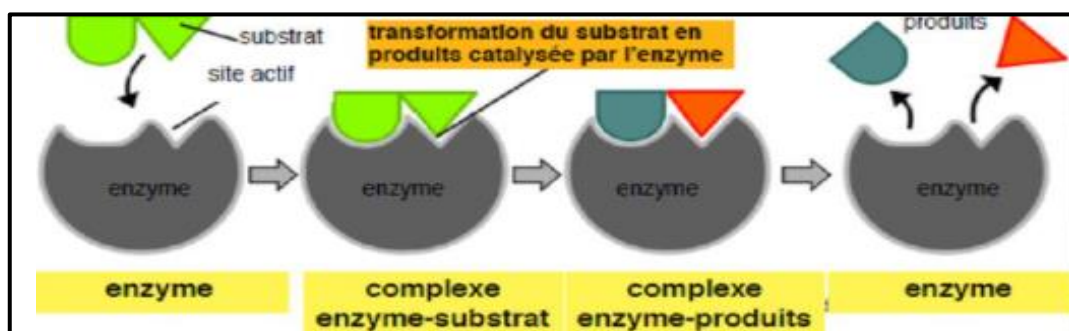


Figure 6: mécanisme de catalyse enzymatique [23]

Les transformations catalysées par les enzymes, font l'objet d'une classification spéciale indépendamment de leur caractère homogène ou hétérogène [2].

IV. 2. Classification selon la nature des sites actifs et du mécanisme réactionnel

IV. 2. 1. Catalyse acido-basique

Le terme de catalyse acido-basique est employé lorsqu'une réaction est accélérée en présence d'ions H^+ ou en présence d'ions OH^- .

Il faut distinguer la catalyse acido-basique spécifique, mettant en jeu les ions H^+ et HO^- de la catalyse acido-basique générale, où, dans ce cas, la réaction est accélérée en présence d'acides et/ou de bases faibles.

IV. 2. 2. Catalyse d'oxydo-réduction

Le phénomène fondamental de cette catalyse est le fait que le transfert direct d'électrons d'un composé riche en électrons (le réducteur) à un composé pauvre en électrons (l'oxydant) est plus lent que le transfert d'électrons du réducteur au catalyseur, suivi du transfert du catalyseur à l'oxydant [8].

V. Types de catalyseurs

Il est possible de classer les catalyseurs en deux grandes familles : les catalyseurs massiques et les catalyseurs supportés. Les premiers sont exclusivement constitués de substances actives, comme par exemple le nickel de Raney pour l'hydrogénation. Les seconds comportent des substances actives dispersées sur un support comme par exemple: (Cu/Al_2O_3) , $(CoMo/Al_2O_3)$ [7].

Le choix de support peut être motivé par plusieurs critères comme:

- ✓ Sa stabilité structurale dans les conditions réactionnelles.
- ✓ Son activité catalytique propre, c'est-à-dire la présence de fonctions acides ou basiques, de couples redox.
- ✓ Le caractère élevé de sa surface spécifique, ce qui permet souvent d'augmenter l'activité catalytique du fait de l'accroissement de la surface de contact [17].

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographique

- [1] : H, Lahmar. *Cours de catalyse et application*. Université de Jijel, 2016, 57p
- [2] : J, Cosyns et al. *Catalyse de contact conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*. Paris: Technip, 1978, 621p, ISBN 2710803291
- [3] : S, Gérard et al. *Cinétique et catalyse*. France: Lavoisier, 2011, 713p, ISBN 9782743013929
- [4]: J, Germain et al. Catalyse, *Encyclopædia Universalis*, 2020
- [5] : P, Gallezot. La catalyse hétérogène : un outil clé pour le développement durable, *actualité chimique*, 2011, 353-354
- [6] : C, Friedli. *Chimie générale pour ingénieur*. SL: ppur presses polytechniques, 2002, 747 p, ISBN 880744288
- [7] : J, Philippe. Préparation de catalyseurs supportés : préparation of supported catalyst. *Sciences Géologiques*, 1993, 281-289
- [8] : A, Loai. Fabrication et test d'un catalyseur d'acide sulfonique approprié pour la réaction de production des biocarburants. *Afrique science*, 2015, 11, 6, 349-358
- [9] : A, Boubergoug. *Régénération du catalyseur UOP (R86) du reforming catalytique*. Mémoire de master : Université Badji Mokhtar-Annaba, 2015, 71 p
- [10] : F, Allain. *Étude expérimentale et théorique de la transestérification des huiles végétales par catalyse hétérogène: approche multi-étagée du procédé de synthèse du biodiesel*. Thèse de doctorat : Université de Lorraine, 2014, 282p
- [11] : C, Alain et al. *Procédés de pétrochimie: Les grands intermédiaires oxygénés, chlorés et nitrés*. Paris, Editions technip, 1985, 476 p. ISBN2-7108-0485-9
- [12]: I. F. Z. Benaïcha , A.Teguieg . *Optimisation des conditions de synthèse de : (E) 1.3 – diphénylprop - 2 - ène - 1 - one (chalcone)*. Mémoire de master : Université belhadj bouchaïb d'aïntemouchent, 2017, 35p
- [13] : D, E, Bouzaouia. *Synthèse de dérivées de 1,4-dihydrobenzo [4,5] imidazo [1,2a]pyrimidin-2-yl)-2H-chromen-2-one à partir de dérivées d'acryloyl-2 H-chromen-2-one*. Mémoire de master : Université zain achor, djelfa, 2014, 31p

- [14] : E, Marceau. *Catalyse hétérogène: une affaire de surface*, Journées de Chimie ens-x-espci, laboratoire de Réactivité de Surface. Université de Sorbonne
- [15]: J. Barbier et al, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, Elsevier, France, 1993, 718 p, ISBN 0444890637
- [16]: S, Loïc. *Apport de la simulation dans l'optimisation de l'analyse quantitative par microsonde électronique de catalyseurs hétérogènes*. Thèse de doctorat : Université de Montpellier II, 2001, 229 p
- [17] : Y, Anthony. *Préparation et caractérisation de catalyseurs bifonctionnels Re/SiO₂ pour la conversion directe de méthanol en diméthoxyméthane*. Thèse de doctorat : Université de Lille 1, 2011, 210 p
- [18] : S, Sebti et al, *les phosphates : nouvelle famille de catalyseurs très performants, volume 4*, Morocco, 2006, 40p, ISBN: 9954-8734-1-4
- [19] : N, H, Luma. *Tandem Reactions Using Multi-task Catalysts*. Thèse de doctorat : Université de bordeaux 1, 2011, 115 p
- [20]: R, laid. *Etude structurale et texturale des catalyseurs à base du Nickel et de terres rares préparés par imprégnation et sol-gel (contribution à la conversion catalytique des hydrocarbures)*. Mémoire de master : Université Akli Mohand Oulhaj-Bouira-, 2018, 44p
- [21] : J, Genet. *Catalyse homogène et synthèse organique, l'actualité chimique*, 2003
- [22] : J, François Carpentier .M, Bulliard. *Applications industrielles récentes de la catalyse homogène, l'actualité chimique*, 2002
- [23] : F, Turgeon. *La Catalyse catalyse et les catalyseurs* (document power point), document téléaccessible à l'adresse « <https://slideplayer.fr/slide/13925192/> »
- [24]: M.C. Gazeau, *cours de catalyse* (document power point) document téléaccessible à l'adresse « <https://slideplayer.fr/slide/15358696/> »
- [25] : U, Denis. *Catalyse hétérogène dans les procédés industriels Intensification des procédés et méthodes d'analyse durable* , [en ligne], Editions T.I. France : 2018 [Consulté

le 28/09/2020], disponible à l'adresse «<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/intensification-des-procedes-et-methodes-d-analyse-durable-42493210/catalyse-heterogene-dans-les-procedes-industriels-j1255/> »

[26] : M. Gérald Djéga, Une approche « réactivité » de la cinétique des réactions en catalyse, *l'actualité chimique*, 2002, 76-79

[27] : Y, Riadi. *Catalyse en synthèse organique : valorisation d'un biocatalyseur original et synthèse pallado-catalysée de nouveaux dérivés pyridopyrimidiniques*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2013, 338p

[28] : J, Barrault. catalyse hétérogène et chimie fine. *l'actualité chimique*, 2002, 2-8

CHAPITRE II

GÉNÉRALITÉ SUR LES ARGILES

I. Introduction de l'argile

De nos jours, l'économie mondiale se tourne pour investir dans la richesse interne gratuite et la développer car elle est indispensable et inépuisable comme l'argile et ses minéraux, à cause de leur structure spécifique son efficacité, son coût accessible et son abondance, ainsi leur propriétés multiples.

De part ses propriétés, l'argile entre en jeu dans de nombreuses applications; ils sont étudiés dans de nombreux domaines tels que : céramique, agriculture, géologie...etc. Pour les géologues, les argiles apportent des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse...). Les ingénieurs pétroliers, déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation), les ingénieurs civils, s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matière industrielle (réfractaires, matériaux de construction), tandis que les agronomes, analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants [1].

I.1 L'origine de l'argile

Les roches argileuses sont présentes presque partout à la surface de la planète, mais leurs propriétés et leur composition diffèrent selon les conditions dans lesquelles elles se sont formées. Les argiles trouvent leurs origines essentiellement dans la dégradation de diverses roches préexistantes [3].

I.1.1 Définition de l'argile

Le terme « Argile » dérive selon les grecs de « Argos » qui signifie matière blanche. Le mot «argile» vient du latin argilla, lui-même dérivé du grec argillos, de argos, signifiant «d'une blancheur éclatante». Du XII^e au XVI^e siècle, on disait « ardille », puis le mot s'est transformé en « arzille », puis « arsilie » et enfin «argile» [2].

Les argiles sont des silicates d'alumines hydratés. Elles contiennent de silice (en majorité), aluminium, fer, magnésium, calcium, cuivre, sodium, potassium, manganèse..... [2]. Les minéraux argileux ont des granulométries très fine, généralement < 2 µm [5].

II. Structure de l'argile

Les roches argileuses sont caractérisées par leur maille élémentaire, quatre niveaux d'organisation de l'argile peuvent être distingués:

- Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou de groupements D'hydroxyde formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.
- Les feuillets : elles correspondent à des combinaisons de couches.
- L'espace interfoliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations.
- Le cristal : il résulte de l'empilement de plusieurs couches [1].

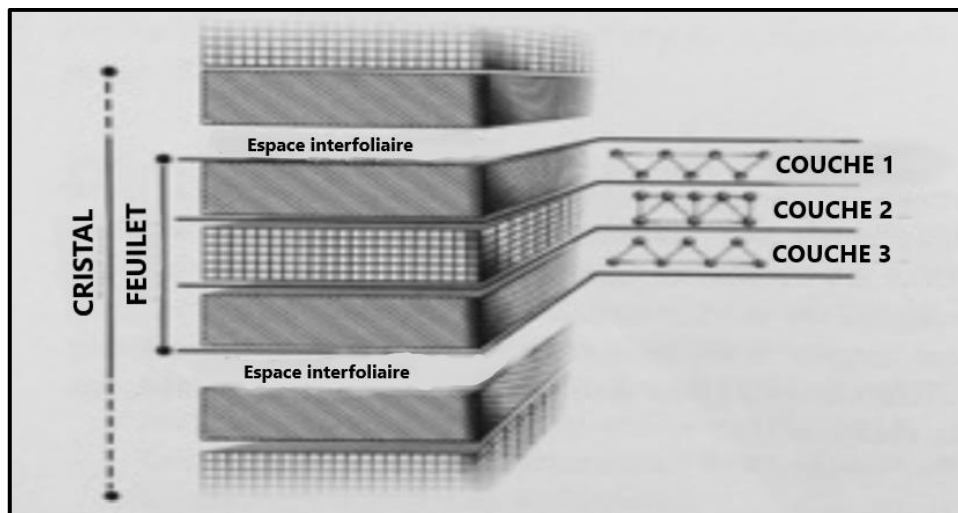


Figure 1: structure d'argile [3].

Chaque feuillet est composé de deux ou trois couches dont la configuration cristalline peut être soit tétraédrique soit octaédrique [7].

La couche tétraédrique : est appelée «T», elle est constituée de tétraèdres $[XO_4]$ connectés par les sommets, où X est un cation central, généralement Si^{4+} ou Al^{3+} et les oxygènes O^{2-} occupent les sommets [7].

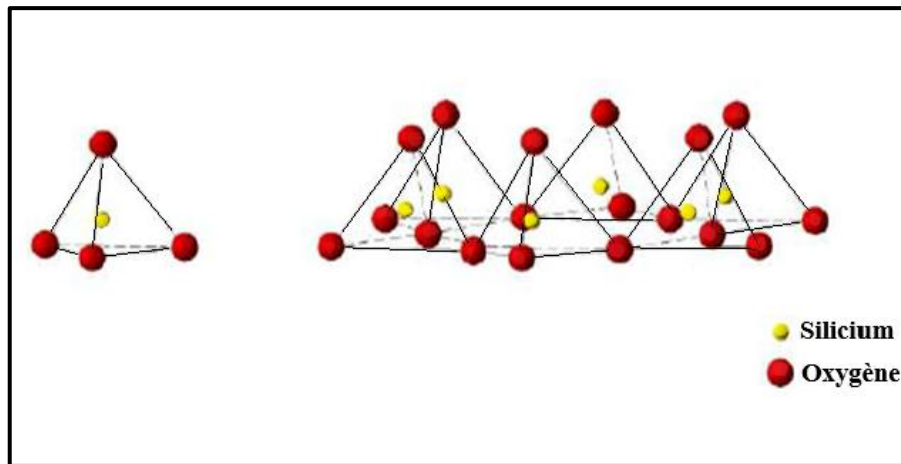


Figure 2:Eléments structuraux des tétraèdres [1].

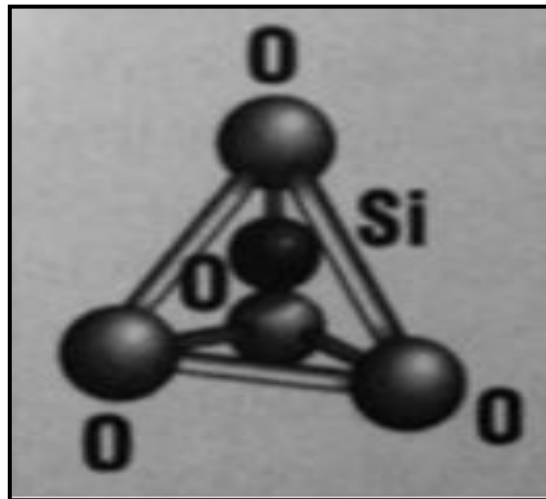


Figure 3: Structure tétraédrique [3].

La couche octaédrique : est appelée «O» [7], elle est formée par des octaèdres composés de six oxygènes et/ou hydroxyles et d'un cation central généralement Al^{3+} ou Fe^{3+} ou Mg^{2+} ou Fe^{2+} [1].

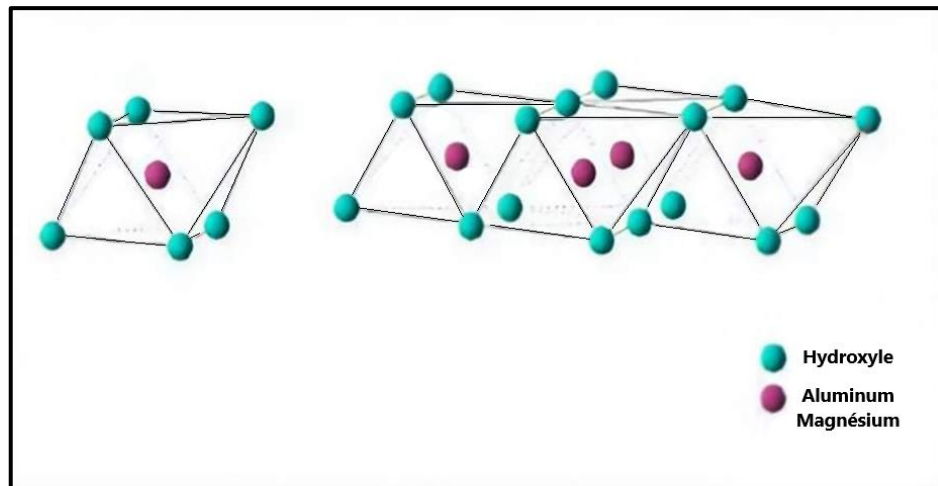


Figure 4: Eléments structuraux des octaèdres [1].

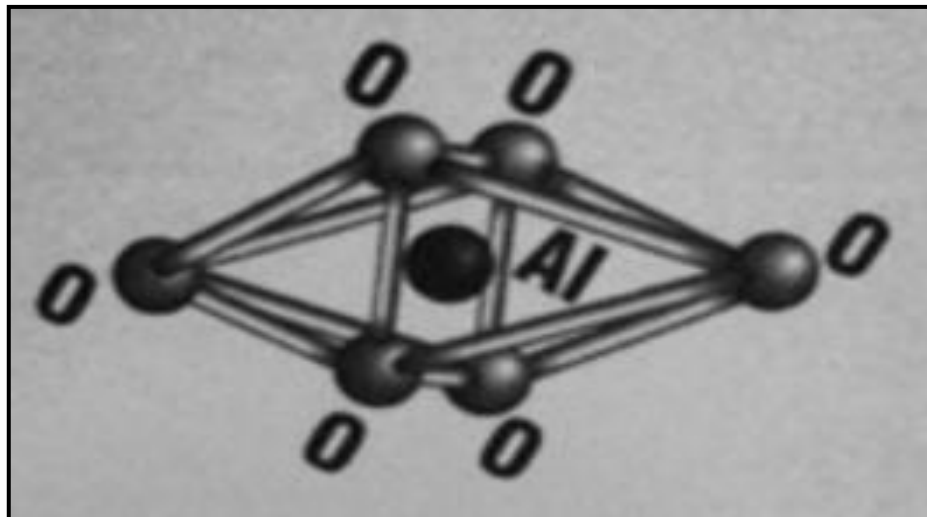


Figure 5: Structure octaédrique [3].

III. Classification des argiles

Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques, on distingue trois principaux groupes de minéraux argileux :

- minéraux argileux dites 1:1, ou encore les minéraux argileux de type TO, dont le feuillet unitaire est constitué d'une couche tétraédrique liée à une couche octaédrique [7].
- minéraux argileux dites 2:1, aussi appelées minéraux argileux de type TOT, où les deux couches tétraédriques sont liées à une même couche octaédrique centrale [7].

- Les minéraux 2:1:1 (ou TOTO) a une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques et dont l'espace interfoliaire est occupé par une couche d'octaèdres [8].

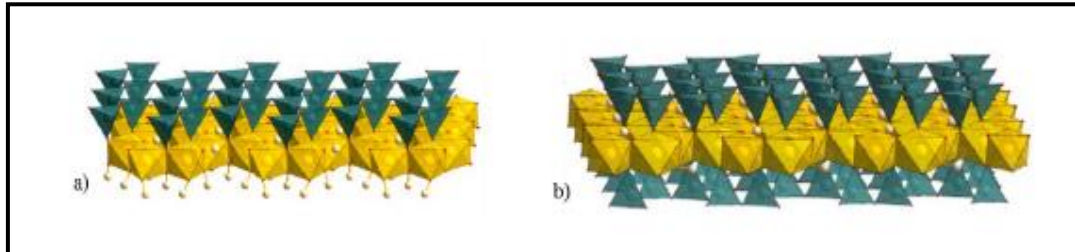


Figure 6: Empilement d'un feuillet TO en a), et empilement TOT en b) [7].

IV. Les minéraux de l'argile

Parmi les minéraux argileux, les plus connus sont : les kaolinites, les illites et les smectites

- Illites : Cette argile est retrouvée dans le nord de la France, elle présente un bon pouvoir d'absorption [3].
- Kaolinites : Argile blanche et très fine, elle est également dotée d'un pouvoir couvrant neutralisateur, à la fois absorbant et adsorbant [4].
- Smectites : Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée [15].

Une argile importante du groupe des smectites est la montmorillonite

V. Montmorillonite

Le mot « montmorillonite » vient de Montmorillon, ville située dans le département de la Vienne. Elles sont fortement concentrées en silice; entre 50 et 60 % [2].

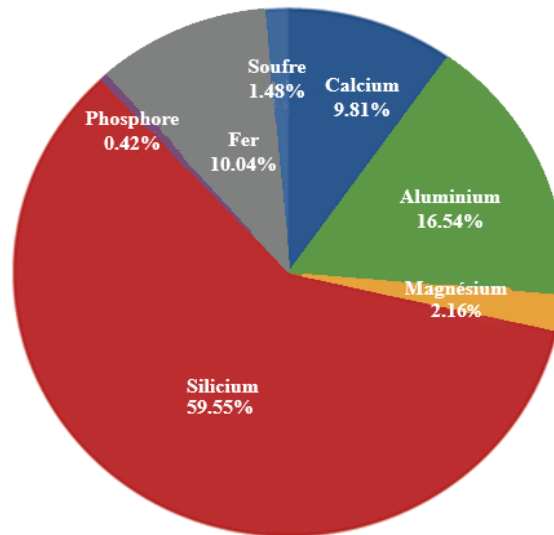


Figure 7: analyse chimique d'argile verte de type montmorillonite [3].

V.1 Structure de montmorillonite

La montmorillonite possède une structure cristalline dont la formule est $[Si_4Al_2O_{10}(OH)_2]$ [8], elles appartiennent à la famille des phyllosilicates 2: 1 et sont formés par une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques. Les ions Si^{4+} occupent les feuilles tétraédriques, tandis que les feuilles octaédriques contiennent Al^{3+} [10].

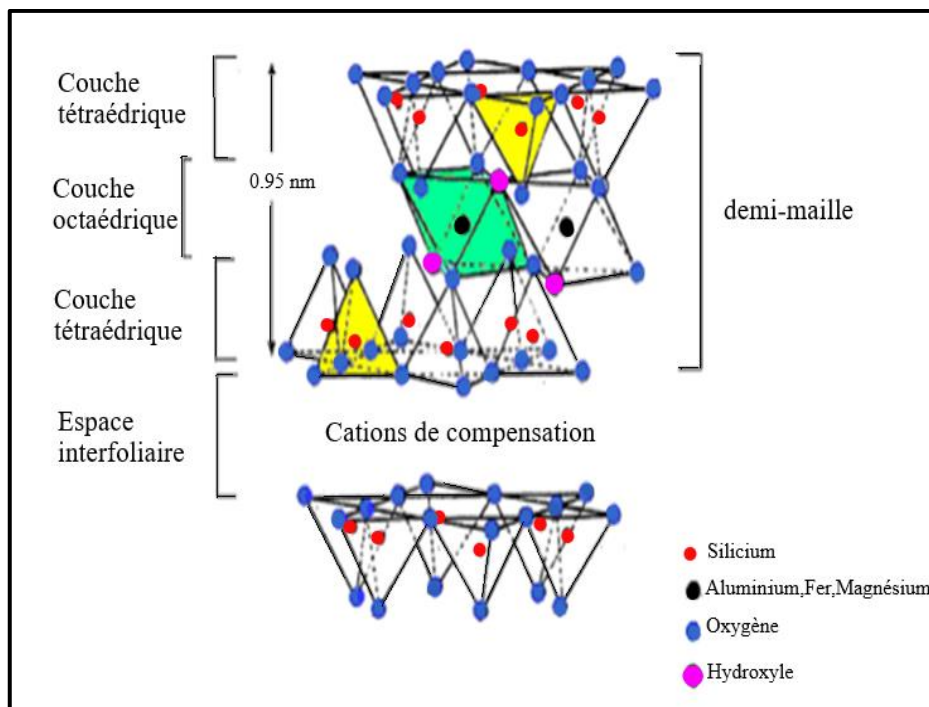


Figure 8: Structure cristalline de montmorillonite [6]

V.2 Propriétés de la montmorillonite

- **La capacité d'échange cationique(CEC)**

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs [14]. Elle s'exprime en milliéquivalent pour 100 gramme d'argile (meq /100 g), Pour une montmorillonite, la CEC oscille généralement entre 70 et 120 meq/100g [9].

Tableau 1: La CEC de quelques types d'argiles [17]

Minéraux argileux	CEC (meq /100g)
Kaolinite	3-15
Illite	10-40
Smectite	80-150

- **La surface spécifique**

Par définition, la surface spécifique représente la surface totale par unité de masse et on l'exprime généralement en m^2/g [13].

La fine taille des minéraux argileux leur confère une surface importante [5]. La surface spécifique des montmorillonites est de l'ordre de 600 à 800 m^2/g [14].

Tableau 2 : Grandeur des surfaces spécifiques de quelques argiles [17]

Argiles	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
Kaolinite	15
Illite	30
Smectite	800

- **Gonflement**

L'une des propriétés la plus remarquable de la montmorillonite est sa faculté de se gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses [11].

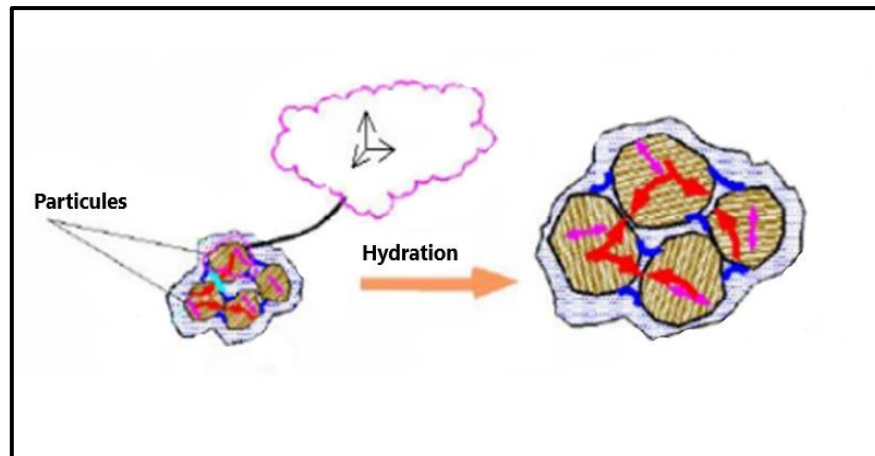


Figure 9 : Structure d'argile gonflante [11]

Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface [14].

V.3 Domaine d'utilisation de montmorillonite

- En pharmacie, le traitement de diverses manifestations gastroduodénales et coliques est basé sur les montmorillonites de par leur fort pouvoir couvrant et leurs propriétés anti-acides [9].
- pour le confinement des déchets radioactifs à haute activité [9].
- La Montmorillonite est une smectite de choix dans les procédés industriels de nettoyage des eaux polluées ou usées [7].
- En outre, les argiles ont des propriétés texturales qui permettent leur utilisation comme support catalytique pour de nombreuses réactions en synthèse organique (oxydation, déshydratation, addition, etc.) [17].

VI. L'activation de l'argile

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activités, tels la fabrication de médicaments, le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques. 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 [14].

Ce traitement crée une mésoporosité avec d'importants changements de texture et de structure [15].

VI.1 L'activation chimique

En utilisant en général le carbonate de sodium ou des acides forts [14].

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide (H_2SO_4 ou HCl) dans le but d'augmenter la porosité, la surface spécifique, et l'acidité de la surface. Elle fait augmenter la surface spécifique par la désagrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique [15].

VI.2 L'activation thermique [16]

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. Cette déshydratation libère des sites et accroît la surface spécifique de l'argile, alors que la capacité d'adsorption des matériaux traités est améliorée.

VI.3 Utilisation de l'argile comme catalyseur

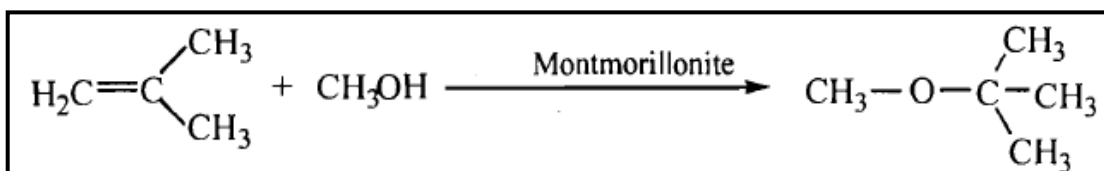
- ✓ Les argiles ont été utilisées dans la catalyse hétérogène du pétrole pour le transformer en essence [3].
- ✓ Elles ont des propriétés texturales qui permettent leur utilisation comme support catalytique pour de nombreuses réactions en synthèse organique (oxydation, déshydratation, addition, alkylation, etc.) [17].
- ✓ Elles sont également utilisées comme support pour la synthèse des catalyseurs hétérogènes pouvant servir à la dégradation des polluants organiques [17].

- ✓ la synthèse des nanocomposites argiles-oxydes métalliques permettent d'obtenir des matériaux d'intérêt catalytique pour les applications tels que le procédé Fenton et la photocatalyse [17].
- ✓ Les argiles activées à l'acide sulfurique constituent une gamme de catalyseurs acides particulièrement intéressants, elle est utilisée comme catalyseurs pour l'estérification de l'acide stéarique par l'éthanol [18].

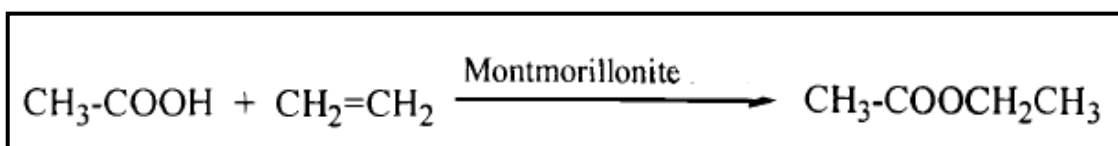
VI.4 Quelques exemples sur l'utilisation de la montmorillonite comme un catalyseur dans la synthèse organique [19]

La gamme de réactions qui ont été réalisées avec succès sur les catalyseurs d'argile comprennent l'addition, l'élimination, l'addition-élimination, substitution, oxydation réduction et autres. Il n'est pas possible de donner beaucoup d'exemples, mais on essaie de donner quelques exemples représentatifs de réactions qui fourniraient un matériel adéquat et suffisant pour avoir un aperçu de ce domaine de la synthèse organique.

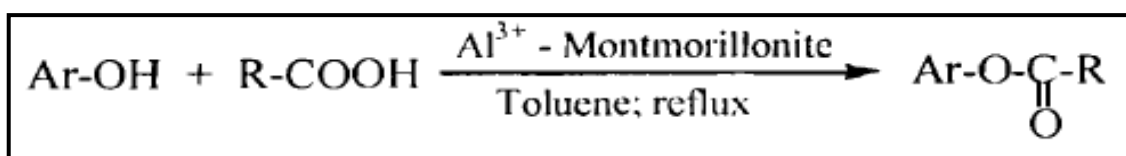
- ✓ Les éthers mixtes ou dissymétriques sont préparés efficacement par reflux d'une solution d'alcool et d'oléfine en utilisant montmorillonite échangé.



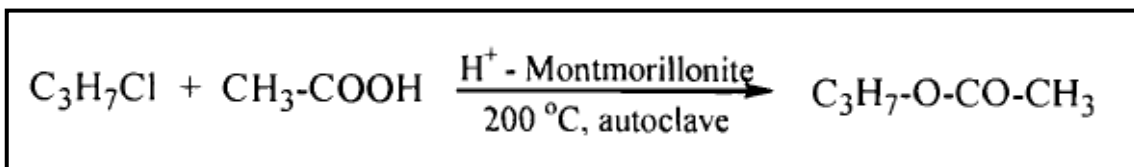
- ✓ Ajout d'acide carboxylique à un composé oléfinique conduisant en ester peut être produit dans la montmorillonite activée par un acide argile comme indiqué ci-dessous.



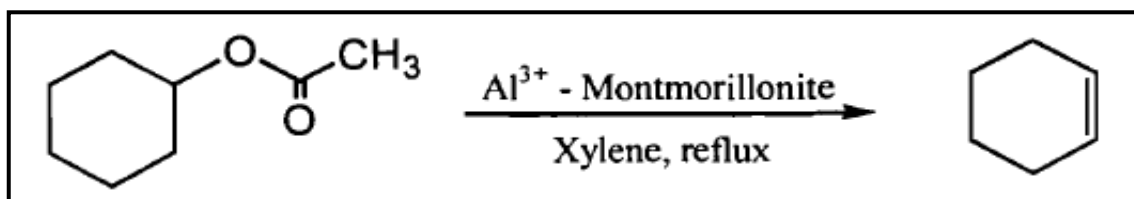
- ✓ Réaction des alcools ou des phénols avec des acides carboxyliques en présence des catalyseurs argileux dans des solvants conduit à des esters.



- ✓ La substitution de l'halogénure d'alkyle par l'acide carboxylique a été obtenue en chauffant les réactifs en présence d'argile acide.



- ✓ Réaction d'élimination : en l'absence de catalyseur, ces réactions nécessitent des températures supérieures à 400 ° C. Cependant, en utilisant la montmorillonite échangée, le même résultat peut être obtenu à 150 ° C.



RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographique

- [1]: B. KAFI, *Préparation et Caractérisation de Bentonite Modifiée par un Polyoxométallate Application à l'adsorption du Bleu de Méthylène*. Mémoire de master : Université Badji Mokhtar- Annaba, 2019, 55p
- [2]: L. Delcourt, *L'argile c'est sain et malin*, Leduc, France : Aubin, 2011 ,150p, ISBN : 9782355902895
- [3]: F. Hernot, *L'argile, son utilisation a l'officine*. Thèse de doctorat : Université Angers, 2016, 116p
- [4]: B. Baudouin .*L'argile et ses vertus*, Paris : Presses du Châtelet, 2012,192 p, ISBN 9782845923843
- [5]: J. Madejova, FTIR techniques in clay mineral studies. *vibrational spectroscopy*, 2003, 31,1-10
- [6]: S, Guggenheim et al. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association internationale pour l'étude des argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006, *clay minerals*, 2006, 41, 863-877
- [7]: D ,Guillemin. *Le rôle des matériaux hybrides a base d'argile dans la protection des œuvres d'art*. Thèse de doctorat : Université Sorbonne, 2018, 149p
- [8]: L, Bouna . *Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux*.Thèse de doctorat : Université de toulouse ,2012, 279p
- [9]: C, Vault . *Etudes des mécanismes d'exfoliation d'argile montmorillonite de synthèse par des ply(diméthylsiloxanes)PDMS*. Thèse de doctorat :Université de Aute Alsace ,2008,205p
- [10]: A, Benchabane. K, Bekkour. Effets of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions .*Rheologica Acta*, 2006,45,425-434

[11] : I, Belbachir. *Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds*. Thèse de doctorat : Université aboubekr belkaid, 2018, 121p

[12] : T, maison. *Analyse à l'échelle microscopique des phénomènes d'humectation et de dessiccation des argiles*. Thèse de doctorat : Ecole centrale des arts et manufactures (école centrale paris), 2011,235

[13] : A, El hachmi. *Argile et minéraux argileux : propriétés physico-chimiques et propriétés colloïdes*. Mémoire de master : Université Abdelmalek Essaadi, 2013 ,67p

[14] : F, Gomri. *Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols*. Mémoire de magister : Université Ferhat Abbas- Sétif, 2010, 192 p

[15] : G, Derafa. *Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques*. Mémoire de magister : Université Ferhat Abbas-Sétif-1-,2014 ,197p

[16] : Z, MAH. *Récupération des métaux lourds par l'argile de Maghnia modifiée : cas du cuivre et du plomb*. Mémoire de magister : Université d'Oran, 2006 ,147 p

[17] : T, D, Antoine. *Adsorbants et catalyseurs à base d'argile préparés par voie plasmachimique pour la dépollution des eaux résiduaires industrielles*. Thèse de doctorat : Université catholique de Louvain, 2014

[18]: S, Bouguerra Neji et al. Activation d'une argile smectite tunisienne à l'acide sulfurique : rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile. *Soc. Chim. Tunisie*, 2009, 11, 191-203

[19] : G, Nagendrappa. *Organic Synthesis using Clay Catalysts Clays for 'Green Chemistry*, *Resonance*, 2002

CHAPITRE III

LA CONDENSATION ALDOLIQUE

I. Introduction

Le développement des nouvelles réactions pour synthétiser des nouvelles molécules, représente l'axe majeur de la recherche scientifique en synthèse organique, puisque ces dernières ayant des applications très importantes dans la chimie médicinale, les cosmétiques et les produits agrochimiques.

La réaction de condensation aldolique est importante en synthèse organique parce qu'elle fournit une méthode très efficace pour unir deux petites molécules en créant une liaison carbone-carbone entre elles. Les produits obtenus de la condensation aldolique sont des dérivés carbonylés α,β -insaturés biologiquement actif et leur efficacité a été démontrée contre plusieurs maladies notamment le cancer [24] et le rhumatisme [25, 26].

II. La condensation aldolique

II.1 Principe

La condensation aldolique qui a été découverte par WURTZ en 1872 est une des réactions de base en chimie organique, permettant la création d'une liaison carbone-carbone [2]. C'est une réaction acido ou baso catalysée qui se produit entre deux cétones et / ou aldéhydes (qui possèdent un hydrogène α) conduisant d'abord à une β -hydroxycétone ou β -hydroxyaldéhyde, puis elle est suivie de crotonisation (déshydratation) pour éliminer « H_2O » afin de donner des énones [5]. La condensation aldolique fournit un moyen de synthétiser des composés carbonylés α, β -insaturés[4] (figure 1).

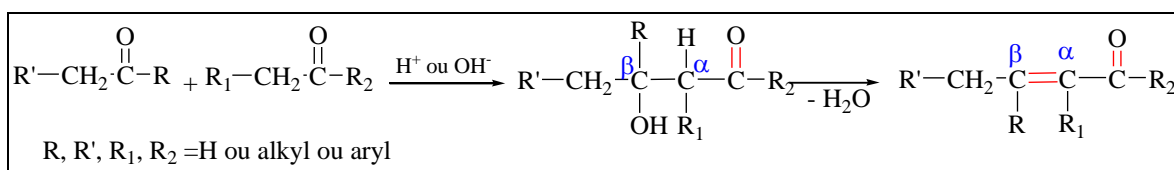


Figure 1 : Schéma réactionnel d'une condensation aldolique [2].

On l'appelle souvent aldolisation, s'il y a formation d'un aldéhyde alcool (l'aldol) : c'est le cas de la condensation aldéhyde + aldéhyde ou la cétoaldolisation s'il y a formation d'une cétone- alcool (l'acétol) : c'est le cas de condensation (aldéhyde + cétone) et (cétone + cétone).

On notera que les angles – saxons utilisent les termes « aldol » et « aldolisation » pour désigner tous ces composés carbonylés β - hydroxylés et les réactions de condensation qui leur donnent naissance [17].

II.1.1 Mécanisme de condensation aldolique [2]

La condensation aldolique peut être catalysée par un acide ou par une base :

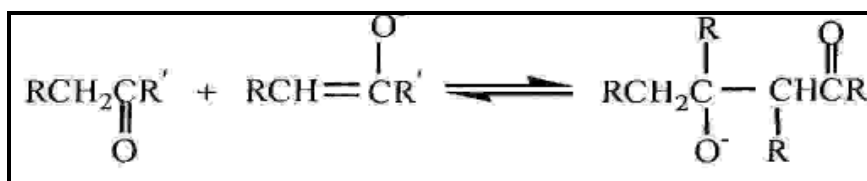
II.1.1.1 Mécanisme baso- catalysé

Le mécanisme de la réaction de condensation aldolique baso-catalysé implique la formation d'un ion énolate, suivie par l'addition de ce dernier sur le groupe carbonyle de l'aldéhyde ou de la cétone.

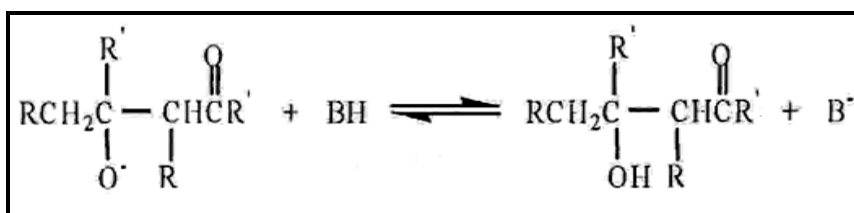
1. Phase d'addition :

a) Formation d'énolate:

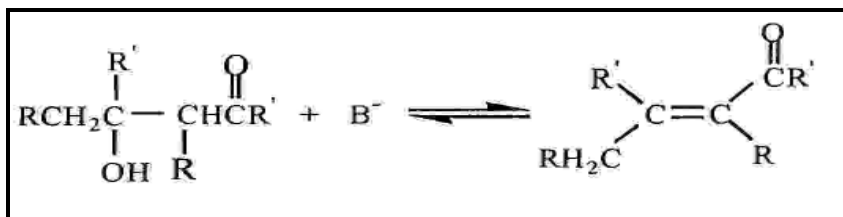
b) Addition nucléophile :



c) Transfert de proton :



2. Phase de déshydratation :



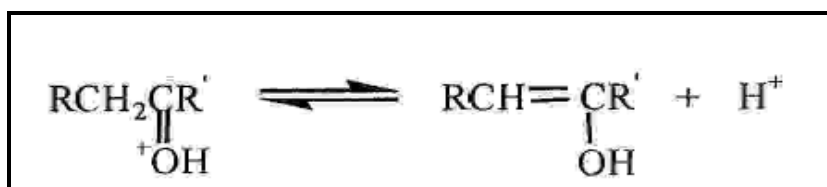
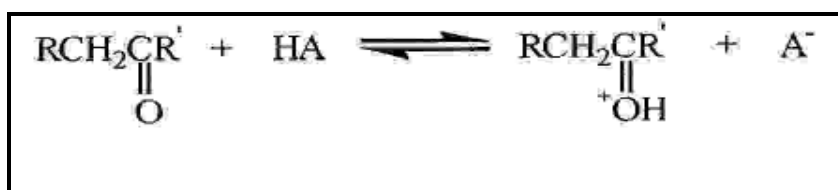
B^- : catalyseur basique

II.1.1.2 Mécanisme acido-catalysé

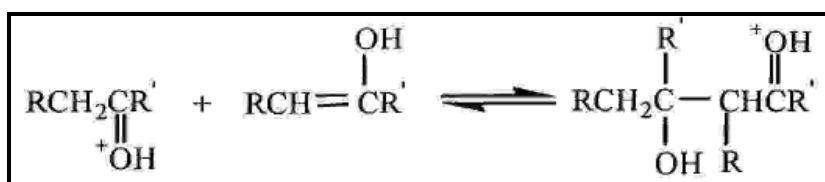
Dans la condensation acido-catalysé, c'est le tautomère énolique de l'aldéhyde ou de la cétone qui joue le rôle de nucléophile.

1. Phase d'addition

a) énilisation :



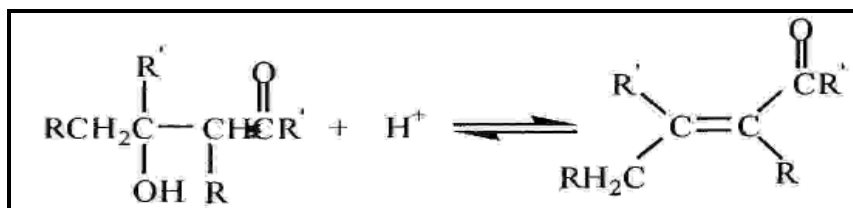
b) Addition nucléophile :



c) Transfert de proton :



2. Phase de déshydratation :



HA : catalyseur acide

R, R', R'' : H ou alkyle ou aryle

II.2 Les différents types de condensation aldolique [17]

Ces réactions se font entre deux groupements carbonylés et impliquent la combinaison d'étapes d'addition nucléophile et de substitution en α , tandis que l'autre partenaire (l'électrophile accepteur) subit une réaction d'addition nucléophile selon la nature des partenaires carbonylés, on connaît le type de réaction de condensation aldolique, mais le mécanisme général reste le même.

a) Auto Condensation [18,19]

L'auto condensation est une réaction déroulant entre deux molécules identiques, deux aldéhydes ou deux cétones.

b) Condensation aldolique intramoléculaire [20]

Cette réaction est efficace en présence d'une molécule qui a deux fonctions cétones.

c) Condensation aldolique mixte [21]

La réaction mettant en jeu entre deux composés carbonylés différents est dite condensation aldolique mixte.

d) Réaction aldolique croisée

L'aldolisation croisée est un moyen efficace pour préparer des cycloalcanones substituées en α et α' par des motifs benzylidènes [6,13].

e) Réaction de Claisen schmidt

La réaction de Claisen-Schmidt est une réaction de condensation entre une cétone énolisable et un composé carbonyle non énolisable (exemple : aldéhyde aromatique) catalysée par une base ou un acide [22,23].

Dans ce travail on s'intéresse beaucoup plus à la condensation aldolique croisée et la réaction de Claisen-Schmidt.

II.2.1 Réaction aldolique croisée

La condensation aldolique croisée est une réaction entre une molécule de cyclohexanone et deux molécules du benzaldéhyde, elle est représentée par le schéma suivant :

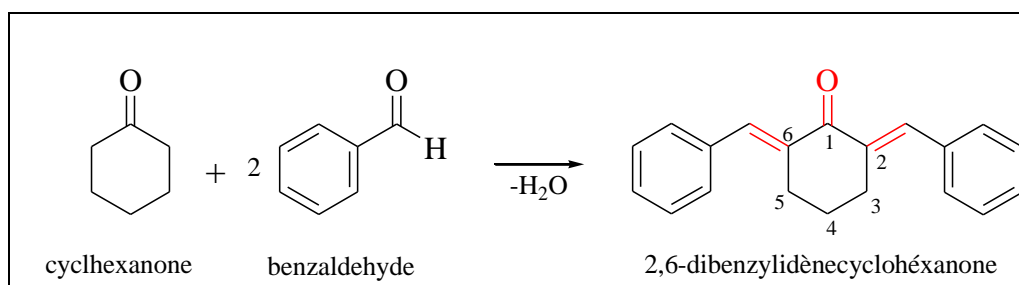


Figure 2: Schéma réactionnel d'une réaction aldolique croisée [7]

II. 2. 1. 1. Intérêt de produits de condensation aldolique croisée

Le fragment 2,6-dibenzylidèncyclohexanone est un pharmacophore polyvalent, car les composés portant cette unité structurale possèdent un large spectre d'activités biologiques telles que l'inhibition de l'intégrase du VIH-1, cytotoxique, propriétés chimiopréventives et antioxydante. La synthèse de les bis (arylméthylidène) cycloalcanones ont attiré l'attention des chimistes synthétiques organiques / médicaux [8].

Ces entités sont utilisées comme précurseurs dans la synthèse de dérivés pyrimidiques bioactifs, dérivés particulièrement intéressants en raison de leurs utilisations en agrochimie, en parfumerie et comme intermédiaires en chimie médicinale [6,13].

II.2.1.1 Les différents catalyseurs utilisés dans la condensation aldolique croisé:

Les différents catalyseurs sont représentés dans le tableau 1

Tableau 1: Catalyseurs utilisés dans la réaction de condensation aldolique croisé

Catalyseur	Temps	Rendement
ABM dopé au NaNO_3 [6]	10 min	94%
$\text{TiCl}_3(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ [6]	2 h	96%
$\text{SiO}_2\text{-OK}$ [6]	3 h	88%
RuCl_3 [6]	12 h	94%
I_2 [6]	4 h30 min	94%
NaOH [30]	30 min	80%

II.2.2 Réaction de Claisen Schmidt

Ces réactions sont nommées d'après [Rainer Ludwig Claisen](#) et [JG Schmidt](#), qui ont publié sur ce sujet en 1880 et 1881 [9].

Cette réaction a été appliquée à la préparation des chalcones, flavanones et d'autres composés biologiquement actifs, elle est représentée par le schéma suivant :

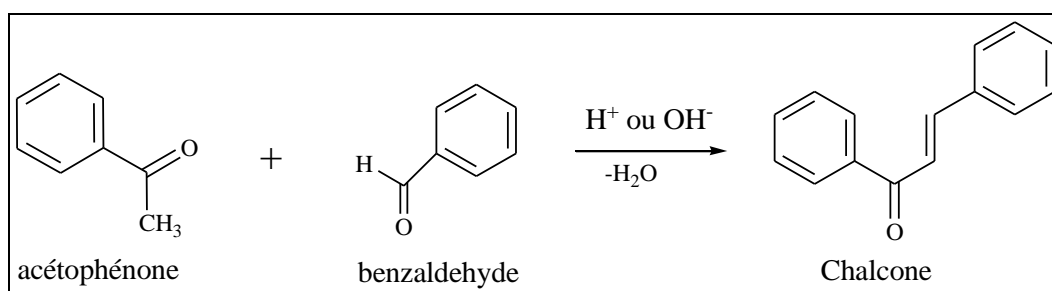
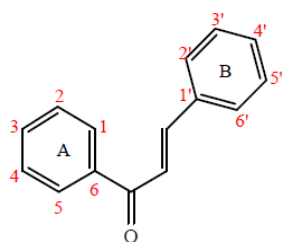


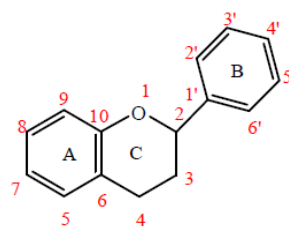
Figure 3: Schéma réactionnel d'une condensation de Claisen-Schmidt [9].

Les chalcones ou 1,3-diphénylpropénone (ou benzylideneacetophenone)[1], constituent une classe importante des cétones α, β - insaturées. La structure la plus simple est celle de la chalcone, qui est une énone α, β -insaturée aromatique appartenant à la

famille des flavonoïdes, des substances très répandues dans le règne végétal qui ont un rôle biologique important [27].



Chalcone

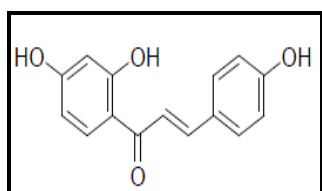


Flavonoïd

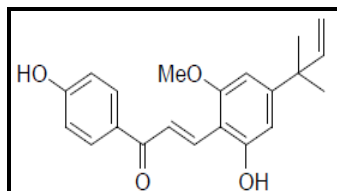
II.2.2.1 Intérêts des chalcones [14]

Les chalcones sont des cétones α,β - insaturées, sont obtenus par voie synthétique ou par extraction des plantes (la cannelle, la réglisse, la curcumine, cônes du houblon ...). Elles sont importantes dans le domaine biologique et médical par leurs activités efficaces contre plusieurs maladies notamment le cancer, le paludisme Le rhumatisme, le diabète ...etc. [28, 29]. On peut citer quelques exemples :

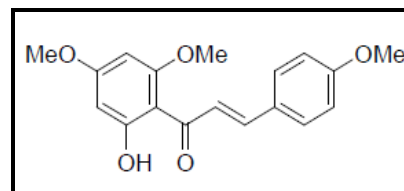
- **Activité anticancéreuse**



Isoliquiritigenin

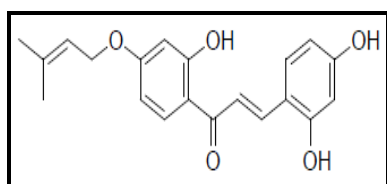


Licochalcone

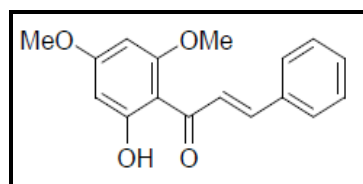


Flavokawain

- **Activité anti-inflammatoire** : Un puissant anti-inflammatoire se trouve dans les molécules 4-Hydroxycorodoin et Flavokawain B

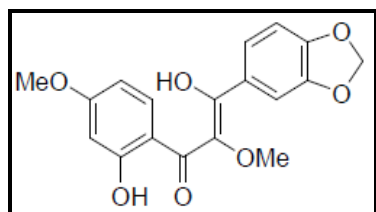


4-Hydroxycorodoin

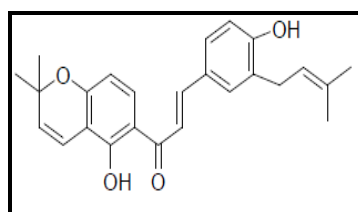


Flavokawain B

- **Activité antioxydante**

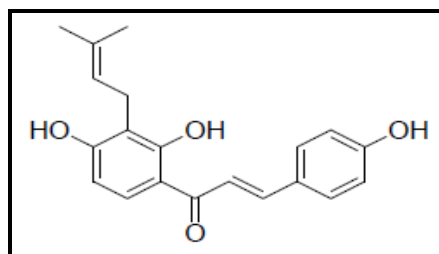


Karanjapin



paratocarpin B

- **Activité antimicrobienne :** la molécule Isobavachalcone possède une activité antimicrobienne très importante



Isobavachalcone

- **Activité antimalarique**

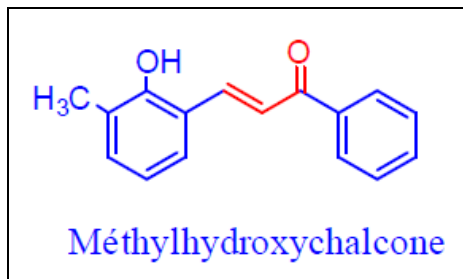
Les chalcones à noyau quinoléique sont très efficaces contre la malaria

Tableau 2: Les chalcones quinoléiques contre la malaria [27].

Molécule	R ₁	R ₂	R ₃
	H	CH ₃ O	CH ₃ O
	CH ₃ O	H	CH ₃ O
	F	H	F

- **Activité contre le diabète**

La méthylhydroxychalcone présente dans la cannelle a été considérée comme un mimétique de l'insuline, capable d'améliorer la réponse à l'insuline chez les diabétiques [27].



II.2.2.2 Les différents catalyseurs utilisés dans la réaction de Claisen-Schmidt

Les différents catalyseurs sont représentés dans le tableau 2 :

Tableau 3: les catalyseurs utilisés dans la réaction de Claisen-Schmidt

Les catalyseurs	Temps	Rendement
Zéolite [6]	3 h	46%
Hydroxyapatite [6]	60 min (irradiation micro-ondes)	80%
NaNO ₃ / hydroxyapatite [6]	12 h	98%
KF/ABM [6]	12 h	97%
KOH [15]	2 h	60%
NaOH [27]	4 h	87%

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

References bibliographiques

- [1]: V. Arnold, *Chemical Physics Research Trends*. New York: Nova science publishers, Inc, 2007,352 p, ISBN-10: 1600215544
- [2]: W. Dammene Debbih, *synthèse des cétones α,β -insaturées*. Mémoire de magister: Centre universitaire Larbi ben m'hidi Oum Oum el Bouaghi, 2002, 55p
- [3]: P. Fellmann et al, Condensation aldolique : effets de substituants alcoyles sur la stéréochimie de la réaction entre un enolate et un aldehyde ou une cétone , *Tetrahedron*, 1978 , 34 , 1343-1347
- [4]: T.W. Graham Solomons et al, *Organic Chemistry*, 12th éd, United States of America, Wiley, 2016, 1293 p, ISBN 9781118875766
- [5]: S. Aberkane. S, Hafsi. *Synthèse structure de nouveaux dérivés pyrazoliniques*. Mémoire de master : Université Larbi Ben M'Hidi (Oum el Bouaghi), 2011, 59p
- [6]: Y. Riadi. *Catalyse en synthèse organique : valorisation d'un biocatalyseur original et synthèse pallado-catalysée de nouveaux dérivés pyridopyrimidiniques*. Thèse de doctorat : Université d'Orléans, 2013, 338p
- [7]: J. Mesplède, Christine. Saluzzo ,*100 manipulations de chimie organique et inorganique*, France : Bréal, 2004, 287 p. ISBN : 2749503523
- [8]: B. Srikant et al, Dual-activation protocol for tandem cross-aldol condensation: An easy and highly efficient synthesis of α, α' -bis (aryl/alkylmethylidene)ketones, *Journal of Molecular Catalysis A,Chemical* , 2006, 260, 235–240
- [9]: N. Ziani, *synthèse des hétérocycles par la réaction 1,3-dipolaire*. Thèse de doctorat : Université Elhadj-Lakhdar, 2016, 190p.
- [10]: R. Benjamin, *Synthèse et vectorisation de biomolécules de type chalcones en vue d'une application anticancéreuse*.Thèse de doctorat : Université de Limoges, 2016,254p
- [11]: I. Géraldine, *Contribution à la chimie des flavonoïdes : Accès à des analogues de pigments du vins rouges*. Thèse de doctorat : Université louis pasteur de Strasbourg école doctorale de chimie, 2007, 207

- [12] : D. Dridi, *Synthèse de dérivés coumariniques d'intérêts biologiques et antioxydants*, Thèse de doctorat : Université de Carthage , 2015, 146p
- [13]: Y. Riadi et al, Animal bone meal as an efficient catalyst for crossed-aldol condensation, *Tetrahedron Letters*, 2010, 51, 6715-6717
- [14] : D. bouzaouia. *Synthèse de dérivées de 1,4-dihydrobenzo [4,5] imidazo [1,2a] pyrimidin-2-yl)-2H-chromen-2-one à partir de dérivées d'acryloyl-2 H-chromen-2-one*. Mémoire de master : Université, zain achor, djelfa, 2014, 31p
- [15] : I.F.Z. Benaicha , A. Teguiég, *Optimisation des conditions de synthèse de : (E) 1,3 – diphénylprop - 2 - ène - 1 - one (chalcone)*. Mémoire de master : Centre universitaire belhadj bouchaib d'aïntemouchent, 2018, 35p
- [16]: B. C. Gates, K, Helmut. *advances in catalysis*. Paris: Elsevier Inc, 2006, 326p, ISBN 9780120078493
- [17]: J.D.Roberts et al, *Chimie organique moderne*. Paris : Ediscience, 1968, 356p
- [18]: G. Dévoré, *Chimie organique, les grandes fonctions simples*, 3^{ème} éd. Paris, Saint –Germain, 1967
- [19]: P. Arnand, *Cours de chimie organique*. 15^{ème} éd, Dunaud, Paris, 1990
- [20]: C. Sundberg, *chimie organique Avancée, Réactions et synthèses, vol 2*, De Boeck and Larcier. S. A, Paris, 1997
- [21]: C. Bellec, *PCEM Dentaire Pharmacie DEUG Chimie organique*. Vuibert, 2002, 297 p, ISBN 10 : 2711789993
- [22]: L, Claisen. A, Claparède. Condensationen von Ketonen mit Aldehyden, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. 1880, 14, 2460-2468
- [23] : J. G. Schmidt, Ueber die Einwirkung von Aceton auf Furfurol und auf Bittermandelöl in Gegenwart von Alkalilauge. *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, 1881, 14, 1459–1461

[24]:S. Ducki et al, Synthesis and cell growth inhibitory properties of substituted (E)-1-phenylbut-1-en-3-ones. *Planta medica*, 1995, 61, 586-589

[25]:F. Dorvault, *L'officine*, 21^{ème} éd, Vigot, 1982, ISBN-10: 2711408302

[26]:R.H. Erichson et al, Synthesis of 3-and 5'-substituted flavone-8-carboxylic acids as 'three-armed' leukotriene CysLT₁ receptor antagonists, *Med. Chem.* 1992, 35, 1526 – 1535

[27]:N. Ziani, *synthèse des hétérocycles par la réaction 1,3-dipolaire*. Thèse de doctorat : Université de Batna, 2016, 193p

[28]: S. Ducki et al. Isolation of E -1-(4'-Hydroxyphenyl)-but-1-en-2-one from *Scutellaria barbata*, *Planta Medica*. 1996, 62, 185-186

[29]: L.Rongshi et al. In Vitro Antimalarial Activity of Chalcones and Their Derivatives *Med.Chem.* 1995, 38, 26, 5031-5037

[30]: Julien, *composés carbonylés partie B : réactivité en position α du groupe carbonyle*, [en ligne]. 2006, 21p. [Consulté le 15/10/2020]. Disponible à l'adresse « [hhh://gwenaelm.free.fr/physique/physchim/capes/doc/julien_lalande/O4B](http://gwenaelm.free.fr/physique/physchim/capes/doc/julien_lalande/O4B) »

CHAPITRE IV :

**Partie expérimentale,
résultats et discussion**

I. Introduction

Dans le présent mémoire, nous nous sommes intéressés à la réaction de la condensation aldolique. L'objectif de ce travail est d'utiliser de nouveaux catalyseurs respectant l'environnement et peu coûteux dans cette réaction, et dans cette perspective, la montmorillonite de Maghnia est le catalyseur hétérogène choisis dans nos expériences.

La méthode de préparations des catalyseurs, ainsi que les procédures de synthèse sont détaillées dans ce chapitre.

II. Technique de caractérisation

II. 1. La technique de caractérisation CCM

La Chromatographie sur Couche Mince (C.C.M) est une technique qui permet d'identifier les constituants d'un mélange. Cette méthode très facile à mettre en œuvre, elle présente l'avantage de ne nécessiter que peu de matériel et donner des résultats facilement interprétables.

Adaptée pour des composés liquides, qu'il convient alors de diluer, ou des composés solides, qu'il faut mettre en solution [1].

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

- ✓ Une petite quantité du mélange à purifier est déposée sur la plaque de chromatographie.
- ✓ La plaque CCM est ensuite placée au contact de l'éluant.
- ✓ L'éluant migre de bas en haut, le long de la plaque CCM.
- ✓ L'éluant entraîne ainsi les constituants du mélange vers le haut de la plaque. C'est le phénomène d'élution.
- ✓ Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique de la substance. C'est la migration différentielle.
- ✓ On compare la hauteur des taches issues du mélange à celles des témoins. Les taches qui sont arrivées à la même hauteur sont constituées d'un même produit

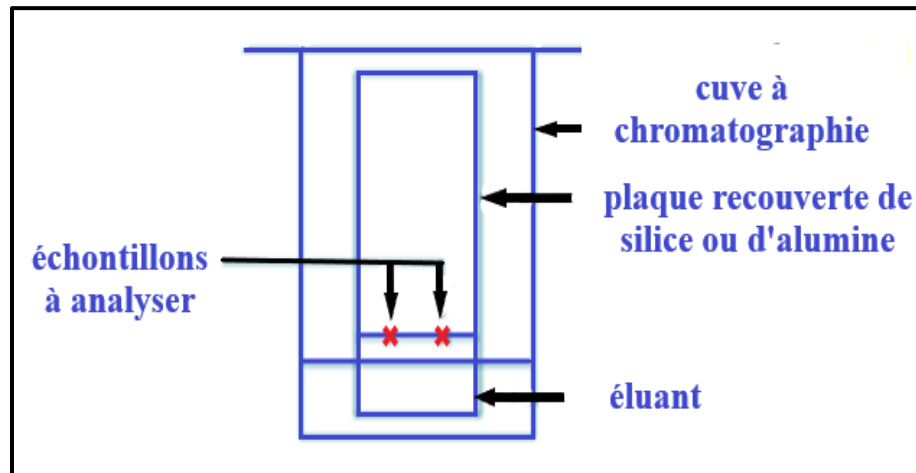


Figure 1: Montage d'une chromatographie sur couche mince [2].

II. 2. Choix de l'éluant

Le choix de l'éluant est essentiel il est important de savoir le choisir, l'éluant est souvent un mélange de plusieurs (2 ou 3) solvants dans des proportions bien établies.

II. 3. Rapport frontal

Le rapport frontal R_f d'une espèce chimique donnée est égal au rapport de la distance h parcourue par l'espèce sur le support, par celle, H , parcourue par l'éluant :

$$R_f = h/H$$

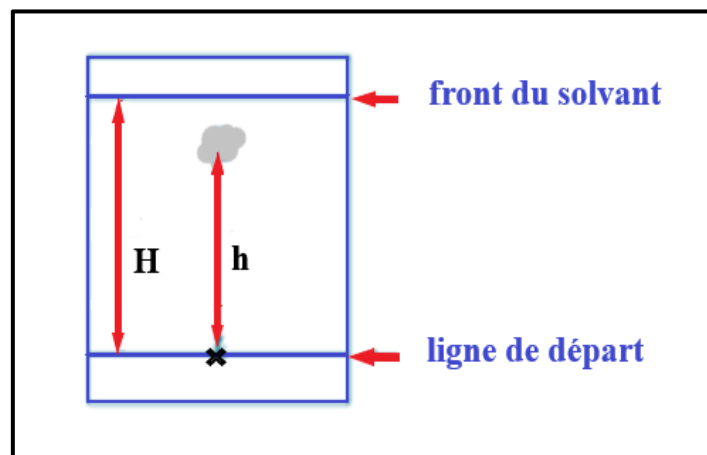


Figure 2: le rapport frontal à partir d'une CCM [2].

III. Préparation des montmorillonites échangées

Le minerai choisi est une montmorillonite algérienne qui provient des gisements de Hammam Boughrara de Maghnia à l'ouest algérien (on peut l'appeler la Maghnite) fournie par l'ENOF (entreprise nationale des substances utiles et matériaux non ferreux).

La montmorillonite échangée par Na^+ , H^+ , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} nous a été fournie par Pr Bouremmad Farida.

La montmorillonite échangée par le Ce^{3+} et Al^{3+} a été préparée suivant les étapes décrites ci-dessous:

III. 1. Préparation de catalyseur argile- Ce^{3+}

- L'argile- Ce^{3+} a été obtenue par chauffage de 20 g de l'argile- Na^+ avec 200 ml d'une solution de CeNO_3 (1M) à 60°C sous agitation pendant 24 h.
- Après, le mélange subit une filtration par le papier filtre pour séparer le catalyseur et le filtrat.
- Cette opération est répétée 4 fois.
- Puis on lave plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer les ions de NO_3^- qui sont contrôlés par une mesure de pH.
- Les échantillons obtenus ont été ensuite séchés à l'étuve à 100°C puis broyé et conservée dans le dessiccateur avec le gel silica jusqu'au moment de l'utilisation.

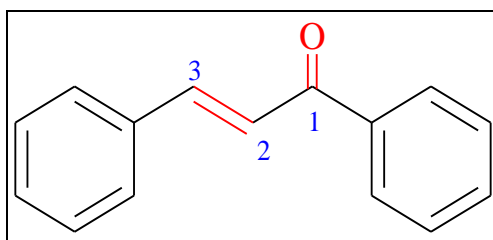
III. 2. Préparation de catalyseur argile- Al^{3+}

On applique le même procédé précédent avec l'utilisation de solution de sulfate d'alumine au lieu de solution de CeNO_3 .

IV. Procédures de synthèse

IV.1 Réaction de Claisen Schmidt

Préparation de la 1,3-diphénylpropénone (Chalcone)



1,3-diphenylpropénone (Chalcone)

Dans un ballon, un mélange du benzaldéhyde (0,530 g), de l'acétophénone (0,6 g), du catalyseur (0,1 g) et du méthanol (5 ml) a été laissé sous agitation magnétique à température ambiante (figure 4). L'évolution de la réaction a été suivie par CCM (une prise du milieu réactionnel est effectuée chaque 30 minute). Le mélange réactionnel a été ensuite filtré et le catalyseur a été lavé avec du dichlorométhane (2 fois x 20ml) pour débarrasser le produit final de catalyseur. Le solvant a été éliminé à l'aide de rota vapeur et le résidu est recristallisé par l'éthanol pour conduire au produit désiré [3].

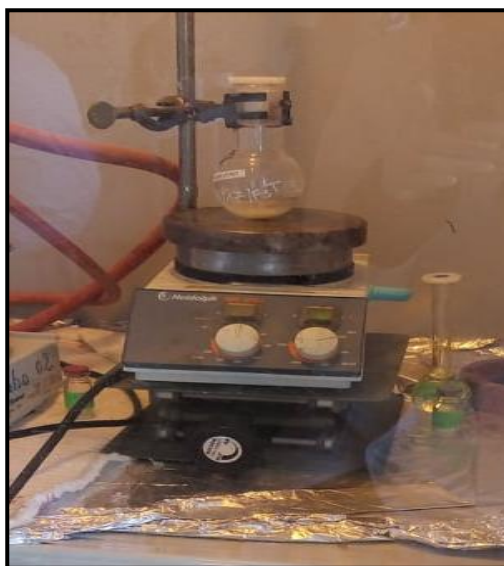
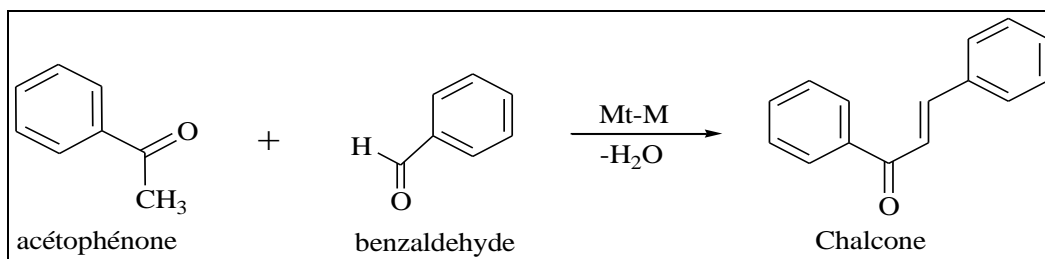


Figure 3: montage de réaction

IV.1.1 Résultats et discussion

Le benzylidenacétophénone (Chalcone) a été préparé selon la synthèse de **Claisen Schmidt** en faisant réagir le benzaldéhyde avec l'acétophénone en présence de la montmorillonite échangée selon le schéma réactionnel suivant :



Mt : montmorillonite ; M : Co^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} , Cr^{3+} , H^+

Figure 4: Schéma réactionnel de la préparation du Chalcone

-Caractérisation du produit obtenu

Le produit obtenu est sous forme d'une poudre jaune

$R_f = 0.56$ (acétate d'éthyle : cyclohexane 4/6)

$P_f : 58\text{ C}^\circ$ Litt : $56-58\text{ C}^\circ$ [3].

a) Effet du cation échangé

Les argiles étudiées sont des argiles modifiées de manière à créer des sites d'adsorption spécifiques, cela donne à l'argile des propriétés catalytiques et adsorbantes très intéressantes (réseau microporeux très développé, grande surface spécifique, stabilité thermique remarquable, grande acidité de surface,...).

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

Tableau 1: Rendements pour différents catalyseurs

Catalyseur	Argile- H^+	Argile- Co^{2+}	Argile- Na^+	Argile- Fe^{2+}	Argile- Cr^{3+}
Temps (h)	20	20	20	20	21
Rdt (%)	16	23	R^{ion} non terminée	Non calculé	R^{ion} non terminée

Dans ce cas, le meilleur résultat a été obtenu en utilisant l'argile- Co^{2+} (23%) suivie par l'argile- H^+ (16%). La réaction catalysée par l'argile- Fe^{2+} est terminée après 20 heures, mais malheureusement le rendement n'est pas calculé. La réaction catalysée par l'Argile- Cr^{3+} et l'Argile- Na^+ n'ont pas terminé après plus de 20 heures.

Ces résultats sont d'abord liés à la capacité d'échange cationique, mais d'un autre point de vue on peut lier les résultats à l'électronégativité du cation, sachant que le Co^{2+} est plus électronégatif que Cr^{3+} et Na^+ ; nous supposons que cette propriété influe directement sur l'acidité des cations. Plus l'électronégativité augmente, plus l'acidité augmente et plus le rendement est élevé.

Effet de quelques paramètres

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

b) Effet de quantité du catalyseur

- Pour le catalyseur Argile- Na^+

Tableau 2: Rendement pour différents quantités de l'argile- Na^+

Quantité de catalyseur (g)	0.1	0.3
Temps (h)	20	18
Rdt (%)	R^{ion} non terminée	21

- Pour le catalyseur Argile- H^+

Tableau 3: Rendement pour différents quantités de catalyseur Argile- H^+

La quantité de catalyseur (g)	0.1	0.3	0.6
Temps (h)	20	14	4
Rdt (%)	16	R^{ion} non terminée	R^{ion} non terminée

- Pour le catalyseur Argile-Co²⁺

Tableau 4 : Rendement pour différents quantités de catalyseur Argile-Co²⁺

La quantité de catalyseur (g)	0.1	0.3	0.6
Temps (h)	20	8	4
Rdt (%)	23	R ^{ion} non terminée	R ^{ion} non terminée

- Pour le catalyseur Argile-Fe²⁺

Tableau 5: Rendement pour différents quantités de catalyseur Argile- Fe²⁺

Quantité de catalyseur (g)	0.1	0.3
Temps (h)	20	14
Rdt (%)	R ^{ion} non terminée	R ^{ion} non terminée

- Pour le catalyseur argile-Cr³⁺

Tableau 6: Rendement pour différents quantités de catalyseur Argile-Cr³⁺

La quantité de catalyseur (g)	0.1	0.3
Temps (h)	21	6
Rdt (%)	R ^{ion} non terminée	R ^{ion} non terminée

D'après les résultats obtenu avec l'argile-Na⁺ on peut constater que le rendement s'améliore en augmentant la quantité du catalyseur, ceci peut être expliqué par le fait qu'en augmentant la masse du catalyseur, les sites actifs augmentent, et donc le rendement augmente.

On peut constater aussi qu'il ya une diminution du temps de réaction avec l'augmentation de la quantité du catalyseur (dans le cas de l'argile-Na⁺), donc la quantité de catalyseur influe sur le temps de réaction.

c) Effet du solvant

Sachant que le solvant est un liquide généralement inerte qui dissout les réactifs, leur permettant ainsi d'entrer en contact et d'interagir. Nous avons étudié l'effet de nature du solvant sur la réaction de la condensation aldolique, pour cela on choisit différents solvants pour les appliquer sur cette réaction (Méthanol, Eau distillée, Ethanol, Dichlorométhane) sachant que la quantité du catalyseur utilisée est 0.1 g.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 7 et 8

❖ Pour le catalyseur l'argile-H⁺

Tableau 7: Rendement pour différents type de solvants

Solvant	Méthanol	Eau distillée
Temps (h)	20	9
Rdt (%)	16	89

❖ Pour le catalyseur argile-Co²⁺

Tableau 8: Rendement pour différents solvants (5ml)

Solvant	Méthanol	Eau distillée
Temps (h)	20	10
Rdt (%)	23	Non calculé

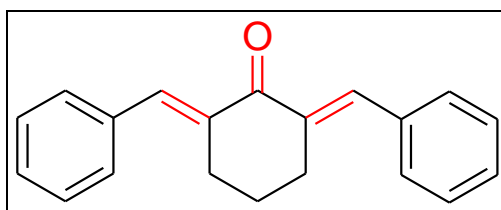
On peut constater que l'effet du solvant est notable sur la cinétique et le rendement de la réaction.

Les meilleurs résultats du point de vue du temps et du rendement ont été obtenus en utilisant l'eau distillée comme solvant. Cela se justifie par l'utilisation de l'eau comme solvant conduit à une solubilité très satisfaisante des réactifs.

En présence de méthanol comme solvant, nous constatons malheureusement un faible rendement avec une longue durée.

IV.2 Réaction de condensation aldolique croisé

Préparation de 2,6-Dibenzylidène-cyclohexanone



2,6-Dibenzylidène-cyclohexanone

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre a été introduit un mélange du cyclohexanone (0,2 g), du benzaldéhyde (0,4 g), de l'argile- Na^+ (0,1 g) et le méthanol (10 ml). Le mélange a été chauffé à reflux sous agitation magnétique. L'évolution de la réaction a été suivie par CCM (une prise du milieu réactionnel est effectuée chaque 30 minute). Le mélange réactionnel est ensuite filtré et le catalyseur a été lavé avec du dichlorométhane (2 fois x 20ml) pour débarrasser le produit final de catalyseur. Le solvant a été éliminé à l'aide de rota vapeur et le résidu est recristallisé par l'éthanol pour conduire au produit désiré [3].

IV.2.1 Résultats et discussion

Le 2,6-Dibenzylidène-cyclohexanone a été préparé en faisant réagir le benzaldéhyde avec le cyclohexanone en présence de la montmorillonite échangée par Na^+ selon le schéma réactionnel suivant :

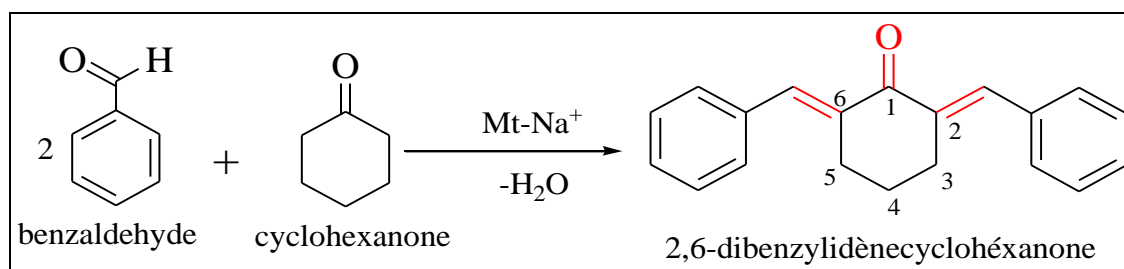


Figure 5: synthèse du 2,6-Dibenzylidène-cyclohexanone

Dans cette réaction nous n'avons testé qu'un seul catalyseur qui est l'argile- Na^+ avec changement de la quantité du catalyseur et le solvant. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 9 et 10

a) effet de la quantité du catalyseur

Tableau 9: Rendement pour différents quantités de l'argile-Na⁺

Quantité de catalyseur (g)	0.1	0.2
Temps (h)	8	8
Rdt (%)	R ^{ion} non terminé	R ^{ion} non terminé

Dans ces essais et après huit heures de temps, aucun résultat n'a été obtenu.

b) Effet du solvant

Tableau 10: Rendement pour différents solvants de catalyseur Argile -Na⁺

Le solvant	Méthanol	Eau distillée
Temps (h)	8	6
Rdt (%)	R ^{ion} non terminée	R ^{ion} non terminée

Même remarque pour ces essais, c'est à dire après huit heures de temps, aucun résultat n'a été obtenu.

Malheureusement vu la situation actuelle « COVID-19 », la pluparts des réactions ont été arrêtées !!!!!

Remarque : Nos expériences ont été réalisées dans une période de **15 jours.**

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographique

[1] : R, Tristan. *Chimie PC/PC* Tout-en-un - 2 e année: Un accompagnement au quotidien*. Italie : De Boeck Supérieur, 2014, 1136 p. ISBN 978-2-8041-8774-3

[2] : B, Séverine ; N, Simon (Professeur de physique). *Physique Chimie, Terminale S: enseignement de spécialité*. Editions Bréal, 2008 ,191 p .ISBN 29782749505800

[3] : Y, Riadi. *Catalyse en synthèse organique : valorisation d'un biocatalyseur original et synthèse pallado-catalysée de nouveaux dérivés pyridopyrimidiniques*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2013, 338p.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans notre étude nous valorisons une argile de type montmorillonite venant du gisement de Maghnia, en vue des caractéristiques intéressantes qu'elle développe (capacité d'échange cationique, surface spécifique ...), son aspect environnemental, son coût et sa disponibilité. Pour notre part, nous allons tester la montmorillonite dans la réaction de la condensation aldolique.

L'objectif essentiel de notre travail est de tester l'effet du cation échangé dans la montmorillonite sur la réaction de la condensation aldolique. Les produits issus de cette réaction sont principalement les chalcones et les dibenzylidèncyclohexanones qui sont des intermédiaires importants dans la production des médicaments.

Au terme de notre travail, qui a commencé par une recherche bibliographique sur la catalyse en général, l'argile, et la réaction de condensation aldolique suivie d'une étude expérimentale dans laquelle un mode opératoire a été suivi et qui a concerné :

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

Les résultats obtenus ont montré que :

- ✓ Le solvant joue un rôle important: les meilleurs résultats pour la réaction de Claisen Schmidt ont été obtenus en utilisant l'eau distillée comme solvant
- ✓ la quantité de catalyseur joue un rôle indispensable : lorsqu'on augmente la masse des catalyseurs le rendement augmente.
- ✓ L'argile-H⁺ dans l'eau distillée comme solvant a permis d'obtenir le meilleur rendement (89%).

Malheureusement vu la situation actuelle « **COVID-19** », la pluparts des réactions ont été arrêtées, et nous pouvons rien conclure !!!

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

- Les produits de départ

Conclusion générale

- Les cations échangés
- Les conditions opératoire (sous irradiations microonde et ultrasons)
- Le solvant (travailler sans solvant)
- Appliquer la montmorillonite dans d'autres synthèses organique

:

ANNEXES

Annexe 1

Les produits chimiques utilisés

Tableau : les propriétés physico chimique des solvants







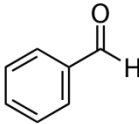


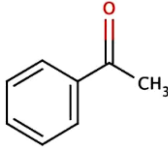


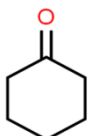


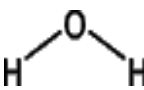
Solvant	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	densité	T _f (C°)	T _{eb} (C°)	solubilité	Risque
Acétate d'éthyle	C ₄ H ₈ O ₂	88.11	0.92 à 20 C°	-83.6	77.1	Bonne dans l'acétone, les alcools et l'éther	
Acétone	C ₃ H ₆ O	58.08	0.784 à 25C°	-95	56	Dans l'eau, ester, éthanol, benzène	
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84.16	0.779 à 25C°	6.7	80.74	Insoluble dans l'eau Miscible avec les solvants organiques	
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	84.93	1.33 à 20 C°	-95.1	40	Miscible avec l'acétone Non miscible avec l'eau	
Éthanol	C ₂ H ₆ O	46.07	0.789 à 20 C°	-114	78.4	Miscible dans l'eau	
Méthanol	CH ₄ O	32.04	0.791 à 20 C°	-97.6	65	miscible dans l'eau et l'acétone	

Tableau : les propriétés physico chimique des réactifs

Réactifs	Formule brute	structure moléculaire	Masse molaire (g /mol)	densité	T _f (°C)	T _{eb} (°C)	risque
Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O		106.12	1.05 à 20 C°	-26	179	 
Acétophénone	C ₈ H ₈ O		120.14	1.02	20	202	 
Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O		98.15	0.947	-31	156	 
Eau distillé	H ₂ O		18.016	1.00	0	100	