



UNIVERSITÉ SULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques
Béni-Mellal



Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques
Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et Santé (RNES)

THÈSE

Présentée par

Mustapha DIB

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Discipline : Chimie Physique

Spécialité : Physico-chimie des Matériaux et Catalyse

**Préparation et caractérisation de matériaux multifonctionnels
nanostructurés pour des applications en catalyse hétérogène
et à la détection électrochimique des micropolluants**

Soutenue publiquement le **05 Décembre 2020** devant les membres de jury composés de:

Pr. M.SAJIEDDINE	École Nationale des Sciences Appliquées, Khouribga	Président
Pr. R.MAMOUNI	Faculté des Sciences, Agadir	Rapporteur
Pr. L. BOUISSANE	Faculté Polydisciplinaire, Béni-Mellal	Rapporteur
Pr. M. El HADDAD	Faculté polydisciplinaire, Safi	Rapporteur
Pr. A. MOUBARIK	Faculté Polydisciplinaire, Béni-Mellal	Examineur
Pr. A. ESSOUMHI	Faculté Polydisciplinaire, Béni-Mellal	Examineur
Pr. A. HAFID	Faculté des Sciences et Techniques, Béni-Mellal	Co-Directeur de thèse
Pr. M. KHOULI	Faculté des Sciences et Techniques, Béni-Mellal	Co-Directeur de thèse
Pr. H. OUCHETTO	Faculté des Sciences et Techniques, Béni-Mellal	Directrice de thèse

Dédicace

À la mémoire de ma mère

« J'aurais tant aimé que vous soyez présente. Que Dieu ait ton âme dans sa sainte miséricorde »

À mon père et à mes grands parents

À ma femme et à ma fille

À mes frères, à ma sœur et à ma grande famille

À mes professeurs et à mes collègues...

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Organique et Analytique (LCOA), à la Faculté des Sciences et Techniques de l'université Sultan Moulay Slimane, sous la direction des professeurs **Hajiba OUCHETTO**, **Abderafia HAFID** et **Mostafa KHOULI**. Je tiens à leur adresser mes premiers remerciements pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe de recherche « Equipe de Chimie Organique et Organométallique Appliquées ».

J'exprime ma profonde gratitude à ma directrice de thèse Madame **Hajiba OUCHETTO** pour m'avoir donné l'opportunité de m'inscrire dans le cycle doctorale. Votre esprit critique, votre honnêteté, votre soutien, votre capacité à m'encadrer tout en me laissant une parfaite autonomie de travail sont autant de qualités que j'ai appréciées et qui m'ont permises de progresser. Je vous remercie une fois de plus pour m'avoir encadré, conseillé et orienté tout au long de ces années de thèse

J'aimerais tout d'abord remercier **Monsieur Mostafa KHOULI**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal, en tant que co-directeur de thèse pour avoir dirigé ce travail avec bienveillance et disponibilité. Son aide constante et sa compétence m'ont été d'un grand profit tout au long de ces années de recherche.

J'exprime aussi ma reconnaissance à **Monsieur Abderafia HAFID**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal en tant que co-directeur de thèse pour m'avoir encadré, soutenu et guidé pendant ces années de thèse. Sa patience, sa combativité et surtout ses précieux conseils m'ont été d'une aide considérable.

Mes remerciements vont également à **Monsieur Abdellatif ESSOUMHI** Professeur à la Faculté Polydisciplinaire de Béni-Mellal, de m'avoir aidé, conseillé et aussi pour sa disponibilité et sa compétence qui ont largement contribué au bon déroulement de mes travaux de thèse.

Je suis très reconnaissant envers l'ensemble des membres de mon jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir étudier avec attention mon travail de recherche :

- Monsieur **Mohammed SAJIEDDINE**, Directeur de l'École Nationale des Sciences Appliquées de Khouribga pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury ;

- Monsieur **Amine MOUBARIK** et Monsieur **Abdellatif ESSOUMHI**, Professeurs à Faculté Polydisciplinaire de Béni Mellal, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail ;
- Madame **Latifa BOUISSANE**, Professeur à la Faculté polydisciplinaire de Béni Mellal Monsieur **Mohammadine EL-HADDAD**, Professeur à la Faculté polydisciplinaire de Safi et Monsieur **Rachid MAMOUNI**, Professeur à la Faculté des Sciences d'agadir, d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

Je remercie chaleureusement Monsieur **Mohammed SAJIEDDINE**, Professeur à l'université Sultan Moulay Slimane de Béni-Mellal pour son aide lors des analyses DRX et la caractérisation par spectroscopie ^{57}Fe Mössbauer.

Mes sincères remerciements s'adresser à Monsieur **Mohamed NACIRI BENNANI**, Professeur à la faculté des sciences de Meknès et Madame **Nissrine HAMMI** de l'Université de Lile, pour leurs contributions par la caractérisation texturale (BET/BHJ).

Également, je tiens à adresser mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur **Abelkader BEN ALI**, Professeur à la faculté des sciences de Rabat et **Madame Marieme KACEM** de la Faculté Polydisciplinaire, pour leurs contributions par la caractérisation spectroscopiques (FT-IR).

Je remercie également tous les membres permanents, chercheurs et stagiaires du Laboratoire de Chimie Organique et Analytique, ainsi que les docteurs ou futurs docteurs. **H. Fadili, Dr. S.Akhramez, Dr.Y.Achour, A. Hubot, A. Moumad, M. Ouhadou, A. Ihammi, Dr. J. Zaiter, Dr.J. Bouali, Dr. H. Yassine, Dr. H. Achibat, A. Oumassaoud, D.Hammad, S.Zerbib, Soumya Talbi** pour l'encouragement, l'aide apportée et l'ambiance qu'ils ont su créer au laboratoire.

J'exprime également ma plus profonde gratitude à ma famille pour son soutien durant ces années de thèse.

Enfin, un grand merci du fond du cœur à tous ceux que j'ai oublié de citer et qui m'ont apporté à un moment ou à un autre une aide à la conduite de ce travail.

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration et caractérisation de matériaux multifonctionnels à base de métaux pour la catalyse hétérogène et pour des applications électrochimiques. Ces matériaux ont été préparés par la méthode de Co-précipitation. Une série de catalyseurs a été préparée en utilisant des métaux bivalents et trivalents (Ni, Mg, Al). Par ailleurs, une série de nanocomposites a été élaborée en associant la phase HDL avec des oxydes métalliques.

Les investigations structurale, thermique, morphologique, spectroscopique et texturale ont été réalisées à l'aide des techniques physicochimiques d'analyse : DRX, ATG -dTG, MEB-EDX, FT-IR et BET. L'analyse magnétique de nanocomposites à base de fer par spectroscopie ^{57}Fe Mössbauer a été également effectuée.

Le dernier volet de cette thèse se focalise sur l'application catalytique des matériaux élaborés pour la synthèse de composés hétérocycliques (dérivés 3,4-dihydropyrimidinones, pyrazoles substitués). Les matériaux synthétisés présentent une activité catalytique importante en terme de temps et de rendement. Par ailleurs, des études électrochimiques ont été réalisées sur quelques matériaux élaborés comme électrodes modifiées par *Fe-NPs@Mg/Al-HDL* et *Fe-NPs@Ni/Al-HDL* pour la détection des polluants comme le 4-Nitrophénol (4-NP) et le mercure (Hg).

Mots Clés :

Matériaux lamellaires, nanocomposites, catalyse hétérogène, propriétés magnétiques, électrochimie et composés hétérocycliques

Abstract

The objective of this work is to develop and to characterize metal-based materials for heterogeneous catalysis and electrochemical applications. A simple co-precipitation technique has been successfully applied for the preparation of these materials.

First, a set of M/Al-LDH catalysts (with M = Ni, Mg and a molar ratio of M/Al equal to 2 or 3) was prepared. After that, a series of nanocomposites has been developed, by combining the LDH phase with metal oxides.

The structural, thermal, morphological, spectroscopic and textural investigations were carried out using physico-chemical analytical techniques: XRD, TG /dTG, SEM-EDX, FT-IR, BET, as well as a magnetic analysis of iron-based nanocomposites by using ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy.

The second part of this work focuses on the catalytic application, of the synthesized materials, for the synthesis of 3,4-dihydropyrimidinones derivatives and substituted pyrazole. These materials show significant catalytic activity in terms of yield and time. In addition, electrochemical studies have been carried out on some developed materials such *Fe-NPs@Mg/Al-LDH* and *Fe-NPs@Ni/Al-LDH* modified electrodes for the detection of 4-nitrophenol (4-NP) and mercury pollutants respectively.

Keywords:

Lamellar materials, nanocomposites, heterogeneous catalysis, magnetic properties, electrochemical study and heterocycles compounds.

Sommaire

Introduction générale	21
-----------------------------	----

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Matériaux poreux	26
II. Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires	27
Introduction	27
II.1. Aperçu historique sur les HDL	28
II.2. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires	28
II.2.1. Structure cristalline de HDL	28
II.2.2. Composition des feuillets	30
II.2.2.1. Nature de cations métalliques M^{2+} et M^{3+}	30
II.2.2.2. Composition et description du domaine interlamellaire	30
II.2.3. Combinaisons cationiques M^{2+} / M^{3+} au sein des phases HDL	31
III. Voies de synthèse des phases HDL	32
Introduction	32
III.1. Voies directes de synthèse des phases HDL	32
III.1.1. Méthode de la co-précipitation à pH constant.....	32
III.1.2. Méthode sol-gel.....	33
III.1.3. Méthode urée.....	33
III.2. Voies indirectes de synthèse des phases HDL	34
III.2. 1. Méthodes d'échange anioniques	34
III.3. Nouvelles méthodes de préparation	35
III.3.1. Préparation des HDL par la méthode d'électrocoagulation	35
III.3.2. Méthodes d'ultrasonication	35
IV. Techniques expérimentales de Caractérisation	36

IV.1. Diffraction des Rayons X	36
IV.2. Spectroscopie infrarouge FT-IR	37
IV.3. Analyse thermique par TG /dTG	37
IV.4. Caractérisation morphologique des phases HDL par MEB.....	39
IV.5. Caractérisation texturale par BET	39
IV.6. Analyse magnétique par spectroscopie Mössbauer	41
V. Domianes d'applications des HDL	42
V.1. Application dans l'administration des médicaments	43
V.2. Application dans l'adsorption	44
V.3. Application dans l'agro-industrie	44
V.4. Fertilisation au phosphate	44
V.5. Application dans la catalyse.....	45
V.5.1. Addition de Michael catalysée par HDL-F	46
V.5.2. Condensation aldolique	46
V.5.3. Réactions de polymérisation	46
V.5.4. Réactions de dépolymérisation.....	47
V.5.5. Réactions d'hydrogénation.....	47
V.5.6. Réaction d'Henry	47
VI. Matériaux lamellaires pour la catalyse.	48
Introduction	48
VI.1. Généralité sur la catalyse.....	48
VI.1.1. Catalyse homogène	48
VI.1.2. Catalyse hétérogène	49
VI.1.2.1. Caractéristiques des catalyseurs hétérogènes	50
VI.1.2.2. Catalyseur solide à caractère basique.....	51
VI.1.2.3. Propriété basique du catalyseur solide	51
VI.2. Les catalyseurs basiques sous forme lamellaire	52
VI.3. Catalyseurs oxydes mixtes issus de la phase HDL	52

VII. Matériaux mésoporeux lamellaires pour la détection de micropolluants	53
VII.1. Détection de micropolluants par électrode modifiée à base d'une phase HDL ...	53
Conclusion.....	55
Références	56

CHAPITRE 2

PREPARATION ET CARACTERISATIONS DES MATERIAUX

I. Préparation et caractérisation des matériaux solides HDL	60
Introduction	60
I .1. Préparation et caractérisation des phases Mg/Al-HDL	60
I.1.1. Préparation des phases Mg/Al-HDL.....	60
I.1.2. Caractérisations des matériaux synthétisés	61
I.1.2.1. Analyses thermiques (TG /d TG).....	62
I .1.2.2. Caractérisation par DRX	63
I .1.2.3. Caractérisation spectroscopique par IR.....	66
I .1.2.4 Analyse de surface et porosité par la méthode BET et BHJ	67
I .1.2.5 Analyse morphologique par MEB	68
I .1.2.6 Analyse chimique élémentaire par EDX.....	69
I.2. Préparation et caractérisation de Ni/Al-HDL	71
I.2.1 Préparation du Ni/Al-HDL (3:1).....	71
Mode opératoire	71
I.2.2 Caractérisation de Ni/Al-HDL (3:1)	71
II.2.2.1 Analyse thermique par TG/dTG	71
I.2.2.2. Analyse structurale par DRX	72
I.2.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	74
I.2.2.4 Caractérisation morphologique par MEB et EDX	75
I.2.2.5. Analyse de surface et porosité par la méthode BET et BHJ	77
II. Assemblage des nanoparticules avec des phases HDL.....	78
Introduction	78
II.1. Préparation des composés <i>NPs@</i> HDL.....	78

II.1.1. Préparation de Fe-NPs et M/Fe-NPs (M = Zn, Mn) par coprécipitation.....	78
Mode opératoire	79
II.1.2. Préparation des nanomatériaux par coprécipitation.....	80
II.2.1. Caractérisation par DRX	82
II.2.1.1. Interprétation des résultats cristallographiques.....	82
II.2.2. Analyse thermogravimétrique	86
III.2.2.1. Interprétation des résultats d'analyse thermique	87
II.2.3. Analyse spectroscopique par IR	88
II.2.4. Analyse Morphologique par MEB	90
II.2.5. Analyse élémentaire par EDX	92
II.2.6. Analyse de surface et porosité par BET et BHJ	94
II.2.7. Analyse magnétique par spectroscopie ⁵⁷ Fe Mössbauer	95
II.2.6.1. Étude et analyse des résultats magnétiques	97
Conclusion.....	99
III. Préparation de MgAl ₂ O ₄ par traitement thermique des phases Mg/Al-HDL	101
Introduction	101
III.1. Préparation et caractérisation du MgAl ₂ O ₄	103
Procédure expérimentale de la préparation du MgAl ₂ O ₄	103
III.2. Caractérisation du MgAl ₂ O ₄	103
III.2.1. Analyse Thermogravimétrique.....	103
III.2.2. Caractérisation par DRX	104
III.2.3. Caractérisation par spectroscopie IR.....	104
III.2.4. Analyse texturale par BET et BHJ	105
III.2.5. Caractérisation par MEB	106
III.2.6. Analyse chimique élémentaire par EDX	106
Conclusion.....	107
Références	108

CHAPITRE 3

SYNTHESE DE COMPOSES HETEROCYCLIQUES

I. Synthèses des dérivés de la 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one en presence du Mg /Al - HDL	111
Introduction	111
I.1. Intérêt biologique des DHPMs	112
I.2. Revue de la littérature	112
I.2.1. Synthèse des composés 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones par voie catalytique	113
I.2.1.1. Catalyseurs solides pour la synthèse des 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones	113
I.2.1.2. Catalyseurs liquide pour la synthèse de 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones..	117
I.2.1.3. Synthèse de la 3,4-dihydropyrimidin-2-ones assistée par ultrasons	119
I.2.1.4. Synthèse assistée par micro-ondes des 3,4-dihydropyrimidin-2-ones	119
I.3. Synthèse des dérivés 3,4-dihydropyrimidin-2 (1H) –one catalysée par Mg/Al-HDL	120
I.3.1. Mode opératoire.....	120
I.3.2. Optimisation des conditions préparatoires	121
I.3.2.1. Effet du rapport molaire Mg/Al et du cation divalent de la phase M/Al-HDL	121
I.3.2.2. Effet de la masse catalytique.....	121
I.3.2.3. Influence de la position et la nature du substituant de l'aldéhyde aromatique	122
I.3.2.4. Effet de la décomposition thermique de Mg / Al-HDL (3:1)	124
I.3.3. Réutilisation du catalyseur	124
I.3.4. Mécanisme réactionnel	125
I.3.5. Analyses spectroscopiques des produits synthétisés	125
Conclusion.....	127
II. Synthèse des dérivés pyrazoliques.....	128
Introduction	128
II.1. Revue de la littérature	130

II.1.1. Synthèse de composés pyrazoliques par différents catalyseurs	130
II.1.2. Synthèse des Bis-pyrazoles à partir de 3-méthyl-1-phenyl-5-pyrazolone	130
II.1.3. Synthèse des spiropyrazoles à partir de 3- amino-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one .	132
II.2. Synthèse de composés pyrazoliques catalysé par Mg/Al-HDL	134
II.2.1. Condensation de 3-amino1-phénylpyrazolin-5-one avec des benzaldéhydes substitués	134
II.2.1.1. Mode opératoire	135
II.2.1.2. Etudes spectrale	137
II.2.1.2.1. Caractérisation par RMN	137
II.2.1.2.2. Caractérisation par spectroscopie de masse à haute résolution (HRMS)	137
II.2.1.2.3. Caractérisation par IR	138
II.3. Condensation de 1,3-dicéto- <i>N</i> -phénylpyrazole avec des aldéhydes aromatiques..	139
II.3.1. Mode opératoire.....	139
II.3.2. Optimisation des conditions réactionnelles	140
II.3.2.1. Choix de solvant	140
II.3.2.2. Nombre des équivalents de dicéto- <i>N</i> -phénylpyrazole	141
II.3.3. Autres méthodes	142
II.3.3.1. Irradiations micro-ondes	142
II.3.3.2. Agitation à température ambiante	143
II.3.4 .Généralisation de la réaction	143
II.3.5. Mécanisme réactionnel	143
II.3.6. Etude spectrale.....	145
II.3.6.1. Caractérisation par RMN ^1H , ^{13}C	145
II.3.6.2. Caractérisation par IR	147
II.3.7. Études théoriques par la méthode DFT	147
Conclusion	151
Références	152

CHAPITRE 4

APPLICATION DES NANOCOMPOSITES DE TYPE *Fe-NPs@M/Al-HDL* (M=Ni, Mg) A LA DETECTION DES MICROPOLLUANTS

Introduction	156
I. Revue bibliographique	157
I.1. Nanomatériaux de carbone pour la détection électrochimique des micropolluants	157
I.1.1. Nanomatériaux de carbone pour la détection du 4-Nitrophenol (4-NP).....	157
I.1.2. Nanomatériaux de carbone pour la détection du mercure	159
II. Partie expérimentale.....	161
II.1.Appareillages.....	161
II.2.Méthode d'analyses électrochimiques	161
II.2.1.Analyses voltamétriques.....	161
II.2.1.1. Voltamétrie cyclique.....	162
II.2.1.2.Voltamétrie à onde carrée (Square wave voltammetry « SWV »)	162
II.3. Préparation de l'électrode à pâte de carbone modifiée par un nanocomposite de type [CPE- <i>Fe-NPs@M/Al-HDL</i> (M=Mg, Ni)]	163
II.3.1. Procédure et conditionnement général	163
II.3.2. Préparation de l'électrode modifiée.....	164
II.4. Analyse électrochimique des micropolluants.....	164
II.4.1. Détection du 4-nitrophénol par CPE- <i>Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	164
II.4.1.1. Caractérisation voltampérométrique.....	164
II.4.1.2. Optimisation des conditions expérimentales	165
II.4.1.2.1. Influence du temps d'accumulation.	165
II.4.1.2.2. Influence du pH.....	166
II.4.1.2.3. Effet de la concentration du 4-Nitrophénol.....	167
II.4.1.2.4. Calcul de la limite de détection (DL)	168
II.4.1.2.5. Mécanisme de réduction du 4-NP par <i>Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	169
II.4.2. Détection du mercure Hg par CPE- <i>Fe-NPs@Ni/Al-HDL</i>	169
II.4.2.1. Caractérisation voltampérométrique	169

II.4.2.2. Optimisation des paramètres.....	170
II.4.2.2.1. Effet de la vitesse de balayage	170
II.4.2.2.2. Effet du p H du milieu.....	171
II.4.2.2.3. Effet de la concentration du merucure	172
II.4.2.2.4. Calcul de la limite de détection (DL)	173
Conclusions	174
Références	175
Conlusion générale	176
Perspectives	177
ANNEXES	179
Annexe 1	180
Annexe 2	187

Liste des figures

Figure 1 : Caractéristiques et propriétés des matériaux poreux.....	26
Figure 2: Modèle structural d'un feuillet de type Brucite $Mg(OH)_2$	28
Figure 3: Représentation schématique de la structure classique du matériau HDL	29
Figure 4: Schéma de synthèse des phases HDL par électrocoagulation	35
Figure 5 : Schéma des différentes méthodes de préparation des hydroxydes doubles lamellaires.....	36
Figure 6: Schéma du principe d'un diffractomètre X	37
Figure 7: Les six types d'isotherme d'adsorption selon la classification de L'IUPAC.	40
Figure 8: Classification des boucles d'hysteresis.	41
Figure 9: Schéma des différentes applications des matériaux de type HDL	43
Figure 10 : Activation des phases HDL par décomposition thermique suivie d'une reconstruction	45
Figure 11: Schéma des sites acide et basique de l'alumine	51
Figure 12 : Schéma de la préparation des électrodes	54
Figure 13: Schéma des principales étapes de l'électrosynthèse	55
Figure 14: (a) Montage de synthèse des HDL par co-précipitation, (b) Montage à reflux	61
Figure 15: Thermogrammes ATG de : (a) Mg/Al- HDL (2:1) et (b) Mg/Al-HDL (3:1)	62
Figure 16: Diffractogrammes des matériaux (a) Mg/Al-HDL (2:1) et (b) Mg/Al-HDL (3:1)	63
Figure 17: Spectres infrarouge des matériaux Mg /Al-HDL (2:1) et Mg/Al-HDL (3:1)	66
Figure 18 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de (a) Mg/Al-HDL (2:1) et (b) Mg/Al-HDL (3:1)	68
Figure 20: Spectre de dispersion en énergie (EDX) du Mg/Al-HDL (2:1)	69
Figure 19: Les clichés en microscopie électronique à balayage des composés (a) Mg/Al-HDL (3:1), (b) Mg/Al-HDL (2:1)	69
Figure 21: Spectre de dispersion en énergie (EDX) du composé Mg/Al-HDL (3:1).....	70
Figure 22: Thermogramme TG-dTG du matériau Ni/Al-HDL	72

Figure 23: Diffractogramme DRX du matériau Ni/Al-HDL (3:1).....	73
Figure 24: Spectre infrarouge de la phase Ni /Al-HDL (3:1).....	75
Figure 26 : Spectre EDX du composé Ni/Al-LDH (3:1).....	76
Figure 25: Cliché MEB du matériau synthétisé Ni/Al-HDL (3:1)	76
Figure 27: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de Ni/Al-HDL (3:1)	77
Figure 28: Schéma de synthèse de <i>Fe-NPs</i> et <i>M/Fe-NPs</i> (M=Zn, Mn) par coprécipitation	79
Figure 29: Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des nanocomposites.....	80
Figure 30: Montage à reflux	81
Figure 31: Les nanocomposites élaborés [$a_1 = Fe-NPs@Mg/Al-HDL$, $a_2 = Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL$, $a_3 = Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL$, $a_4 = Cu-NPs@Mg/Al-HDL$, $a_5 = Zr-NPs@Mg/Al-HDL$ et $a_6 = Ni/Al-HDL$]	81
Figure 32: Diffractogrammes des nanocomposites <i>Fe-NPs@Ni/Al-HDL</i> (a) et <i>Fe NPs@Mg/Al-HDL</i> (b).....	82
Figure 33 : Diffractogrammes des nanocomposites <i>Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i> (a) et <i>Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i> (b).....	83
Figure 34: Diffractogrammes du <i>Cu-NPs@Mg/Al-HDL</i> (a) et du <i>Mg/Al-HDL</i> (b)	85
Figure 35: Diffractogrammes du <i>Mg/Al-HDL</i> (a) et du <i>Zr-NPs@Mg/Al-HDL</i> (b)	85
Figure 36: Thermogrammes des composites <i>Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i> (a) et <i>Fe-NPs@Ni/Al-HDL</i> (b)	86
Figure 37: Thermogrammes des composites <i>Mn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i> (a) et <i>Zn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i> (b).....	86
Figure 38: Thermogrammes des composites <i>Zr-NPs@Mg/Al-HDL</i> (a) et <i>Cu-NPs@Mg/Al-HDL</i> (b)	86
Figure 39: Spectres IR des échantillons composites <i>Fe-NPs@Ni/Al-HDL</i> (a), <i>Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i> (b), <i>Zn/Fe-NPs@M/Al-HDL</i> (c) et <i>Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i> (d)	89
Figure 40 : Spectres IR des échantillons composites <i>Cu-NPs@Mg/Al-HDL</i> (a) et <i>Zr-NPs@Mg/Al-HDL</i> (b).....	89
Figure 41: Clichés MEB du nanocomposite <i>Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	90
Figure 44: Clichés MEB du nanocomposite <i>Cu-NPs@Mg/Al-HDL</i>	91
Figure 42: Clichés MEB du nanocomposite <i>Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	91
Figure 43: Clichés MEB du nanocomposite <i>Mn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	91

Figure 45: Clichés MEB de nanocomposite <i>Zr-NPs@Mg/Al-HDL</i>	92
Figure 46: Cliché MEB du nanocomposite <i>Fe-NPs@Ni/Al-HDL</i>	92
Figure 47: Spectres EDX des nanocomposites (a) <i>Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i> , (b) <i>Zn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i> , (c) <i>Mn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i> , (d) <i>Fe-NPs@Ni/Al-HDL</i> , (e) <i>Cu-NPs@Mg/Al-HDL</i> et (f) <i>Zr-NPs@Mg/Al-HDL</i>	93
Figure 48 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des nanocomposites <i>Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i> (a), <i>Fe-NPs@Ni/Al-HDL</i> (b), <i>Zn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i> (c) et	95
Figure 49: Spectres Mössbauer des matériaux <i>Fe-NPs@Ni/Al-HDL</i> (a) et <i>Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i> (b)	96
Figure 50: Spectre Mössbauer des matériaux <i>Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i> (c) et <i>Zn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i> (d).....	97
Figure 51: Spectres ⁵⁷ Fe Mössbauer enregistrés pour les échantillons : <i>Fe-NPs@Ni/Al-HDL</i> (a), <i>Fe NPs@Mg/Al-HDL</i> (b), <i>Mn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i> (c) et <i>Zn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i> (d).....	97
Figure 52: Préparation de la phase spinelle <i>MgAl₂O₄</i> par calcination du <i>Mg/Al-HDL</i>	102
Figure 53: Thermogramme ATG du matériau <i>Mg/Al-HDL</i>	103
Figure 54: Diffractogramme DRX du <i>MgAl₂O₄</i>	104
Figure 55: Spectres Infrarouge du l'échantillon <i>MgAl₂O₄</i>	104
Figure 56: Isotherme d'adsorption-désorption N ₂ de <i>MgAl₂O₄</i>	105
Figure 58: Spectre EDX de l'échantillon <i>MgAl₂O₄</i>	106
Figure 57: Clichés MEB du <i>MgAl₂O₄</i>	106
Figure 59: Schéma de quelques activités biologiques des dihydropyrimidines	112
Figure 60: Spectre RMN ¹ H du produit 4c.....	126
Figure 61: Spectre RMN ¹³ C du produit 4c.....	127
Figure 62: Le motif pyrazole et quelques dérivés	129
Figure 64 : Spectres IR de composé 3.7a.	138
Figure 63: Spectre de masse de composé 3.7a	138
Figure 65: Spectre RMN ¹ H pris dans DMSO du produit 3.10d.....	146
Figure 66: Spectre IR de composé 3.10m.....	147

Figure 67 : Structures moléculaires optimisées d'anionique (a) et du cationique (b) obtenues par DFT/B3LYP/6-31G (d)	148
Figure 68: Représentation schématique d'une configuration électrochimique typique d'un système à trois électrodes	161
Figure 69: Exemple d'un voltamogramme cyclique typique d'une réaction d'oxydoréduction réversible.....	162
Figure 70: Allure de la tension imposée en escalier en fonction de temps (SWV).....	163
Figure 71 : Cellule électrochimique	164
Figure 72 : Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-Fe-NPs@Mg/Al-HDL en absence (a) et en présence (b) du 4-nitrophénol (2,8 mM) dans 0,3M de NaCl (pH = 3) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.....	165
Figure 73: Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation	166
Figure 74: Influence du pH sur l'intensité du pic d'oxydation du 4-nitrophénol obtenu par VC sur CPE-Fe-NPs@Mg/Al-HDL	167
Figure 75: Effet de la concentration du 4-Nitrophénol sur l'intensité du pic d'oxydation sur CPE-Fe-NPs@Mg/Al-HDL, $V = 50\text{mVs}^{-1}$, pH = 7	168
Figure 76 : (a) Représentation schématique de la réduction électrocatalytique du 4-NP par CPE-Fe-NPs@Mg/Al-HDL, (b) mécanisme proposé pour la réduction de 4-NP	169
Figure 77 : Voltamogramme réalisé dans 0.3mM de NaCl à la surface de CPE-Fe-NPs@Ni/Al-HDL, respectivement (A) et (B) en absence et en présence de $0,01\text{g}$ de Hg^{2+} (pH=7), $t_p=5\text{min}$, $V=100\text{ mV s}^{-1}$	170
Figure 78: Voltamogrammes enregistrés par CPE-Fe-NPs@Ni/Al-HDL avec 0.01 g de Hg^{2+} dans 0.3 mM de NaCl à différentes vitesses de balayage de 20 à 240 mV.s^{-1} (a), variation des intensités des pics anodiques et cathodiques en fonction du potentiel (b)...	171
Figure 79 : Effet du pH sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du mercure obtenus par VC pour CPE-Fe-NPs@Ni/Al-HDL	172
Figure 80: Effet de la concentration du mercure sur l'intensité des pics d'oxydation sur CPE-Fe-NPs@Ni/Al-HDL, $V= 100\text{ mVs}^{-1}$, pH = 7	173
Figure 81 : Spectre de masse de composé 3.7b	182
Figure 82 : Spectre de masse de composé 3.7d	182
Figure 83 : Spectres IR de composés [(a) 3.7f, (b) 3.7e, (c) 3.7c]	183
Figure 84 : Spectres IR de composés [(a) 6.6i, (b) 6.6i, (c) 6.6f, (d) 6.6l]	183

Liste des abréviations

HDL : Hydroxydes Double Lamellaires	RMCs : Reactions Multicomposnts
EXAO : Expérience Assisté à l'Ordinateur	DHPM : 3,4-dihydropyrimidinone
ATD : Analyse thermique différentielle	CCM : Chromatographie sur Couche
ATG : Analyse thermique thermogravimétrique	Mince
DRX : Diffraction des Rayons X	RMN : Résonance Magnétique
IR : Infra-Rouge	Nucléaire
MEB : Microscopie électronique à balayage	DMSO : Diméthylsulfoxyde
BET : Méthode de Brunauer, Emmet et Teller	DMF : Le <i>N, N</i> -Diméthylformamide
EDX : Energy dispersive X-Ray	DFT : Théorie de la Fonctionnelle de
SWV : Voltamétrie à onde carrée	la Densité
CV : Voltampérométrie cyclique	EtOH : Ethanol
CPE : électrodes à pâte de carbone	Me : Méthyle
di-pa : densité de courant de pic anodique	ACN : Acétonitrile
di-pc : densité de courant de pic cathodique	
Fe-NPs : Nanoparticules à base d'oxyde de fer	
M /Fe-NPs : Nanoparticules à base d'oxyde de fer et de métal	

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Actuellement, les chercheurs chimistes dans le domaine de l'industrie chimique et plus particulièrement de la chimie des matériaux s'intéressent beaucoup à des solides multifonctionnels et polyvalents, tels que les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), oxydes mixtes, nanocomposites ... etc. Ces derniers sont largement utilisés dans différents domaines d'applications, en raison de leur propriétés (structural, morphologique, variabilité chimique... etc.).

Les HDL ont attirés beaucoup d'attention, car ils présentent des propriétés particulières (Porosité, surface spécifique élevée, capacité d'échange anionique ...etc. Ces matériaux fonctionnels deviennent une classe importante de matériaux lamellaires. Leurs premières utilisations furent dans les transformations chimiques comme catalyseurs basiques ou supports catalytiques et aussi comme échangeurs d'anions dans des applications pharmaceutiques en tant qu'agents antiacides ou anti-pepsiniques [1-3]. Ils ont également été utilisés dans des procédés industriels en tant que stabilisateurs de PVC [4] ou retardateurs de flammes [5].

Un grand intérêt a été porté sur les matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires depuis leur découverte en XIX^{ème} siècle en raison de leur abondance naturelle sous forme d'hydrotalcite et de takovite et de leur facilité de préparation au laboratoire. Par ailleurs, plusieurs équipes de recherche sont intéressés à la mise au point de nouveaux catalyseurs HDLs. Ces derniers ont été utilisés dans de diverses réactions chimiques à savoir la dépolymérisation [6], la condensation aldolique [7], la dépoxydation [8], l'hydrogénation [9], l'oxydation sélective [10], la réaction de couplage C-C [11] et autres transformations.

Les hydroxydes doubles lamellaires et leurs dérivés ont été largement utilisés comme catalyseurs hétérogènes pour différentes transformations chimiques qui sont souvent en phase liquide [12]. Ces hydroxydes jouent un rôle important en synthèse organique du fait qu'ils sont plus actifs et sélectifs que les catalyseurs classiques et qu'ils sont faciles à manipuler et à réutiliser. De plus ils présentent un grand intérêt écologique et économique. Ces matériaux écologiques peuvent être utilisés dans des réactions catalytiques en tant que hétérogènes. Parmi ces réactions, on cite celles à multicomposants qui permettent de produire des composés hétérocycliques. Ces derniers renferment une grande diversité de composés

organiques biologiquement actifs et qui représentent une voie de la découverte de nouveaux médicaments.

Les micropolluants d'origine minérale ou organique peuvent être toxiques, pour l'homme et/ou les écosystèmes, même à très faibles concentrations dans les milieux naturels. Les micropolluants métalliques ne sont pas biodégradables, ce qui induit leur accumulation dans les milieux naturels. Les composés phénoliques font également partie des micropolluants, ils ont une toxicité certaine. Donc, pour éliminer les effets toxiques de ces substances, il convient de réduire leurs concentrations par un traitement approprié. Dans ce contexte, des chercheurs ont développé plusieurs techniques de détection et traitement de ces micropolluants par voie électrochimique. [13-15]

Notre travail se focalise sur l'élaboration des matériaux moléculaires multifonctionnels à base des métaux et leur application catalytique en synthèse hétérocyclique, et également sur l'étude électrochimique de quelques matériaux élaborés pour la détection des micropolluants « le 4-Nitrophenol et le mercure ». Deux axes ont été développés dont le premier porte sur la synthèse et la caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires à base des métaux (Mg, Ni et Al), des oxydes bimétalliques et des composites élaborés par assemblage d'une phase HDL avec un oxyde mixte, tandis que le second est dédié à l'application catalytique des solides synthétisés dans la synthèse hétérocyclique et la détection des micropolluants par voie électrochimique.

Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres dont le premier est relatif à une synthèse bibliographique et les trois autres présentent les travaux expérimentaux.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui présente dans un premier temps l'état de l'art concernant les matériaux mésoporeux. Il se focalise sur les solides lamellaires : principales propriétés et caractéristiques structurales, texturales et morphologiques, ainsi que les diverses voies de préparation et leur applications dans différents domaines et en particulier dans le domaine de la catalyse et la détection des polluants.

Le second chapitre est consacré à la préparation des matériaux HDL, structure spinelle obtenue par calcination de la phase HDL et des nanocomposites, résultant d'un assemblage d'une phase HDL avec des oxydes (mono et mixtes) et en utilisant la co-précipitation à pH

constant comme méthode de synthèse. Ce chapitre comporte aussi les résultats de caractérisation des composés que nous avons synthétisés.

Le troisième chapitre est dédié à la synthèse des composés hétérocycliques par catalyse hétérogène à l'aide des matériaux élaborés. Dans un premier temps et d'après un bref rappel bibliographique sur la réaction de Biginelli, la synthèse de 3,4-Dihydropyrimidanone et leurs dérivés a été réalisée par catalyse au Mg/Al-HDL. Les produits obtenus ont été analysés et caractérisés par des méthodes spectroscopiques.

Dans un second temps, des composés pyrazoliques ont été également synthétisés par catalyse hétérogène en utilisant le Mg/Al-HDL. De nouveaux composés pyrazoliques ont été également synthétisés par condensation du 3-aminopyrazole avec des benzaldéhydes aromatiques. Nous avons aussi développé une méthodologie de synthèse d'un bispyrazole par condensation du dicéto-*N*-phénylpyrazole avec des aldéhydes aromatiques.

Le quatrième chapitre concerne la mise au point d'un protocole de détection du 4-*NP* et du Hg par voie électrochimique à l'aide d'une électrode à pâte de carbone modifiée par un nanocomposite élaboré par assemblage d'une phase HDL avec un oxyde de fer.

Enfin, une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail ainsi que les perspectives envisagées pour la poursuite de cette étude.

Références

- [1] Liu, H.; Xu, W.; Liu, X.; Guo, Y.; Guo, Y.; Lu, G.; Wang, Y. *Kinetics and Catalysis* **2010**, *51*, 75–80.
- [2] Feng, J.; He, Y.; Liu, Y.; Du, Y.; Li, D. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5291-5319.
- [3] Choy, J.; Choi, S. J. ; Oh, J.M.; Park T. *Applied Clay Science*, **2007**, *36*, 122-132.
- [4] Zhang, X. ; Zhou, L.; Pi, H. ; Guo, S.; Fu, J. *Polymer Degradation and Stability*, **2014**, *102* , 204-211.
- [5] Gao, Y.; Wu, J.; Wang, Q.; Wilkie, C. A.; O'Hare, D. *Journal of Materials Chemistry A*. **2014**, *2*, 10996-11016 .
- [6] Sturgeon, M.R.; O'Brien, M. H.; Ciesielski, P.N.; Katahira, R.; Kruger, J.; Chmely, S.; Hamlin, J.; Lawrence, K.; Hunsinger, G. B.; T. D. Foust.; R.M. Baldwin.; M. J. S. C. Biddy.; Beckham, G. T. *Green Chem.* **2014**, *16*, 824–835.
- [7] Horaa, L.; Kelbichováa, V.; Kikhtyanina, O.; Bortnovskiy, O.; Kubicka, D. *Catalysis Today* **2014**, *223*, 138-147 .
- [8] Tyagi, B.; Sharma, U.; Jasra, R. V. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *408*, 171–177.
- [9] Coq, B.; Tichit, D.; Ribet, S. *Journal of Catalysis* **2000**, *189* , 117-128.
- [10] Trakarnpruk, W.; Kanjina, W. *Mendeleev Commun.* **2012**, *22*, 275-277.
- [11] Choudary, B. M.; Madhi, S.; Chowdari, N.S.; Kantam, M. L.; Sreedhar, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14127–14136.
- [12] Kikhtyanin, O.; Hora, L. ; Kubička, D. *Catalysis Communications*. **2015**, *58*, 89-92
- [13] Quanguo, H.; Yaling, T.; Yiyong, W.; Jun, L.; Guangli, L.; Peihong, D.; Dongchu, C. *Nanomaterials (Basel)*. **2019**, *13*. pii : E429.
- [14] Moutcine, A.; Chtaini, A., *Sensing and Bio-Sensing Research*. **2018**, *17*, 30–35.
- [15] Ya-nan, Z.; Qiongyan, N.; Xiaotong, G.; Nianjun, Y.; Guohua, Z. *Nanoscale*, **2019**, *11*, 11992-12014.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Matériaux poreux

La découverte des matériaux poreux nanostructurés à la fin des années de 21^e siècle a constitué une progression considérable qui a beaucoup attiré l'attention des chercheurs dans le domaine de chimie des matériaux en raison de leur constitution structurale modulable et de la taille des ses pores. Ces matériaux sont des solides qui renferment des pores dispersés dans leurs structures. Les pores peuvent être ouverts se reliant à l'extérieur du matériau ou fermés isolé de l'extérieur [1].

Les matériaux poreux présentent un énorme intérêt scientifique et technologique remarquable en catalyse basique [2]. Ils présentent des caractéristiques fondamentales, notamment les phénomènes d'adsorption et de transport dans la matrice poreuse. C'est ainsi qu'ils représentent des systèmes catalytiques performants.

Généralement, les solides poreux (**Figure.1**) présentant à l'échelle atomique des arrangements 3D périodiques d'atomes qui laissent apparaître dans leurs structures des trous (les pores), répartis également de manière périodique (porosité de structure).

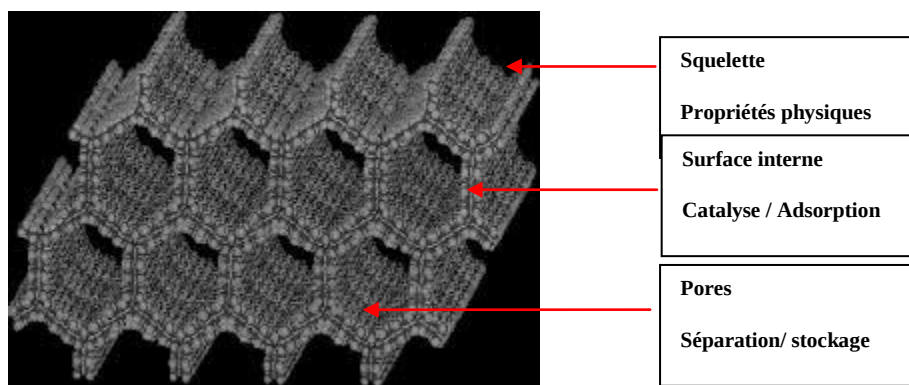


Figure 1 : Caractéristiques et propriétés des matériaux poreux

Les solides poreux peuvent être classés selon :

- La dimension des pores (du nanomètre au millimètre)
- Disposition ordonnée ou irrégulière des pores.
- Diverse composition chimiques (métaux, oxydes,...)
- Différentes approches préparatoires

Ils peuvent être également classés selon la classification de l'IUPAC ou selon les différentes tailles de pores, on distingue trois catégories :

- Les matériaux microporeux : tailles des pores comparables aux molécules tels que les zéolithes, dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm

- Les matériaux mésoporeux ordonnés ou non dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm (HDL).
- Les matériaux macroporeux tels que les verres poreux dont le diamètre est supérieur de 50 nm.

Nous sommes intéressés de la catégorie des matériaux mesoporeux. Ils suscitent de plus en plus un intérêt considérable dans différents domaines, particulièrement en synthèse organique. Ils sont utilisés comme catalyseurs car ils présentent une grande surface spécifique, un volume et une taille de pores importants, une matrice mésoporeuse réglable avec une répartition de taille de pores bien définie et une composition de la structure contrôlable ainsi que des propriétés de surface modifiables.

En raison de leur porosité importante, les solides mésoporeux ont démontré des avantages particuliers tels que l'adsorption sélective en fonction de la taille des pores et ils possèdent une performance de stabilité thermique et chimique importante.

Dans notre travail de recherche, on s'intéresse essentiellement aux matériaux mésoporeux de type hydroxydes doubles lamellaires [3].

II. Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires

Introduction

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des matériaux lamellaires anioniques bidimensionnels, connus dans la nature sous le nom hydrotalcite de formule chimique $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ appartenant au groupe des argiles anioniques. Ils sont constitués d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdres $\text{M}(\text{OH})_6$ incluant des cations divalents et trivalents et d'interfeuillets d'anions hydratés. Ces matériaux sont facilement synthétisés au laboratoire par différentes voies de préparation, dans des conditions douces.

Les HDL ont connu un intérêt potentiel dans de différents domaines tels que la catalyse, l'absorption, l'électrochimie et l'industrie pharmaceutique...etc, et ceci dû aux propriétés d'échange anionique, de porosité et plus particulièrement leur surface spécifique élevée. Au cours des dernières années, des progrès significatifs ont été réalisés dans la préparation des HDL avec de nouvelles compositions et morphologies, permettant des applications améliorées en chimie catalytique [4].

II.1. Aperçu historique sur les HDL

Le premier solide de la famille des HDL a été décrit pour la première fois en 1842 par des scientifiques Suédois Cavani et son équipe [5]. Il a été identifié comme étant un hydroxycarbonate de magnésium et d'aluminium. La première formule exacte de l'hydrotalcite, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, fut présentée en 1915 par E. Manasse, professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie). La structure et les propriétés de la phase HDL ont été caractérisées pour la première fois par Allmann (1968) et Taylor (1969) par diffraction des rayons X sur poudre [6,7].

II.2. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires

II.2.1. Structure cristalline de HDL

La structure des doubles hydroxydes lamellaires peut essentiellement être dérivée de la brucite minérale $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, dans laquelle, chaque atome de magnésium est entouré de six atomes d'oxygène répartis en octaèdres. De plus, chaque oxygène est accompagné d'un atome d'hydrogène. Comme on peut le voir dans la partie inférieure gauche de la figure 2, les octaèdres oxygénés sont liés les uns aux autres. Dans une couche de brucite, les octaèdres oxygénés liés par des arêtes s'étendent sur deux couches hexagonalement fermées et garnies de magnésium dans les espaces résultants (**Figure 2**).

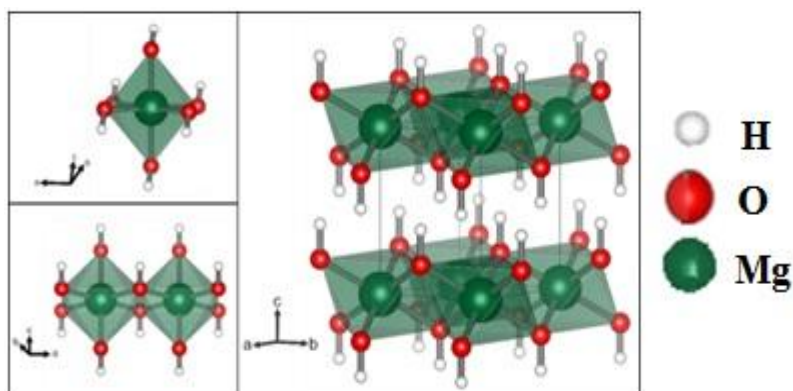
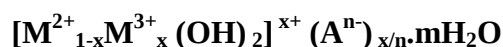


Figure 2: Modèle structural d'un feuillet de type Brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$

La figure ci-dessus montre une illustration schématisée d'un atome de magnésium six fois coordonné par l'oxygène dans la structure de la brucite.

La structure des HDL est dérivée de celle de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, une partie des cations divalents est substituée par des cations trivalents, ce qui génère une charge positive variable du feuillet. Pour compenser cet excès de charge, des anions accompagnés de molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets et permettent l'électroneutralité de l'édifice.

Dans le cas d'une composition à deux cations (divalent et trivalent), ces composés sont définis par la formule suivante:



Où M^{2+} et M^{3+} représentent des cations métalliques, A^{n-} indique l'anion intercalé dans l'espace interlamellaire, x est le rapport molaire de $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ et m représente le degré d'hydratation.

Cette expression fait apparaître la structure des phases hydroxydes doubles lamellaires, constituée de deux parties bien distinctes : le feuillet $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$ et l'interfeuillet $(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, et elle montre clairement qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stœchiométries différentes, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents (**Figure 3**).

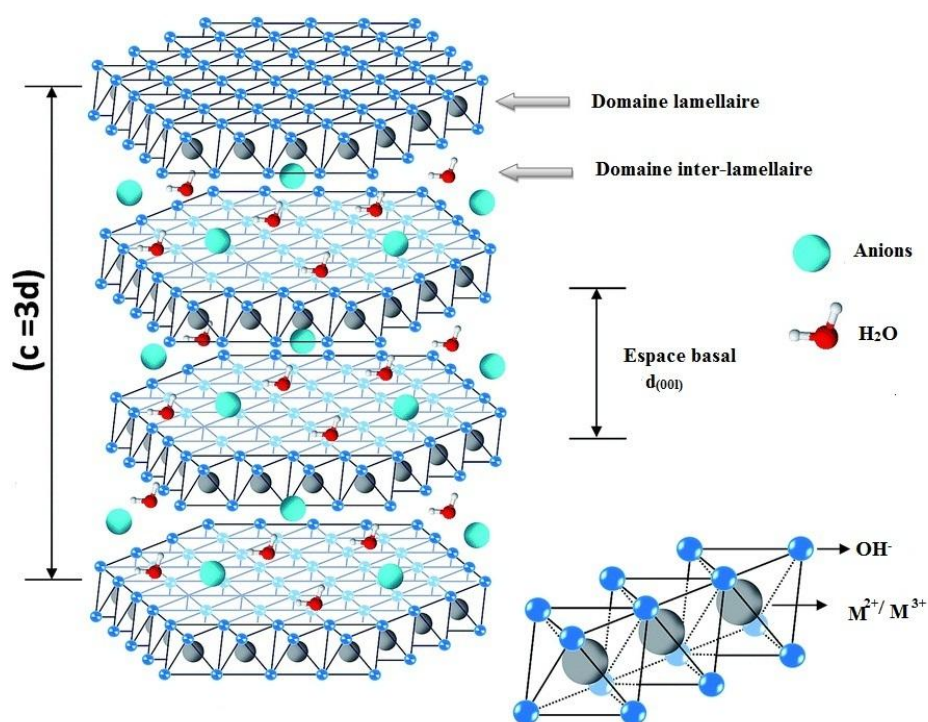


Figure 3: Représentation schématique de la structure classique du matériau HDL

L'illustration schématique est adaptée de la référence [8] et les données structurales décrites par Mills [9].

II.2.2. Composition des feuillets

II.2.2.1. Nature de cations métalliques M^{2+} et M^{3+}

Des HDL à base de nombreux cations métalliques divalents (Zn, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Ca) ou trivalents (Al, Mn, Cr, Fe et Co) ont été synthétisés et il a été montré que la stabilité du réseau nécessite que le rayon ionique soit compris entre 0,50 et 0,74 Å.

Les phases HDL ont été également préparées avec plus de deux cations métalliques différents, ce qui leur donne la possibilité d'avoir de nouvelles variations de propriétés chimiques / physiques. Yamaguchi et *al.* [10] ont étudié les effets de substitution du Mg^{2+} par Zn^{2+} sur les propriétés structurales $(Mg_{1-x}Zn_x)_2 Al - CO_3$, telles que le paramètre de réseau, la distance intercouche, la teneur en eau et la conductivité ionique. Par conséquent, la conduction anionique se produit principalement dans l'intercouche et l'eau adsorbée favorise la conduction des anions dans les phases HDLs. La force d'interaction entre la couche hôte et les espèces intercalaires telles que les anions et l'eau peuvent être modifier par le rapport de substitution Zn^{2+} .

II.2.2.2. Composition et description du domaine interlamellaire

Dans la structure HDL, les domaines interlamellaires contiennent des anions, des molécules d'eau et parfois d'autres entités neutres ou chargées. Une des caractéristiques majeures des HDL, c'est que, dans la plupart des cas, seules des liaisons faibles se produisent entre ces anions interlamellaires.

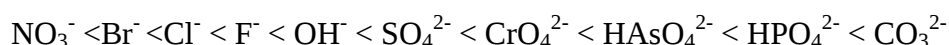
Une grande variété d'espèces anioniques peut donc être introduite entre les couches lors de la formation de la structure lamellaire ou par un échange anionique supplémentaire. Les familles d'anions qui peuvent être localisées dans les couches les suivantes :

- ✓ Halogénures (F^- , Cl^- , Br^- , I^-),
- ✓ Oxoanions non métalliques (BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , $Si_2O_5^{2-}$, HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , BrO_4^- etc.),
- ✓ Anions oxo et polyoxométallates (VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$ etc.),
- ✓ Complexes anioniques de métaux de transition ($Fe(CN)_6^{2-}$ etc.),
- ✓ Les anions organiques (CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, $C_{12}H_{25}COO^-$, $C_2O_4^{2-}$, $C_6H_5SO_3^-$ etc.),
- ✓ Polymères anioniques (PSS, PVS, polyacrylate, etc.).

La structure des domaines interlamellaires est plus difficile à caractériser que les couches principales. Avec de petites espèces anioniques, telles que des halogénures et des

carbonates et jusqu'à des HDL contenant des sulfates avec un espacement fondamental de 1,1 nm, un empilement régulier des couches est observé dans les diffractogrammes de rayon X. Avec des anions volumineux, dans la plupart des cas, l'empilement des couches n'indique plus d'ordre à longue distance et les diffractogrammes ne montrent que des lignes liées à l'espacement basal et à la structure des couches principales [11].

Dans les intercalaires, l'ordre de préférence des anions qui peuvent être échangés est le suivant:



II.2.3. Combinaisons cationiques $\text{M}^{2+} / \text{M}^{3+}$ au sein des phases HDL

Un grand nombre des phases HDL avec une large gamme de combinaisons $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ ont été synthétisées, en particulier avec les cations métalliques de la première série de transition des éléments **d** (Tableau 1.1). Al^{3+} et Fe^{3+} peuvent se combiner avec presque tous les métaux divalents de la première rangée pour former des composés lamellaires de type HDL. Plus de 60% des 56 combinaisons possibles de $\text{M}^{2+} / \text{M}^{3+}$ ont été obtenues. D'autres cations métalliques ont également été incorporés dans les couches de HDL [12].

Tableau 1.1 : les combinaisons cationiques $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ possibles au sein des phases HDL.

$\text{M}^{2+} / \text{M}^{3+}$	Al^{3+}	Ga^{3+}	Sc^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}
Mg^{2+}	X	X	X	X	X	X	X
Ca^{2+}	X	X	X			X	X
Mn^{2+}	X						
Fe^{2+}	X					X	
Co^{2+}	X	X		X		X	X
Ni^{2+}	X	X		X	X	X	X
Cu^{2+}	X			X		X	
Zn^{2+}	X	X		X		X	X

III. Voies de synthèse des phases HDL

Introduction

Au cours des dernières années, plusieurs études sur la préparation de composite de type HDL ont été rapportées dans la littérature. Des procédures simples et coûteuses ont été rapportées dans la littérature sur la synthèse des phases HDL pour différentes applications [13,14]. Parmi les nombreuses méthodes proposées pour préparer ces solides lamellaires avec morphologie bien distinguée telle que : Sol-Gel, traitements par micro-ondes, ultrasons et hydrothermiques (Forano et *al.* [15], Kanezaki et *al.* [16], le choix de la méthode de synthèse dépend généralement des cations formant les couches d'hydroxyde, des anions intercalés et des propriétés physicochimiques souhaitées du matériau final, telle que la pureté de la phase, la cristallinité, la porosité, la morphologie...etc).

Plusieurs voies de synthèses ont été utilisées pour préparer des catalyseurs hétérogènes de type hydroxyde double lamellaire (HDL) à savoir la co-précipitation, le sol-gel et la microémulsion. Et chaque voie a des avantages et des inconvénients.

Le groupe de Zhihua Wang et *al.* [17] ont préparé des phases HDL [Mg/Al] par la méthode de co-précipitation à pH constant avec un rapport molaire Mg/Al = 3 et en utilisant $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en suspension dans l'eau distillée comme source de Mg^{2+} et Al^{3+} . Cette solution est ajoutée à une base de Brønsted (NaOH, Na_2CO_3).

Parmi les méthodes utilisées pour préparer des matériaux solides de type HDL, on cite la microémulsion inverse [18]. Une autre voie de synthèse a été développée par Qi Tao et *al.* [19], pour préparer des Mg-Al-HDL c'est la calcination-réhydratation modifiée. Cette étude, les auteurs ont montré que la réhydratation des oxydes mixtes, dans des conditions hydrothermiques appropriées, est très efficace pour la préparation des HDL à feuilles minces et stables (environ 35 à 60 nm).

III.1. Voies directes de synthèse des phases HDL

III.1.1. Méthode de la co-précipitation à pH constant

C'est l'une des plus anciennes méthodes de synthèse. Cette technique consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques, par ajout d'une espèce basique à une solution de sels de chlorures ou de nitrates pris en proportions adéquates. Cette méthode est facile à mettre en œuvre, elle permet également de contrôler la taille et la morphologie des particules. Parmi les inconvénients de la coprécipitation, elle entraîne une perte de

stœchiométrie au cours des étapes de filtration due à la différence de solubilité entre les précipités. De plus, des agrégats se forment au cours de la synthèse [20].

Le traitement thermique du mélange obtenu, c'est-à-dire le vieillissement de la solution, est souvent effectué après co-précipitation pour améliorer la cristallinité de l'échantillon. L'addition d'alcalin aux sels métalliques mixtes maintient le pH à un niveau choisi, conduisant à la co-précipitation des deux sels métalliques.

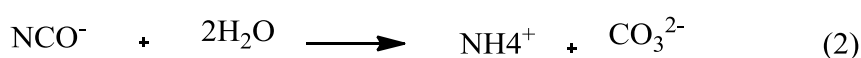
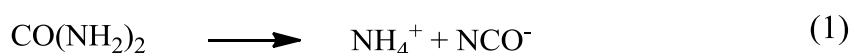
Le mécanisme de co-précipitation est idéalement basé sur la condensation de complexes métalliques en solution conduisant à la formation de couches de type brucite avec des cations métalliques répartis uniformément et avec des anions interlamellaires solvatés.

III.1.2. Méthode sol-gel

Les phases HDL sont produites par la méthode sol-gel par la conversion progressive d'une phase liquide (sol) obtenue par une suspension colloïdale de deux alcoxydes métalliques, en un solide (gel), enfin soumis à un traitement thermique approprié. Le précurseur organique (alcoxyde) est hydrolysé par addition d'un acide fort comme par exemple le HCl pour obtenir une phase HDL avec Cl^- comme contre-ion. Différents degrés de cristallinité sont obtenus en utilisant différents acides et précurseurs. De plus, la méthode sol-gel permet de dépasser la limite du rapport Mg/Al dans la plage 1,5 - 3,0 typique de la synthèse classique par précipitation [21].

III.1.3. Méthode urée

L'urée est utilisée comme agent précipitant car elle est beaucoup plus lente que le NaOH. De plus, son taux d'hydrolyse peut être facilement contrôlé en réglant la température de la réaction (la constante de vitesse augmente environ 200 fois lorsque la température est élevée de 60° à 100°C) [22]. L'hydrolyse de l'urée dans l'eau entraîne la formation de cyanate d'ammonium (1). Si l'hydrolyse se prolonge, elle peut conduire à la formation de CO_3^{2-} en milieu basique (2) ou dans de l'acide carbonique, puis à la formation de CO_2 en milieu acide (3) selon les réactions suivantes [23] :



La solution homogène contenant de l'urée, du Mg, de l'Al et du nitrate dans des conditions hydrothermales peut produire des phases HDL selon le schéma de la réaction décrit ci-dessous :



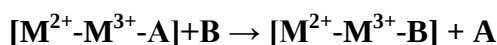
L'un des avantages de cette méthode est que le précipité peut être facilement lavé, alors que dans la méthode de coprécipitation, il est plus difficile d'éliminer les ions de métaux alcalins qui pourraient, en général, contaminer les échantillons et, en particulier, diminuer leurs performances catalytiques .

III.2. Voies indirectes de synthèse des phases HDL

III.2. 1. Méthodes d'échange anioniques

L'échange d'anions est également une méthode couramment utilisée pour la synthèse des phases HDL et a été utile pour l'intercalation de différents types d'anions [24]. Il est également connu sous le nom de méthode indirecte, dans laquelle les premières phases HDL sont préparées par une méthode de co-précipitation avec des anions hôtes, le plus souvent NO_3^- , CO_3^{2-} et Cl^- car l'échange est plus facile que les anions multi-chargés [25]. Par la suite, les anions présents dans la région intercalaire sont échangés par des anions préférés en agitant le précurseur de HDL dans une solution contenant un excès de l'anion à intercaler. Et pour éviter l'intercalation de carbonate, tout le processus d'échange d'anions doit être effectué sous atmosphère inerte.

Cette méthode indirecte est basée sur le fait que la structure lamellaire de la phase HDL est fortement sujette à la diffusion et à l'échange d'anions. En fait, ces propriétés ont été exploitées pour synthétiser de nouvelles phases HDL en utilisant des réactions d'échange anioniques, qui peuvent être décrites comme suit :



Où la constante d'équilibre de la réaction dépend de l'interaction électrostatique et de l'énergie libre de manière à favoriser les ions entrants avec une densité de charge plus

élevée. Par exemple, pour les ions monovalents, ceci donne une liste comparative de la sélectivité des ions : $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$. En pratique, l'agitation d'une suspension aqueuse des précurseurs de HDL ou de la phase HDL pré-synthétisée en présence d'un large excès du sel de l'anion à intercaler conduit à la réaction.

III.3. Nouvelles méthodes de préparation

Les méthodes de préparation des HDL précédemment décrites peuvent présenter certaines limites d'application. Ici, nous décrivons une nouvelle méthode de synthèse des HDL.

III.3.1. Préparation des HDL par la méthode d'électrocoagulation

La méthode électrocoagulation est une méthode électrochimique qui permet de préparer des phases HDL avec une bonne cristallinité. Marena et *al* [26], ont développé cette voie de synthèse qui consiste à générer des coagulants par oxydation électrochimique des deux métaux ou matériaux (Anode et cathode), en commutant régulièrement la polarité en cours de fonctionnement suivie d'une séparation solide- liquide (**Figure 4**)

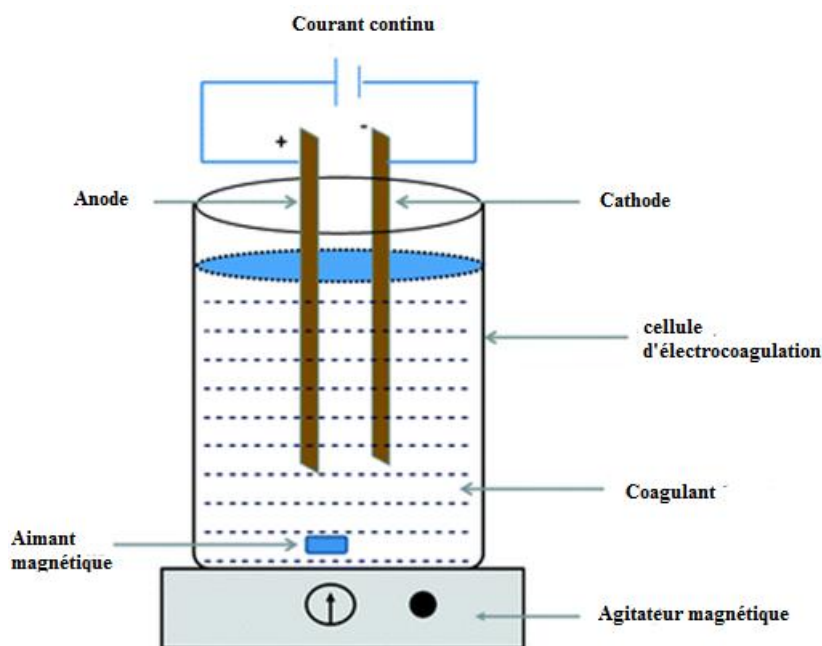


Figure 4: Schéma de synthèse des phases HDL par électrocoagulation

III.3.2. Méthodes d'ultrasonication

L'ultrasonication est un procédé simple et rapide, il a été utilisé pour la préparation d'hydroxydes doubles en couches ternaires [27]. Cette technique permet d'ajouter goutte à

goutte une solution basique 0,1 M à une solution contenant 100 mL de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (30 mmol, 872 mg), de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, (2,5 mmol, 93 mg) et de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (7,5 mmol, 303 mg) jusqu'à ce que le pH atteigne 10. Ensuite, cette solution a été soniquée pendant 30 min par bain d'ultrasons. La suspension obtenue a été centrifugée à 5000 tr/min et le précipité obtenu est lavé à l'eau double distillée puis séché à température ambiante.

Les méthodes les plus fréquemment utilisées peuvent être regroupées en deux classes principales : les voies directes et les voies indirectes (**Figure 5**)

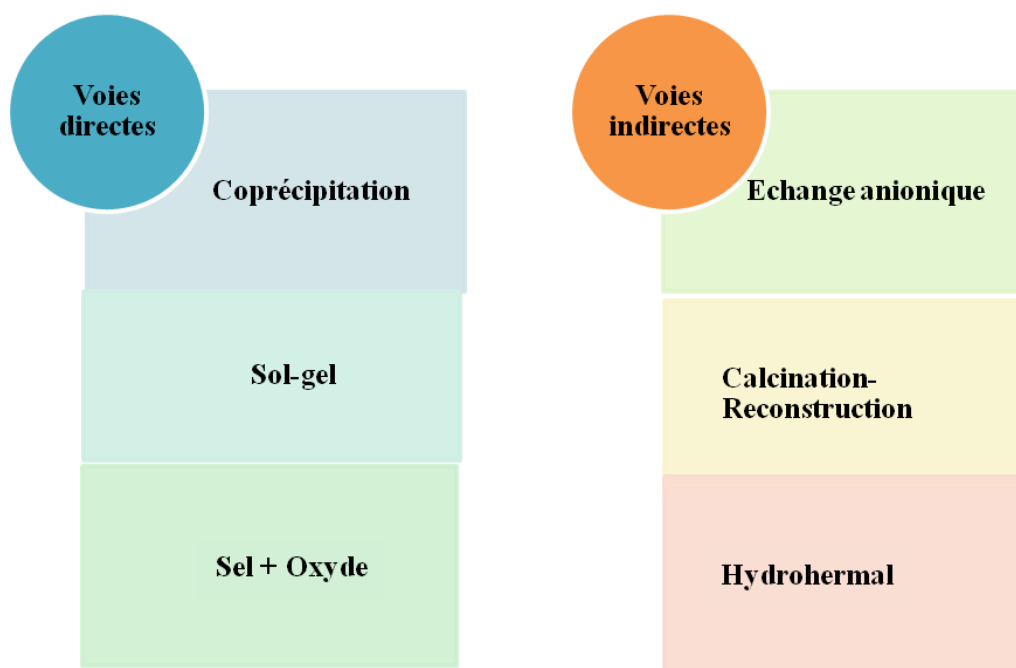


Figure 5 : Schéma des différentes méthodes de préparation des hydroxydes doubles lamellaires

IV. Techniques expérimentales de Caractérisation

IV.1. Diffraction des Rayons X

C'est une technique de caractérisation structurale des matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases ainsi que les orientations privilégiées du cristal. En plus, elle permet d'estimer la taille des grains et les défauts dans le cristal [28].

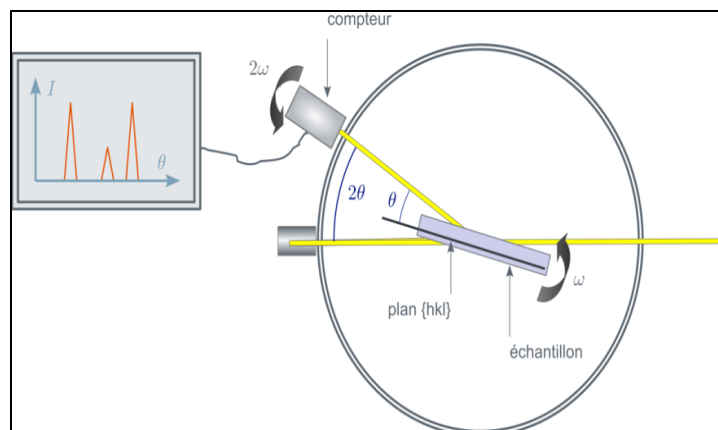


Figure 6: Schéma du principe d'un diffractomètre X

Principe

Un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacun des plans réticulaires chaque fois que la condition de Bragg est réalisée.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Eq 1.1})$$

Avec, d_{hkl} : distance interréticulaire, n ; l'ordre de la diffraction, λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X et θ l'angle d'incidence des rayons X.

Un détecteur reçoit le faisceau diffracté par cet échantillon et on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ .

IV.2. Spectroscopie infrarouge FT-IR

La spectroscopie infrarouge peut fournir des renseignements précieux sur les substitutions susceptibles d'exister dans les matériaux lamellaires, comme les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux. Cette technique complète souvent l'analyse par diffraction des rayons X.

IV.3. Analyse thermique par TG /dTG

L'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) sont deux techniques d'analyse thermique complémentaires. Utilisées simultanément, elles permettent d'étudier les comportements thermodynamiques des matériaux.

L'ATG permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température et sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou gain de masse (fixation de gaz).

L'ATD permet de mesurer la différence de température entre un échantillon et une référence « matériau inerte thermiquement » en fonction du temps ou de température lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée.

IV.4. Caractérisation morphologique des phases HDL par MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique très utile pour la caractérisation morphologique des nanoparticules métalliques. Elle complète la caractérisation minéralogique des matériaux étudiés. Elle permet de préciser la morphologie, la microtexture et la structure de phases co-existant. En outre, elle présente l'avantage de visualiser des surfaces et de mettre en évidence des détails d'une grande finesse surtout pour caractériser les espaces inter et intra granulaires.

IV.5. Caractérisation texturale par BET

La technique BET sert à déterminer les caractéristiques texturales des solides (surfaces, volumes et distribution en tailles de pores). La quantité d'azote physisorbé à température constante (77°K) à la surface d'un solide est mesurée en fonction de la pression. On obtient une isotherme d'adsorption en travaillant à pression croissante puis une isotherme de désorption en travaillant à pression décroissante.

Selon la classification de Brunauer, Emmett et Teller, il existe 5 types d'isothermes de physisorption [29]. Cette classification a été reprise par l'IUPAC en 1985 [30] ; dans laquelle a été ajoutée une isotherme d'adsorption à marches, notée **VI**.

Les isothermes de type I sont donnés par des solides microporeux ayant des surfaces externes relativement petites (par exemple les hydrocarbures activés, les zéolithes à tamis moléculaire et certains oxydes poreux), l'absorption limite étant régie par le volume microporeux accessible plutôt que par la surface interne.

Les isothermes de types II et III correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, pour lesquels le diamètre de pores est supérieur à 50 nm. Le type III est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle. Avant le point B (isotherme de type **II**, faibles valeurs de pressions relatives p/p°), une monocouche de molécule d'azote se constitue sur le solide. Au-delà de ce point, à des pressions plus élevées, on observe une adsorption multicouche. La section quasi-linéaire du graphe correspond à l'augmentation progressive de l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée qui continue jusqu'à ce que la pression de condensation soit atteinte. L'adsorption sur ce substrat est totalement réversible.

Les isothermes de type IV et V : l'adsorption sur les solides mésoporeux se fait par adsorption multicouche suivie d'une condensation capillaire, entraînant des isothermes de type IV et V. Les caractéristiques de l'isotherme de type IV sont sa boucle d'hystérésis, qui est associée à la condensation capillaire se produisant dans les mésopores, et la plage limite des valeurs de P/P_0 élevées. La partie initiale du Type IV est également attribuée à

l'adsorption monocouche-multicouche puisqu'elle suit le même chemin que la partie correspondante d'une isotherme de type II obtenue avec l'adsorbant donné sur la même surface de l'adsorbant sous forme non-poreuse. La distinction entre les types IV et V est analogue à celle des types II et III.

Les isothermes à marche du type VI : Représentent une adsorption multicouche par étapes sur une surface uniforme non poreuse. Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

Les différentes formes de la boucle d'hystérésis ont été schématisées et classées par l'IUPAC (**Figure 7**) [31].

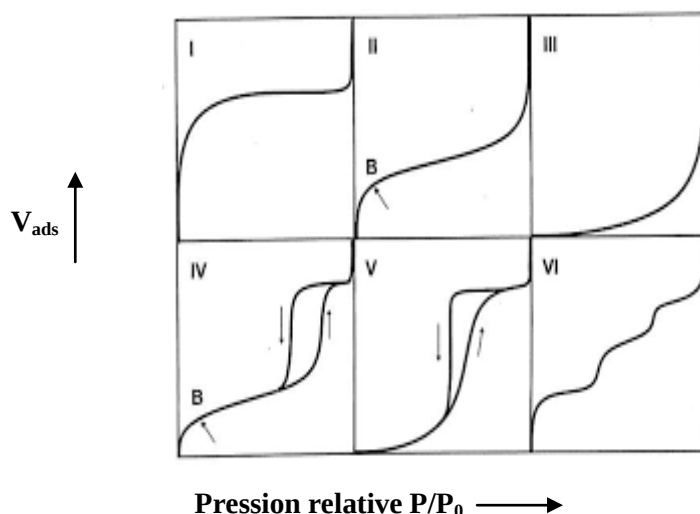


Figure 7: Les six types d'isotherme d'adsorption selon la classification de L'IUPAC.

Classification des boucles d'hystérésis

La raideur des isothermes diminue de H_1 à H_4 (**Figure 8**) [31]. L'hystérésis est généralement attribuée aux effets thermodynamiques ou de réseau ou à la combinaison de ces deux effets.

H_1 : agglomérats ou particules sphériques disposées de manière assez uniforme, géométrie de pore cylindrique, indiquant une uniformité de taille de pore relativement élevée et une connectivité de pore facile.

H_2 : pores à bouches étroites (pores de la bouteille d'encre), pores relativement uniformes en forme de canaux, effets de réseau de pores (connectivité).

H₃ : agrégats (assemblages libres) de particules en forme de plaques formant des pores en forme de fente.

H₄ : pores étroits en forme de fente, particules à vides internes de forme irrégulière et de large distribution granulométrique, sphères creuses à parois composées de silice mésoporeuse ordonnée.

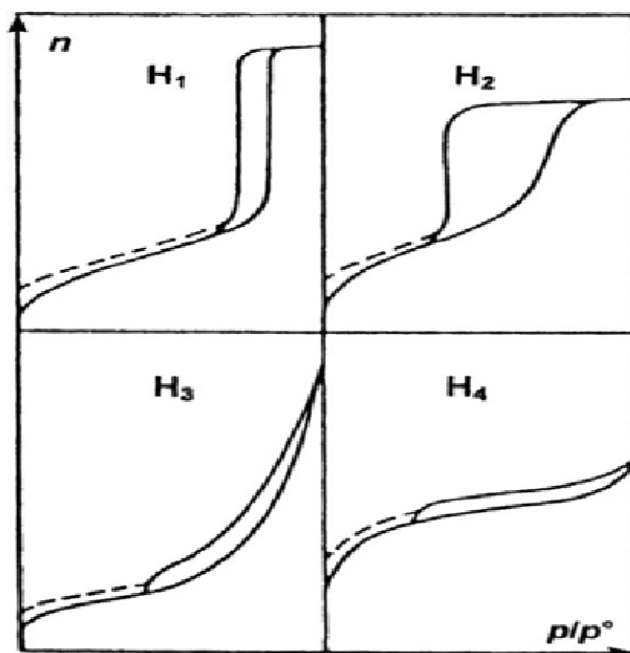


Figure 8: Classification des boucles d'hysteresis.

IV.6. Analyse magnétique par spectroscopie Mössbauer

La technique de spectroscopie de Mössbauer est largement utilisée en minéralogie pour examiner l'état de valence du fer, qui se trouve dans la nature sous forme de Fe^0 (métal), Fe^{2+} et Fe^{3+} , ainsi que de polyèdre de coordination occupé par les atomes de fer (trigonal, tétraèdre, octaèdre, ...etc). Elle est utilisée pour l'identification des phases d'oxyde de fer sur la base de leurs propriétés magnétiques, également pour déterminer les rapports d'oxydoréduction dans les verres et dans les roches.

Principes fondamentaux de la spectroscopie de Mössbauer

L'effet Mössbauer généralement appliqué à l'étude des minéraux repose sur le fait que le ^{57}Fe , qui est un produit de décomposition du ^{57}Co , est instable. ^{57}Fe se désintègre en émettant un rayon gamma (γ -ray), ainsi que d'autres types d'énergie. Si un noyau émet un rayonnement ou toute autre forme d'énergie (dans ce cas, sous la forme d'un rayon gamma

γ), le noyau doit reculer (ou se déplacer) avec un élan égal et opposé pour conserver son énergie (E). Nous décrivons ce cas général en termes d'énergie en disant cela :

$$E_{\gamma \text{ émission de rayons}} = E_{\text{transition}} - E_R$$

Où : $E_{\gamma \text{ rayonnement}}$ = l'énergie du rayonnement émis γ rayonnement

$E_{\text{transition}}$ = l'énergie de la transition nucléaire

E_R = l'énergie recul.

V. Domianes d'applications des HDL

Les matériaux doubles lamellaires, connus sous le nom d'argiles anioniques sont des candidats prometteurs en raison de leurs propriétés intéressantes comme : la facilité de synthèse, la structure unique, la distribution uniforme des différents cations métalliques dans la le couche de brucite, l'existence de groupement d'hydroxyles de surface, la possibilité d'intercaler des anions (inorganiques, organiques, biomolécules ...etc.) dans l'espace interlamellaire, des propriétés de gonflement, stabilités chimiques et thermiques très élevées, la délivrance d'anions intercalés de manière contrôlable [32] .

Les HDL sont utilisés, directement ou après leur modification par décomposition thermique, échange ionique, assemblage avec des nanoparticules ou intercalation, dans différentes applications (**Figure 9**) : catalytiques [33], agricoles [34], le traitement des eaux souterraines [35], adsorption [36] et le cosmétique [37]. Cette diversité de domaine d'application vient de la variation de la composition des couches et des intercouches anioniques.

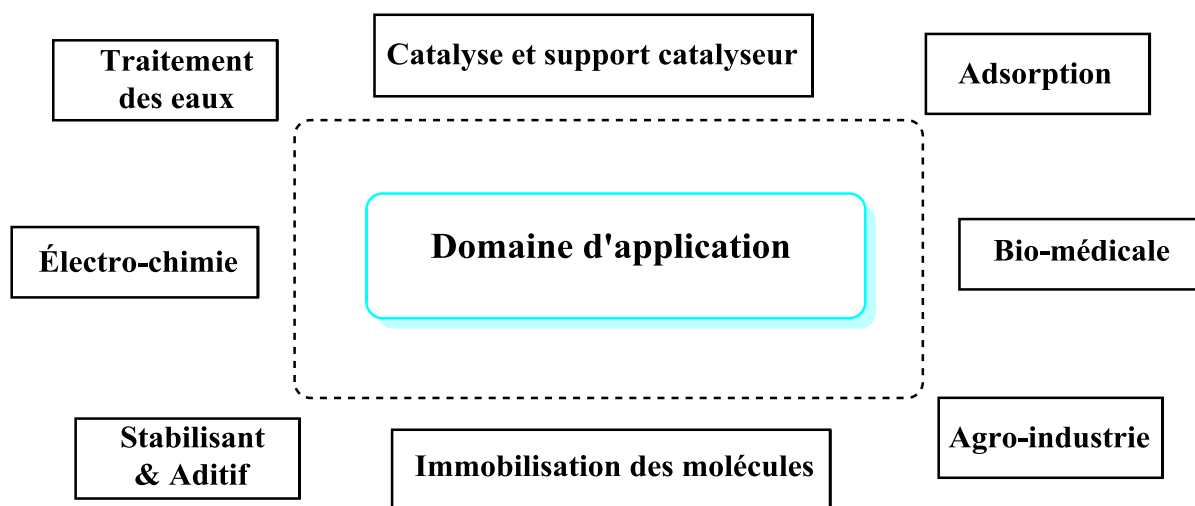


Figure 9: Schéma des différentes applications des matériaux de type HDL

V.1. Application dans l'administration des médicaments

Actuellement, les hydroxydes doubles lamellaires sont au centre d'intérêt de plusieurs recherches en raison de leurs applications potentielles dans les domaines pharmaceutique et biomédical. Les HDL sont maintenant très utilisés en tant que nouveaux systèmes de distribution de médicaments potentiel en raison de leur faible toxicité et biocompatibilité très importante [38-40]. En effet, Une étude réalisée sur des lignées cellulaires normales a montré que lorsque le HDL transporte un médicament, il peut présenter une toxicité plus faible ou similaire à celle du médicament pur correspondant [41]. L'application des HDL comme matériaux pour l'administration des médicaments inflammatoires ont été étudiés par Rives et *al.* [42]. D'autres types de médicaments à savoir les antidiabétiques, les cardiovasculaires, les antibiotiques, les antioxydants, les acides aminés et les peptides ont été intercalés dans des nanocouches inorganiques ont récemment étudiés par Rives et *al.* [43]. Néanmoins, des travaux de Jin et *al.* [44] ont montré que la toxicité de nombreux médicaments a significativement diminué après leur intercalation dans couches d'hydroxyde double par rapport aux médicaments purs correspondants. La plupart des organes du corps, y compris le cerveau étaient facilement accessibles par les nanomatériaux HDL pour délivrer des médicaments, en particulier avec ceux dont la taille est inférieure à 250 nm. En plus, des travaux de Sugano et *al.* [45] ont montré que l'activité anti-cancéreuse du podophyllotoxine a été améliorée suite à son intercalation dans les nanocouches. Ce produit est peu soluble dans l'eau donc il est faiblement biodisponible et par conséquent son activité est limitée.

V.2. Application dans l'adsorption

L'adsorption est une propriété de surface. Les matériaux utilisés pour l'adsorption doivent avoir une surface spécifique très élevée, avec une porosité élevée en plus de l'abondance des sites actifs. Les hydroxydes doubles lamellaires sont considérés comme des matériaux parfaits et des bons candidats pour l'adsorption car ils ont une grande surface spécifique, une grande porosité, c'est-à-dire qu'ils satisfont à toutes les propriétés d'adsorption demandées. Ils sont principalement utilisés pour l'élimination des métaux lourds et des ions toxiques présents dans l'eau et de l'atmosphère par adsorption. Chaara et *al* [46] ont utilisé Mg-Al-HDL avec différentes proportions pour adsorber des polluants de l'eau.

V.3. Application dans l'agro-industrie

L'utilisation excessive des pesticides conduit à un impact nocif sur l'environnement comme sur la santé des agriculteurs et des consommateurs en raison de leur capacité de s'accumuler sur le sol et dans les eaux souterraines. Cependant, présente plusieurs avantages en agriculture comme : le contrôle de croissance des organismes nuisibles considérés comme dangereux, tels que les insectes, les plantes indésirables, les champignons, les bactéries et les virus. Ces avantages permettent d'améliorer la productivité des cultures [47].

Afin de minimiser le danger que présentent ces pesticides des chercheurs sont orientés vers l'utilisation des HDL en formulation agrochimique. Le contrôle du système de libération de l'ingrédient actif en se basant sur des HDL pour réduire la pollution environnementale issue de l'utilisation d'engrais azotés. Dans ce contexte, l'équipe de María Dolores Ureña-Amate et *al* [48] ont préparé des granulés et des comprimés de HDL modifié par différentes proportions de l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC), et ils ont étudié la cinétique de libération de l'ingrédient actif. Et ils ont montré que cette formulation a été efficace vis-à-vis du contrôle du taux de nitrate libéré.

V.4. Fertilisation au phosphate

L'équipe Marcela P. Bernardo et *al*. [34] de l'université de São Carlos et la société de recherche agricole Brésiliennes ont développé une nouvelle voie de préparation de la structure [Mg-Al]-HDL en vue de l'utiliser en fertilisation phosphatée. Le principal intérêt a été de comprendre le changement anionique au sein de la structure HDL et qui favorise la

gestion à long terme du phosphate dans le sol. Ceci était bénéfique en termes de faible immobilisation dans le domaine interlamellaire.

V.5. Application dans la catalyse

Les HDL présentent de nombreuses applications comme catalyseurs hétérogènes recyclables ou comme supports catalytiques pour diverses réactions chimiques [49]. Un des défis majeurs dans ce domaine est d'améliorer l'activité, la sélectivité et la stabilité de ces matériaux en développant la structure électronique des catalyseurs et des supports. Grâce à l'abondance des sites basiques et des groupes hydroxyles, les hydroxydes doubles lamellaires de type MgAl-HDL constituent des catalyseurs hétérogènes potentiels pour diverses réactions en chimie organique tels que les condensations de Knoevenagel [50], addition de Michael, la condensation d'aldol et de Claisen-Schmidt. En plus de la recyclabilité, ces catalyseurs présentent une activité catalytique et sélectivité élevée. De plus, la distribution uniforme des cations M^{2+} et M^{3+} dans la structure en couches rend ces matériaux des excellents précurseurs pour la préparation de catalyseurs métalliques hautement dispersés. Cette approche de préparation nécessite l'insertion des espèces cationiques catalytiquement actives comme substitués dans la structure des HDL, suivie d'une étape calcination et d'une réduction (Figure 10).

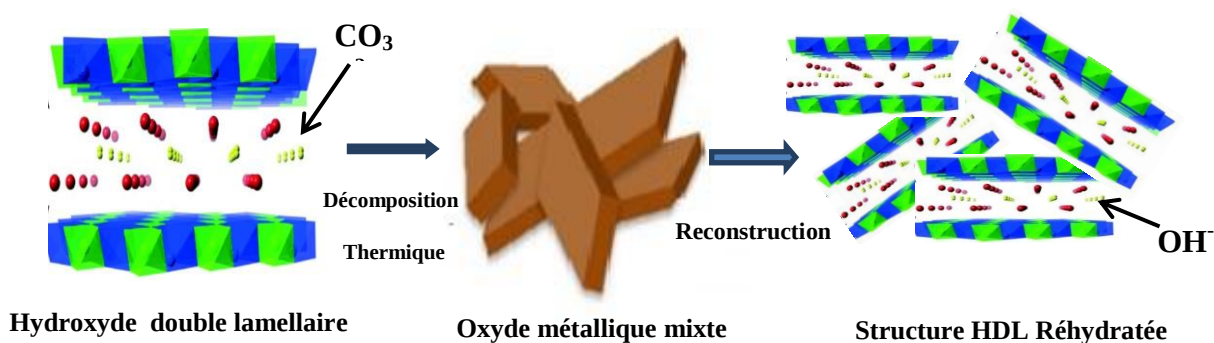


Figure 10 : Activation des phases HDL par décomposition thermique suivie d'une reconstruction

Les catalyseurs à base d'hydrotalcite HDL se considère comme des bases solides efficaces, respectueuses de l'environnement et des bons catalyseurs sélectifs pour l'addition de Michael et également pour la synthèse des esters β -insaturés et de nitriles par condensation de Knoevenagel.

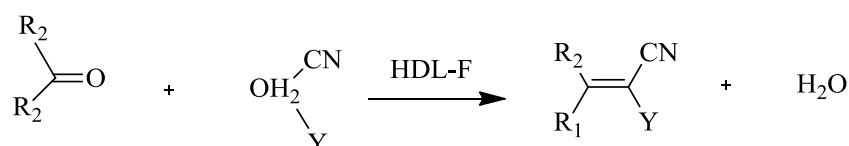
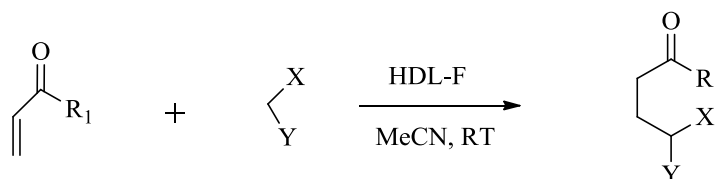


Schéma 1.1 : Condensation de Knoevenagel catalysée par HDL-F**V.5.1. Addition de Michael catalysée par HDL-F**

La réaction de Michael des cétones α, β -insaturées avec des nitroalcane catalysée par LDH-F. Les avantages du HDL-F comprennent une séparation facile de milieu réactionnel par simple filtration et réutilisables, ce qui fait du catalyseur un outil attrayant et candidat potentiel pour la réalisation du couplage C-C et les réactions abordées dans ce travail. [50]

**Schéma 1.2 : Réaction de Michael catalysée par HDL-F****V.5.2. Condensation aldolique**

La condensation aldolique est une réaction où il y a une formation d'une liaison C-C dans laquelle un groupement énol ou énolate réagit avec un composé carbonyle pour former un β -hydroxyaldéhyde ou β -hydroxycétone, suivi par une déshydratation pour donner le fragment carbonyle α, β -insaturé correspondant [51]. Les acides ou les bases peuvent servir comme catalyseur de cette réaction soit en phase homogène soit en phase hétérogène. Néanmoins, la capacité accordée aux sites acides basiques dans les catalyseurs de type HDL permet à ces matériaux d'être des excellents candidats pour effectuer sélectivement ce genre de réaction à l'échelle industrielle. Liu et *al.* [52] ont rapporté l'utilisation du catalyseur Mg-Al-HDL pour condenser des aldéhydes par des cétones. Ces derniers ont été préparés en utilisant de différents rapports molaires Mg / Al (2, 3 et 5). Et il a été constaté que les meilleurs résultats ont été obtenus avec des échantillons calcinés à 700°C et à 900 °C.

V.5.3. Réactions de polymérisation

Les hydroxydes doubles couches basés sur différents cations métalliques ont été utilisés comme catalyseurs pour des réactions de polymérisation. En 2015, Liping wang et *al.* [53] ont utilisé le matériau HDL pour catalyser la réaction de trans estérification pour obtenir l'oligomère de départ, ensuite ce dernier a été engagé dans la réaction de polycondensation à fin d'obtenir le polymère désiré. Les résultats obtenus ont montré que

la stabilité de la structure en feuillets est un facteur important : il influe sur l'activité catalytique.

V.5.4. Réactions de dépolymérisation

La lignine est un polymère amorphe qui est composé de plusieurs unités de monomères phénoliques. Elle représente presque 30% de la biomasse ligneuse en poids. Elle est principalement composée de dérivés monomères phénylpropane de l'alcool sinapylique, de l'alcool coniférylique et de l'alcool coumarylique. En raison de sa structure complexe et riche, la lignine est très résistante à la dégradation thermique et microbienne. Les matériaux HDL ont été parmi les catalyseurs les plus étudiés en raison de leurs propriétés remarquables en tant que catalyseurs hétérogènes. Ceux-ci comprennent une grande surface, des propriétés basiques, une dispersion métallique élevée et une stabilité contre le frittage même dans des conditions extrêmes. La synthèse de ces matériaux lamellaires contenant des ions de métaux de transition. Elles sont particulièrement intéressantes en raison de la présence de sites redox et des sites de Lewis efficaces pour l'oxydation et l'aldolcondensation et la dépolymérisation [54].

V.5.5. Réactions d'hydrogénation

Il y a une attention croissante à l'utilisation des catalyseurs hétérogènes respectueux de l'environnement dans la transformation de biomasse. En plus des réactions d'oxydation, les HDL et ses dérivées métalliques sont aussi largement utilisés pour l'hydrogénation, en particulier pour l'hydrogénation sélective des doubles liaisons $C = C$ et $C = O$ des molécules dérivées de la biomasse [55]. Après réduction dans le DMSO, une grande quantité du catalyseur « nanoparticules métalliques actives » peut être générée. Il peut être utilisé tel qu'il est comme catalyseur pour des réactions multifonctionnelles. En outre, l'espace entre les couches HDL est réglable, ce qui fournit un moyen plus efficace de traiter les substrats potentiels.

V.5.6. Réaction d'Henry

La réaction de Henry est une réaction de formation de liaison C-C catalysée par une base entre les alcanes et les aldéhydes ou les cétones. Elle est similaire à l'addition aldolique, et aussi appelé la réaction nitro-aldol.

Des chercheurs [56] ont utilisé ce type de réaction pour produire une série des nitro-alcool à partir du benzaldéhyde et du nitrométhane en utilisant le Mg/Al-HDL comme catalyseur. Il a été constaté que les rendements réactionnels sont plus élevés en utilisant des HDL

calcinés que ceux obtenus avec des catalyseurs non calcinés et que les catalyseurs conservent leurs structures et textures même après plusieurs utilisations catalytiques.

VI. Matériaux lamellaires pour la catalyse.

Introduction

Depuis plusieurs années, l'étude sur la catalyse basique solide a fait l'objet d'études approfondies et elle a largement contribué au développement de la recherche fondamentale et de l'industrie chimique, notamment dans le domaine de la catalyse. Bien que peu de travaux aient été réalisés sur la catalyse basique, on s'attend à ce que les bases solides s'appliquent aussi davantage comme catalyseurs utiles pour de nombreuses applications catalytiques.

Jusqu'à présent, les réactions connues pour être catalysées efficacement par les bases solides sont l'isomérisation et la polymérisation des oléfines, l'alkylation des aromatiques, la déshydratation stéréospécifique des alcools, l'addition et la condensation du type aldol etc.

VI.1. Généralité sur la catalyse

On entend par catalyse l'accélération d'une transformation chimique par l'adjonction d'un corps auxiliaire, en quantité minime. De surcroît, ce corps, appelé catalyseur, est récupérable après coup et peut donc resservir. De deux choses l'une : le catalyseur fait partie du même milieu que les espèces chimiques réactionnelles une phase gazeuse ou liquide, en règle générale et l'on parle de catalyse homogène ; ou bien le catalyseur, typiquement un solide en présence d'un mélange de gaz ou d'une solution liquide, appartient à un état de la matière différent, et l'on parle de catalyse hétérogène.

Dans l'un et l'autre cas, il suffit de très peu de catalyseur pour manifester son action. Des quantités de l'ordre de un pour mille, en masse, sont en règle générale plus que suffisantes.

VI.1.1. Catalyse homogène

Les catalyseurs basiques homogènes sont les catalyseurs les plus couramment utilisés dans les applications industrielles. Ces catalyseurs réagissent dans la même phase que les réactifs. Le KOH, le NaOH, le CH_3NaO et le CH_3OK font partie des catalyseurs à caractère basique largement utilisés qui sont très réactifs, nécessitent des températures et des rapports molaires doux, et donnent des rendements élevés. Les taux de réaction des catalyseurs homogènes sont plus rapides que ceux des réactions homogènes catalysées par

des acides ; toutefois, les premiers sont susceptibles de subir les effets suivants l'eau formant ainsi des savons dans la solution, consommant éventuellement le catalyseur.

VI.1.2. Catalyse hétérogène

Le XXI^e siècle a été marqué par de nombreux défis, dont l'un des plus importants est la contamination omniprésente de l'eau (et des eaux usées), du sol et de l'air. Cela a donné naissance à la protection de l'environnement et à l'une de ses formes : la chimie verte [57, 58].

La catalyse hétérogène est l'une des branches de la chimie qui se développe le plus rapidement. De plus, elle est fortement liée aux applications environnementales populaires. En raison de l'évolution très rapide dans ce domaine. La catalyse hétérogène est l'un des piliers fondamentaux de l'industrie chimique et énergétique. Historiquement, les catalyseurs hétérogènes ont été développés par essais et erreurs. A titre d'exemple le développement du processus de synthèse de l'ammoniac au début des années 1900 illustre comment le criblage empirique peut produire un processus catalytique robuste [59, 60]. Cet exemple illustre également l'énorme impact potentiel de la catalyse hétérogène sur le monde ; dans ce cas, l'augmentation spectaculaire de la production agricole rendue possible par les engrais synthétiques a été estimée à près de la moitié de la population mondiale en 2008.

Une compréhension fondamentale des procédés catalytiques a ensuite été utilisée pour optimiser d'avantage les catalyseurs et les conditions de procédé. Par exemple, le développement du convertisseur catalytique pour automobiles a bénéficié d'une compréhension environnementale et la cinétique de réaction pour l'oxydation du CO et la réduction du NO_x sur des monocristaux de Pt [61].

La conception expérimentale de procédés catalytiques peut être réalisée par les moyens suivants, d'abord en établissant des mécanismes de réaction détaillés sur des sujets bien définis. Les systèmes modèles qui s'appliquent aux conditions de fonctionnement du catalyseur. Cette approche permet de prévoir de nouvelles réactions grâce à l'élaboration de d'un modèle chimique simple. La clé de cette approche consiste à choisir des conditions de sorte que les voies dominantes dans les études modèles soient les mêmes que celles dans des conditions catalytiques opérationnelles. Plus précisément, les concentrations et la nature des espèces de surface dans les études modèles doivent être les mêmes que catalytiques. La prédominance des structures d'échelle atomique similaires du système modèle et le fonctionnement du catalyseur est également un facteur important.

L'action d'un solide qui reste en apparence inaltérée sur la vitesse des réactions chimiques dans un gaz ou un liquide à son contact est restée longtemps inexplicable et hétérogène. C'est pourquoi la catalyse hétérogène, ou catalyse de contact, a été pendant longtemps traitée indépendamment de la catalyse homogène. L'ignorance de la nature physicochimique exacte d'un solide et de sa structure s'ajoutait à la difficulté. Les applications industrielles de la catalyse par les solides ont été développées, bien avant que leurs études scientifiques aient abouti à des résultats positifs, et ce fait n'a pas pu contribuer à prolonger jusqu'à nos jours cette attitude d'esprit peu rationnelle.

Cependant, dès le début du xx^e siècle, les chimistes et les physiciens s'accordaient à reconnaître la nature chimique de la catalyse de contact.

Sabatier écrivait en 1911: «La catalyse nous semble donc en général résulter de phénomènes purement chimiques accomplis grâce à la présence du catalyseur qui donne, avec l'un des éléments du système primitif, une combinaison temporaire instable dont la destruction ou la réaction rapide sur les autres éléments déterminent la transformation du système, le catalyseur étant régénéré semblable à lui-même, capable de poursuivre indéfiniment le même effet». Ce point de vue était opposé à l'explication dite « physique » de la catalyse par l'adsorption dans les pores du solide, qui provoquerait une concentration locale élevée de réactifs. On sait maintenant que les phénomènes d'adsorption sont complexes, et qu'il faut distinguer la rétention des molécules à la surface de tous les solides par des forces de Van der Waals analogues aux forces qui s'exercent entre les molécules d'un gaz ou d'un liquide, des forces faibles et peu spécifiques, ainsi de l'adsorption chimique qui est très énergétique et très spécifique, car elle crée des liaisons chimiques.

VI.1.2.1. Caractéristiques des catalyseurs hétérogènes

Les caractéristiques physiques des catalyseurs hétérogènes se résument comme suit : Surface spécifique (m^2/g ou cm^2/g) qui est la somme de la surface externe et de la surface interne.

- Porosité spécifique : l'espace vide poreux accessible par unité de masse.
- Forme de pore difficile à décrire sauf dans le cas de structures régulières telles que les Zéolithes, HDL.
- Distribution de la taille des pores : la distribution du volume des pores en fonction de la taille des pores.
- Taille moyenne des pores : c'est la distribution granulométrique des pores.

- Formes et tailles des agglomérats de particules.
- Distribution granulométrique : pour les métaux supportés ; parfois mesurée à partir de micrographies électroniques et parfois calculée à partir du nombre mesuré d'atomes de surface divisé par le nombre total d'atomes.

VI.1.2.2. Catalyseur solide à caractère basique

Les catalyseurs basiques solides se caractérisent par une grande surface spécifique ainsi qu'une forte concentration de sites basiques disponibles sur la surface assurent une activité catalytique élevée des catalyseurs à base d'oxydes basiques. Les catalyseurs à caractère basique parviennent à donner le même résultat de rendement avec des températures plus basses et moins de temps [62].

VI.1.2.3. Propriété basique du catalyseur solide

La catalyse étant un phénomène de surface, l'activité d'un solide sera en général d'autant plus grande que le rapport surface/masse ou aire spécifique (m^2/g) sera plus élevé, c'est-à-dire que le solide sera plus poreux et divisé.

➤ Nature des sites basiques

La nature ou la structure des sites basiques aux surfaces des solides sont moins étudiées dans la littérature. Mais, les études ont été limitées à l'alumine, à la magnésie et au charbon actif.

➤ L'alumine Al_2O_3

Les sites basique et acide à la surface déshydratée de l'alumine pourraient être représentés selon l'illustration de la **figure 11**. Le site d'acide de Lewis s'explique par le fait qu'après déshydratation, l'atome d'aluminium formé n'est pas entièrement coordonné ; et que le site acide Bronsted est celui de l'acide de Lewis qui adsorbe l'humidité, tandis que le site basique est considéré comme un atome d'oxygène chargé négativement.

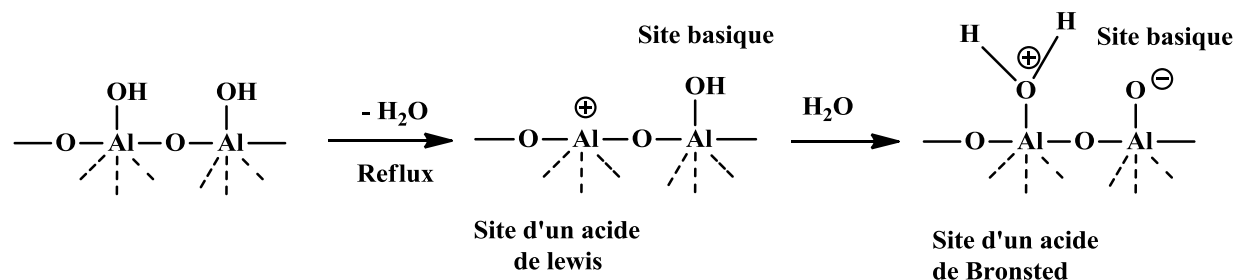


Figure 11: Schéma des sites acide et basique de l'alumine

Yamadaya et *al.* [63] ont étudiés les propriétés fondamentales de l'alumine observées aux groupes OH libres faiblement adsorbés, et non pas aux groupes OH restants en surface après déshydratation. La propriété fondamentale commence à apparaître lorsque la molécule d'eau correspondante à l'adsorption en couche monomoléculaire est absorbée et devient constante lorsque l'eau correspondant à la couche intermoléculaire est absorbée.

➤ **Monoxyde de Magnésium MgO**

La présence de différents types de sites basiques à la surface de l'hydroxyde de magnésium partiellement déshydraté conduit à l'augmentation de la basicité. Plusieurs études ont été réalisées sur l'adsorption et l'échange isotopique du dioxyde de carbone sur des surfaces non ou partiellement déshydratées d'hydroxyde de magnésium. Ce dernier possède des sites fortement basiques qui sont transformés en ions CO_3^{2-} pendant l'adsorption. Les sites fortement basiques dérivés des ions O^{2-} adjacents aux groupes OH en surface, qui constituent des sites faiblement basiques. **Selon l'étude réalisée par Malinowski et *al.* [64].**

VI.2. Les catalyseurs basiques sous forme lamellaire

L'activité catalytique des matériaux lamellaires est principalement gouvernée par la nature des anions dont l'intercalation dans l'espace interfoliaire permet de tirer bénéfice de leurs propriétés spécifiques, d'introduire des éléments exogènes aux feuillets et/ou de créer des textures particulières (pontage). On peut citer comme exemples :

- Les Mg/Al/ CO_3 après déshydratation à $T \leq 250$ °C convertissent le 2-méthyl-3-butyn-2-ol en acétone et acétylène ;
- Les Mg/Al/OH, dont les sites basiques de type Bronsted sont actifs dans la réaction d'additions de Michael et dans les réactions de condensation aldolique et de Knoevenagel, sans déshydratation des produits.

VI.3. Catalyseurs oxydes mixtes issus de la phase HDL

Les oxydes mixtes sont des catalyseurs de basicité modulable (variation de la teneur et de la nature des cations des feuillets). Les plus connus des oxydes de magnésium et d'aluminium résultent de la calcination (300-800 °C) de leurs précurseurs Mg/Al/Aⁿ⁻ [65]. Ils conservent la morphologie des particules des précurseurs, avec une bonne dispersion de l'aluminium, et leurs surfaces spécifiques atteignent 300 m².g⁻¹. Ils sont essentiellement mésoporeux, avec une microporosité importante qui résulte de la diffusion de CO_2 lors de la décomposition des anions CO_3^{2-} . La majorité de leurs sites basiques sont caractérisés par

des pK_a ou pK_b compris entre 10,7 et 13,3, mais ils présentent aussi des sites basiques forts ($pK = 16,5$). Les sites basiques sont de trois types : O^{2-} isolés de force élevée, paires acide-base $Mg^{2+}-O^{2-}$ et $Al^{3+}-O^{2-}$ de force moyenne à faible et OH^- avec une faible basicité. Leur distribution est contrôlée par la température de calcination du HDL précurseur avec un moindre degré par le rapport Mg/Al . La présence majoritaire des paires acide-base $Al^{3+}-O^{2-}$ et les grandes surfaces spécifiques sont les marques distinctives des oxydes mixtes $Mg(Al)_xO$. Ces oxydes mixtes sont très actifs et sélectifs pour les réactions mettant en jeu des sites acides ou-basiques.

VII. Matériaux mésoporeux lamellaires pour la détection de micropolluants

Diverses technologies ont été mises au point pour détecter les polluants environnementaux, y compris la chromatographie en phase liquide à haute performance et la fluorescence. Cependant, ces approches souffrent de limites telles que la durée de fonctionnement prolongée et la complexité de l'instrumentation, des inconvénients, des coûts élevés et des conditions de détection rigoureuses. Dans Ces dernières années, la détection électrochimique basée sur des capteurs électrochimiques est devenue une approche efficace pour détecter en convertissant les changements en un signal électrique. En général, la détection électrochimique implique une variété de méthodes (analyse de potentiel, conductométrie, coulométrie, etc.), qui présentent de nombreux avantages telle que la rapidité de réponse.

La suite de cette étude bibliographique porte sur la préparation d'interfaces de détection à base de nanomatériaux lamellaires et leurs applications pour la détection de quelques polluants environnementaux (produits toxiques et polluants minéraux et organiques).

VII.1. Détection de micropolluants par électrode modifiée à base d'une phase HDL

Lors de l'oxydation électrochimique du bisphenol, l'équipe de H. Yin [66] ont utilisé avec succès l'hydroxyde double lamellaire $Mg-Al-CO_3$ HDL pour modifier l'électrode en carbone vitreux. Grâce à sa structure mésoporeuse régulière et spécifique, le capteur HDL possède une grande surface spécifique et une capacité d'accumulation très efficace. Les résultats obtenus ont montré qu'après modification de l'électrode, le signal d'oxydation du bisphenol a été remarquablement amélioré, et le capteur élaboré a une stabilité préférentielle.

Un matériau hybride a été élaboré par M. Dinari et *al* [67] à partir des nanoparticules de Fe_3O_4 et d'Ag supportées par un hydroxyde double lamellaire. Le matériau formé, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}@\text{Ca}/\text{Al}\text{-HDL}$, a été utilisé comme catalyseur dans la réduction des nitrophénols en aminophénols. De plus, ce catalyseur est récupéré facilement à l'aide d'un aimant magnétique et réutilisé au moins cinq fois, tout en conservant son activité catalytique.

En 2019, une équipe Italienne [68] a préparé un nouveau matériau composite, ayant des propriétés électrochimiques potentielles, à partir des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) combiné avec des nanotubes de graphène et/ou de carbone. C'était pour la première fois, qu'un protocole d'électrosynthèse a été développé et a permis de déposer des couches minces d'une phase Ni/Al-HDL sur des électrodes en carbone vitreux préalablement modifiées par des nanomatériaux de carbone. (Schéma 12 et 13).

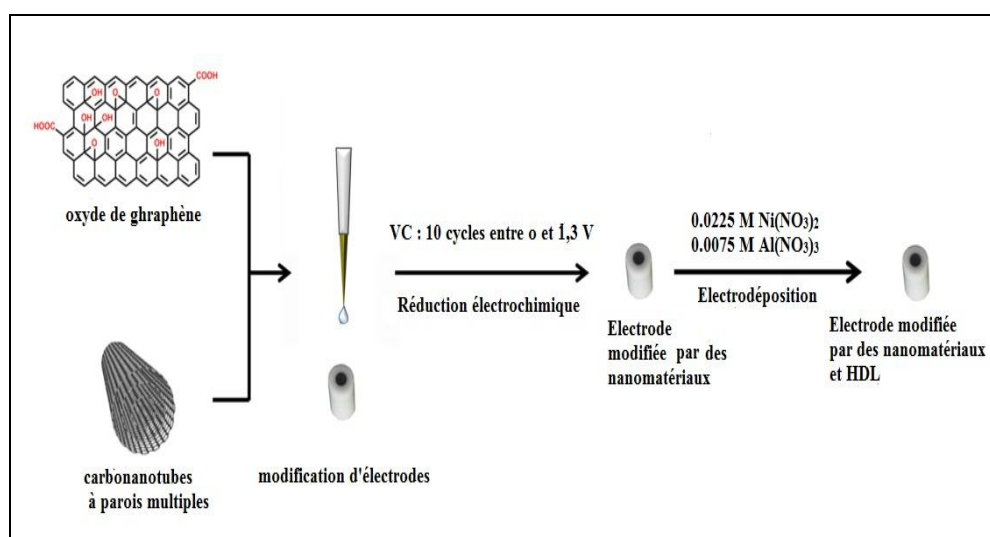


Figure 12 : Schéma de la préparation des électrodes

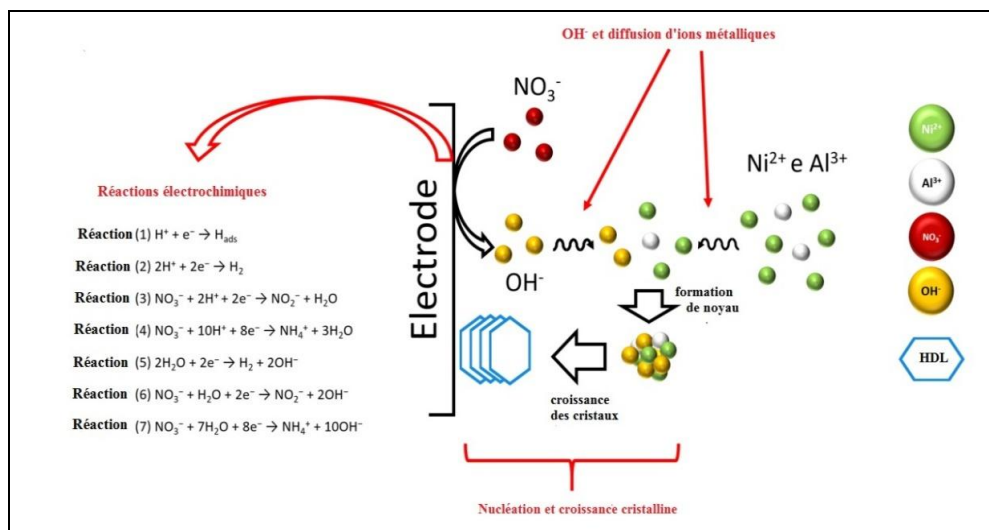


Figure 13: Schéma des principales étapes de l'électrosynthèse

La présence de nanomatériaux de carbone améliore significativement la performance électrochimique du carbone graphite modifié par la phase HDL en augmentant le taux de transfert de charge entre l'électrode et les centres Ni, ces résultats sont démontrés par voltamétrie cyclique et par spectroscopie d'impédance électrochimique.

En fait, les électrodes montrent des limites de détection qui sont d'ordre 1 de grandeur inférieur à celles rapportées dans la littérature pour d'autres électrodes modifiées chimiquement à base de la phase HDL électrodéposées. De plus, les sensibilités sont également très élevées lorsque les performances sont comparées à celles d'autres capteurs basés sur les matériaux de type HDL.

Conclusion

Comme cela a été démontré dans ce chapitre bibliographique, la littérature est abondante dans le domaine des matériaux mesoporeux (méthodes de synthèse, propriétés et domaines d'applications) mais il est nécessaire d'optimiser les voies de synthèse et d'améliorer les propriétés de ces matériaux afin de les rendre plus performants notamment dans le cadre de la catalyse hétérogène et la détection de micropolluants.

Références

- [1] Xiaoyun, L.; Minghui, S.; Joanna CR.; Lihua, C.; Bao-Lian, S. *Chinese Journal of Catalysis*. **2013**, 34, 22-47.
- [2] Anirban, K. ; Armando, JLP. *Coordination Chemistry Reviews*. **2019**, 395 , 86-129
- [3] Feng, L.; Xiaorui, J.; David, G. E.; and Xue, D. *Journal of Porous Materials*. **2005**, 12, 55–63.
- [4] LKaran, B.Z.; Nedim, A.A. *Chemical Papers*. **2012**, 66, 1–10.
- [5] Cavani, F.;Trifirò. F.; Vaccari. A. *Catalysis Today*.**1991**, 11, 173-301.
- [6] Allman, R. *Acta Cryst.* **1968**, 24, 972
- [7] Taylor, H. F. W. *Miner. Mag.* **1969**, 37, 338.
- [8] Arrabito, G.; Bonasera , A.; Prestopino , G.; Orsini , A. ; Mattoccia , A.; Martinelli , E. ; Pignataro , B.; Medaglia, P. G., *Crystals*, **2019**, 9, 36.
- [9] Mills. *Min. Mag.* **2012**, 5, 1289-1336.
- [10] Jung, H.; Ohashi, H.; Anilkumar, GM.; Zhang, P.; Yamaguchi, T. *Journal of Materials Chemistry A*. **2013**, 1, 13348-13356.
- [11] Rachid Mostarih. Thèse, Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, **2006**. France.
- [12] Brian GREGOIRE. Thèse, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. Université de Lorraine, **2012** .France .
- [13] Wei, J.; He, M.; Li, B.; Kang, Y.; Evans, D. G.; Duan .X. *Struct Bond*. **2006**, 119, 89–119
- [14] Khan, A.I.; O'Hare, D. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3191–3198.
- [15] Forano, C.; Costantino, U.; Prévot, V.; Taviot Gueho, C. *Handbook of Clay Science. 2nd edition. Part A: Fundamentals, Developments in Clay Science*. **2013**, 5, 745–782.
- [16] Kanazaki, E. *Interface Science and Technology*. **2004**, 1, 345-373.
- [17] Zhihua, W. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5479-5481.
- [18] Yufei, Z. *Chem. Sci.* **2014**, 5, 951-958.
- [19] Tao, Q. *Journal of Solid State Chemistry*. **2006**, 179, 708-715.
- [20] Le BAIL, C.; Thomassin, J. H.; Touray, J. C. *Phys. Chem. Miner.* **1987**, 14, 377.
- [21] Lopez, T.; Bosch, P.; Ramos,E.; Gomez ,R.; Novaro,O.; Acosta,D; *Structure and Texture, Langmuir*. **1996**, 12, 189–192.
- [22] Costantino, U.; Nocchetti, M.; Vivani, R.; Marmottini, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1, 1439–1446.
- [23] Rao, MM.; Reddy, BR.; Jayalakshmi, M.; Jaya, VS.; Sridhar, B. *Mater. Res. Bull.***2005**, 40, 347–359.

- [24] Barahuie, F.; Hussein, M.Z.; AbdGani, S.; Fakurazi, S.; Zainal, Z. *Journal of Solid State Chemistry*. **2015**, 221, 21-31.
- [25] Rives, V.; del Arco, M.; Martín, C. *Applied Clay Science*. **2014**, 88, 239-269.
- [26] Marena. Synthesis of Mg-Al Layered Double Hydroxides by Electrocoagulation, *Methods X* (2018).
- [27] L.J. Foruzin.; B. Habibi and Z. Rezvani. *New J. Chem.* **2018**, 42, 13963
- [28] S.T. Mixture.; R.L. Snyder, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, **2001**.
- [29] Lowell, S.; Shields, J.E.; Thomas, M.A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, **2004**, Springer **2006**.
- [30] Mishra, G.; Dash, B.; Pandey, S. *Applied Clay Science*. **2018**, 153, 172–186.
- [31] Yurdakal et al, Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives, Chapter 4 - (Photo) catalyst Characterization Techniques: Adsorption Isotherms and BET, SEM, FTIR, UV–Vis, Photoluminescence, and Electrochemical Characterizations, 2019, 87-152
- [32] Kovanda, F.; Jindová, E.; Lang, K.; Kubát, P.; Sedláková, Z. *Applied Clay Science*, 2010, 48, 260-270
- [33] Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A. *Catalysis Today*. **1991**, 11, 173-301.
- [34] Marcela.; Bernardo, P.; Gelton Guimarães, G. F.; Majaron, V.F.; Caue, R. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 5152-5161.
- [35] Elhalil, A.; Qourzal, S.; Mahjoubi, F.Z.; Elmoubarki, R.; Farnane, M.; Sadiq, M.; Abdennouri, M.; Barkaa, N. **2016**, 2, 42-48.
- [36] Yang, L.; Dadwhal, M.; Shahrivari, Z.; Ostwal, M.; Paul, K. Liu, T.; Sahimi, M.; Tsotsis, T. T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 4742-4751.
- [37] Sinha, Ray, S.; Mosangi, D.; Pillai, S. *Chem. Rec.* **2018**, 18, 1–16.
- [38] Khorsandi, K.; Hosseinzadeh, R.; Mohsen, F. *RSC Adv.* **2015**, 5, 93987-93994.
- [39] Xue, B.; Zhang, H.; Liguang, D. *Pharmaceutics*, **2014**, 6, 298-332
- [40] Figueiredo, M.P.; Cunha, V.R. R.; Leroux, F.; Taviot-Gueho, C.; Nakamae, M. N.; Kang, Y.R.; Souza, R.B.; Ana Maria Martins, C. R. P. F.; Jun Koh, I.H.; Vera Constantino, R. L. *ACS Omega*, **2018**, 3, 18263–18274
- [41] Yazdani, P.; Mansouri, E.; Eyvazi, S.; Yousefi, Vahid.; Kahroba, H.; Saeid Hejazi, M.; Mesbahi, A.; Tarhriz, V.; Mahdi Abolghasemi, M. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, **2019**, 47, 436-442
- [42] SH, H.; Ali, Al.; Al-Qubaisi, M.; Hussein, MZ. Smail, I M.; Zainal, Z.; Hakim, MN, *Int J Nanomedicine*. **2012**, 7, 2129-41.
- [43] Rives, V.; del Arco, M.; Martín, C. *Journal of Controlled Release*. **2013**, 169, 28-39.
- [44] Yu, J.; Chung H.E.; Choi, S.J. *Journal of Nanomaterials*, **2013**, p8.
- [45] Sugano, K.; Kansy, M.; Artursson, P.; Avdeef, A.; Bendels, S.; Di, L.; Ecker, G.F.; Faller, B.; Fischer, H.; Gerebtzoff, G.; Lennernaes, H.; Senner, F. *Nat Rev Drug Discov.* **2010**, 9, 597-614.
- [46] Chaaraa, D.; Pavlovic, I.; Bruna, F.; Ulibarri, M.A.; Draoui, K.; Barriga, C., *Applied Clay Science*, **2010**, 50, 292-298.

- [47] Hashim, N.; Sharif, N. M .S.; Hussein, M.Z.; Isa, I.M.; Kamari, A.; Mohamed, A.; Ali, N.M.; Bakar, S.A.;Mamat, M. *Materials Research Innovations*, **2017**, 21, 129-145
- [48] Ureña-Amate, M. D.; Debbagh, N. B.;del MarSocias-Viciana, M.;González-Pradas, E. *Applied Clay Science*. **2011**, 52 368–373.
- [49] Fan, G.; Feng, L.; Evans, D. G.; Duan, X. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7040-7066.
- [50] Choudary, B. M.; Lakshmi Kantam, M.; Neeraja , V.; Koteswara Rao, K.; Figueras, F.; Delmotte, L . *Green Chem.* **2001**, 3, 257-260.
- [51] Yang,H.; Dong,H.; Zhang,T.; Zhang,Q.; Zhang,G.; Wang, P.; Liu, Q. *Catalysis Letters*, 2019,149, 778–787
- [52] Liu, H.; Xu, W.; Liu, X.; Guo, Y.; Guo, Y.; Lu, G.; Wang, Y. *Kinetics and Catalysis*, **2010**, 51, 75–80.
- [53] Wang, L.; Wang, F.; Xu, L. *Indian journal of chemistry*, **2015**, 54A, 607-612.
- [54] Kruger, J. S.; Cleveland, N. S.; Zhang, S.; Katahira, R.; Black, B.A.; Chupka, G.M.;Lammens, T. ; Hamilton, P.G .; Biddy, M. J. .;Beckham, G.T. *ACS Catal.***2016**, 62, 1316-1328.
- [55] Yan, K.; Wu, G.; Lafleur, T.;Jarvis C. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2014**, 38, 663-676.
- [56] Abdellattif, M. H.; Mokhtar, M. *Catalysts*, **2018**, 8, 133,
- [57] Polshettiwar, V.; Varma, R.S. *Green Chem.* **2010**, 12, 743-754.
- [58] P.J.Crutzen, S. Waclawek. *Chem Didact Ecol Metrol.* **2014**, 19, 9-28.
- [59] Boudart, M., *Top. Catal.* **1994**, 1, 405-414.
- [60] Schlögl, R.; *Catalytic. Chem Int. Ed.* **2003**, 42, 2004-2008.
- [61] Taylor, K. C., *Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg*, **1984**, 119-170.
- [62] Lee, A.F.; Bennett, J.A.;Manayil,J.C.; Wilson,K.*Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7887–7916.
- [63] Yamadaya, M.; Shimomura, K.; Konoshita, T.; Uchida, H., *Shokubai (Tokyo)*. **1965**, 7, p.313.
- [64] Malinowski, S.; Szczepanska, S.; Slocynski, J., *J. Catalysis*, **1964**, 7, p.67.
- [65] Trifiro, F.; Vaccari, A. *Comp. Supramolec., Chem.* **1996**, 7, p. 251.
- [66] Yin, H.; Cui, L.; Ai, S.; Fan H.; Zhu, L. *Electrochimica Acta*, **2010**, 55, 603–610.
- [67] Dinari, M.; Dadkhah, F. *Carbohydrate Polymers*. **2020**, 228, 115392
- [68] Isacco, G.; Ylea, V.; Lorenzo, M.; Elisa, M.; Marco, G.; Meganne, C.; Vittorio, M.; Erika, S.; Domenica, T. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, 2, 143-155.

CHAPITRE 2

PREPARATION ET CARACTERISATIONS DES MATERIAUX

I. Préparation et caractérisation des matériaux solides HDL

Introduction

Comme nous l'avons présenté dans la partie bibliographie, plusieurs méthodes de synthèse des HDL existent. Le choix d'une telle méthode dépend fortement des propriétés requises du matériau, pour une application spécifique.

La méthode la plus courante est celle de la coprécipitation. Elle s'est basée sur l'addition d'une solution mixte de sels métalliques dans un réacteur contenant une solution aqueuse neutre ou aqueuse alcaline (souvent NaOH ou KOH) comme agent de précipitation (Figure 14-a). Premièrement, lors de l'ajout de la solution de sel métallique, la réaction de précipitation peut avoir lieu avec contrôle du pH du milieu réactionnel. Généralement, les matériaux sont obtenus avec une coprécipitation à pH contrôlé et ils présentent une cristallinité plus élevée avec une meilleure pureté de la phase HDL que ceux préparés à pH non contrôlé [1]. Deuxièmement, la vitesse d'addition de la solution des sels métalliques, le volume du réacteur, la température et les concentrations des sels et des bases métalliques déterminent le degré de sursaturation de la solution de synthèse. Ce degré détermine à son tour le taux de nucléation et le taux de croissance, ce qui affecte fortement la taille des cristaux et la cristallinité des phases HDL obtenues [2]. Troisièmement, la procédure de précipitation peut être suivie d'une étape de vieillissement ou d'un traitement hydrothermal, afin d'augmenter le rendement, d'améliorer la cristallinité [3] et de contrôler la taille des cristallites [4,5].

I.1. Préparation et caractérisation des phases Mg/Al-HDL

I.1.1. Préparation des phases Mg/Al-HDL

La synthèse des Mg/Al-HDL ont été effectuée par co-précipitation à pH constant et en faisant varier le rapport molaire Mg/Al (2 et 3).

Les agents de précipitation basiques (NaOH et Na_2CO_3 , 1M) et la solution aqueuse des sels métalliques $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sont lentement ajoutés et le pH étant maintenu constant.

Les conditions opératoires qui ont été retenues sont les suivantes :

- pH constant égal à 10 (à l'aide d'un pH-mètre EXAO)
- Température ambiante,
- Faibles débits d'écoulement des solutions (goutte à goutte),
- Agitation vigoureuse

Après 20 minutes de murissement, l'ensemble a été laissé sous agitation pendant 17 heures à reflux, (**Figure 14-b**).

Le matériau obtenu (sous forme gel) a été lavé 5 fois à l'eau distillée puis séché à 80 °C. Les échantillons solides ainsi obtenus ont été par la suite broyés à l'aide d'un mortier, pour les rendre en poudre fine et ils ont été nommés comme suit : Mg/Al-HDL (2:1) et Mg/Al-HDL (3:1).



Figure 14: (a) Montage de synthèse des HDL par co-précipitation, (b) Montage à reflux

I.1.2. Caractérisations des matériaux synthétisés

De nombreuses techniques de caractérisation permettent la connaissance de la morphologie structurales et texturales des propriétés de surface et du cœur des matériaux solides.

Pour notre travail, nous avons eu recours à un certains nombre de techniques physico-chimiques d'analyse et de caractérisation telles que :

- la diffraction des rayons X (DRX)
- les analyses thermiques (ATG /dTG)
- la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).
- Mesures de la surface spécifique et de la porosité par la méthode BET et BHJ.
- Investigation morphologique par MEB
- Analyse chimique élémentaire par EDX.

I.1.2.1. Analyses thermiques (TG /d TG)

La décomposition thermique des matériaux Mg/Al-HDL (3:1) et Mg/Al-HDL (2:1) est une séquence complexe présentant des étapes de déshydratation, de déshydroxylation (perte d'hydroxyle lamellaire) et de la perte des carbonates des intercouches (**Figure 15**). Les étapes de décomposition thermique des HDL peuvent varier selon le rapport des cations, mais elles suivent généralement la même séquence.

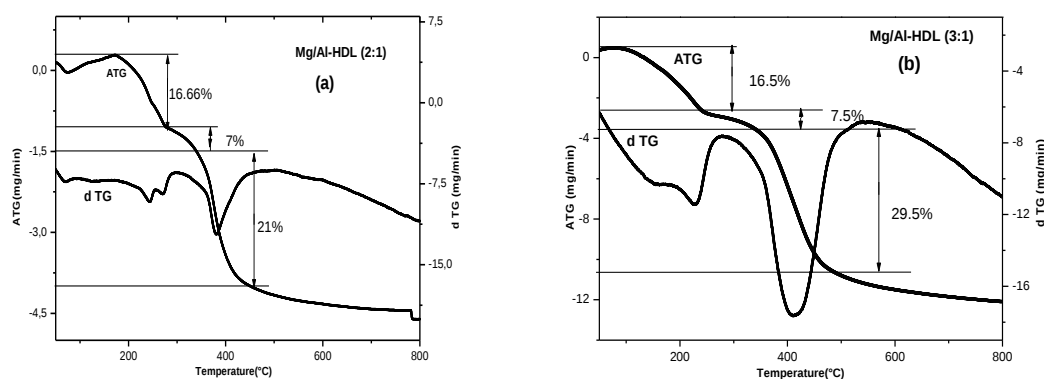


Figure 15: Thermogrammes ATG de : (a) Mg/Al- HDL (2:1) et (b) Mg/Al-HDL (3:1)

Les résultats des analyses thermiques TG de Mg/Al-HDL (2:1) et de Mg/Al-HDL (3:1) ont montré trois différentes pertes de masse (Tableau 2.1).

Tableau 2 .1 : les pertes de masses des matériaux synthétisés

Matériaux	Mg/Al-HDL (3:1)			Mg/Al-HDL (2:1)		
	Perte 1	Perte 2	Perte 3	Perte 1	Perte 2	Perte 3
Température (°C)	80~250	250~345	345~480	80~270	270~330	330~455
Perte de masse (%)	16,5	7,5	43,24	16,66	7	21,10

En général pour les deux échantillons :

Pour des $T < 234^{\circ}\text{C}$: La première perte de masse correspond à la déshydratation de l'eau interlamellaire et l'eau physisorbée au début de la déshydrogénation.

Et pour des $T > 273^{\circ}\text{C}$: La deuxième perte est due à la déshydroxylation complète qui est indiquée par un phénomène endothermique à $T = 424^{\circ}\text{C}$, et aussi à la décomposition des anions carbonates des intercouches en dioxyde de carbone et en ions oxyde.

I.1.2.2. Caractérisation par DRX

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines et les paramètres de la maille élémentaire d'un solide. Dans notre cas, cette technique nous a permis d'avoir des renseignements sur la cristallinité, la pureté de la phase HDL obtenue et aussi de déterminer les paramètres de maille (distances dans le feuillet et dans l'espace interfoliaire).

Les analyses par diffraction des Rayons X ont été enregistrées sur un diffractomètre à rayons X BRUCKER de type D8 en utilisant le rayonnement $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) à 40 kV, disponible au Centre des Analyses Universitaire de la FST à Béni-Mellal. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur des échantillons en poudre dans les conditions opératoires suivantes : Domaine angulaire en 2θ : 5° – 70° , avec un incrément angulaire de $0,02^{\circ}$.

Les conditions d'acquisition des données sont un compromis acceptable entre la durée des mesures, une résolution suffisante par rapport à la largeur moyenne des raies et une bonne statistique de comptage rendue nécessaire par l'existence d'un fond continu relativement important.

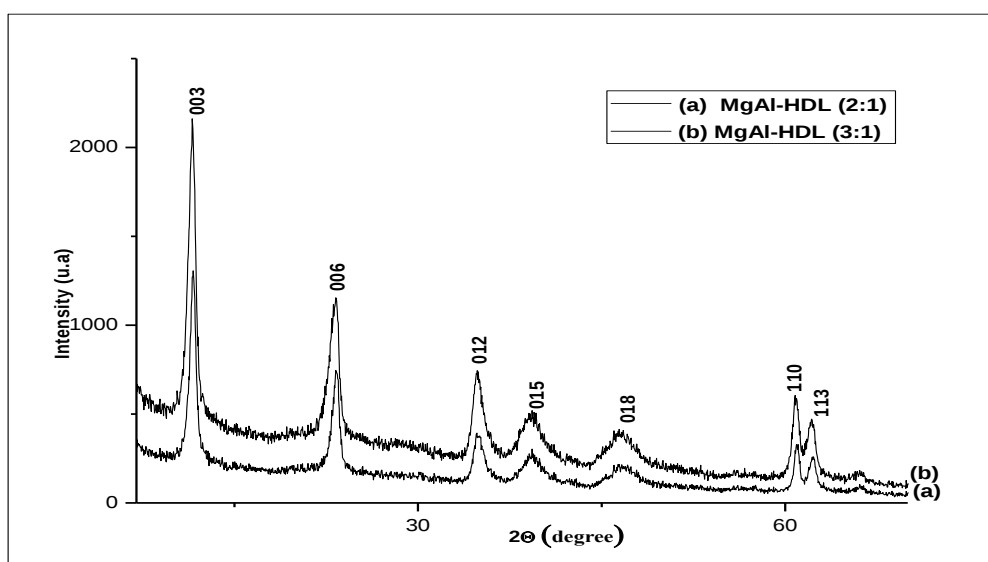


Figure 16: Diffractogrammes des matériaux (a) Mg/Al-HDL (2:1) et (b) Mg/Al-HDL (3:1)

Les radiations en phase, émises par des plans atomiques, vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté et la condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

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

Avec **d** : distance inter-réticulaire entre deux plans successifs,

λ : longueur d'onde des rayons X,

θ : l'angle de diffraction

Nous avons présenté sur la **figure 16** les diffractogrammes des phases HDLs que nous avons synthétisées avec des rapports molaires Mg/Al = 2 et 3. Ceux-ci montrent clairement qu'ils correspondent au diffractogrammes typiques des composés hydroxydes double lamellaires. Ils présentent une structure lamellaire bien ordonnée, avec un degré de cristallinité élevé, résultant de nombreuses réflexions fines. Les rais détectés sont énumérés ci-dessous [6].

Nous avons rassemblé dans le **tableau 2.2** les différents paramètres de diffraction des rayons X des échantillons Mg/Al-HDL (2:1) et Mg/Al-HDL (3:1). Les valeurs des d_{110} , d_{003} et les paramètres de la maille (*a* et *c*) calculés à partir la loi de Bragg.

Tableau 2.2 : Distances interlamellaires d_{hkl} et paramètres de la maille *a* et *c*

Echantillon	2 θ (°) Raie (003)	2 θ (°) Raie (110)	d_{003} (Å)	d_{001} (Å)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
Mg/Al-HDL (3:1)	11,26	60,92	7,84	1,672	3,34	23,54
Mg/Al-HDL (2:1).	11,60	60,84	7,62	1,674	3,35	22,86

La distance basale (d_{003}) obtenue pour la phase Mg/Al-HDL (3:1) et pour la phase Mg/Al-HDL (2:1) est respectivement de l'ordre de 7,84 Å et 7,62 Å.

Les paramètres de la maille *c* et *a* ont été calculés à partir des formules suivantes :

$$a = 2 d_{(110)} ; c = 3 d_{(003)}$$

Le paramètre **a** correspond à la distance qui relie deux cations métalliques voisins et sa valeur dépend de la nature de l'anion, de sa taille et de sa teneur.

Le paramètre c correspondant à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés. Sa valeur dépend par contre de la nature du cation M^{2+} (Mg) et aussi du taux de substitution du métal divalent par le métal trivalent.

En effet, la distance interréticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet

Dans notre cas, la valeur du paramètre a de l'échantillon Mg/Al-HDL (3:1) est inférieure à celle de l'échantillon Mg/Al-HDL (2:1) [7]. Ceci s'explique par le fait que le rayon ionique de l'aluminium est inférieur à celui du magnésium, la substitution isomorphique des ions du magnésium par des ions d'aluminium entraîne alors la diminution du paramètre a .

Nos valeurs sont proches de celles rapportées par Cavani et al [8], confirmant ainsi l'obtention effective et réelle de la structure lamellaire. Par ailleurs le spectre DRX des phases synthétisées est mieux résolu, ceci est dû à une meilleure cristallinité des échantillons.

D'autre part, nous observons des diffractogrammes qui présentent des raies symétriques et asymétriques :

- Des raies intenses et symétriques : (003), (006)
- Des raies larges asymétriques : (012), (015), (018), (110) et (113)

L'utilisation de la formule de Scherrer (Eq.2.1) nous a permis d'avoir plus d'information sur la structure de la phase HDL. En effet, à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction d_{003} , il est possible d'évaluer la taille de l'objet diffractant, qui est dans notre cas la particule primaire, et donc de remonter au nombre de feuillets par particule en utilisant la distance interfoliaire :

$$D = 0,9 \cdot \lambda / \Delta (2\theta_0) \cos \theta_0 \quad (2.1)$$

λ : longueur d'onde utilisée,

θ : angle du pic principal de diffraction,

$\Delta (2\theta_0)$: largeur du pic principal (003) à mi-hauteur

Tableau 2.3: taille des particules des composés synthétisés

Echantillon	θ	$\Delta (2\theta_0)$	D (nm)
Mg/Al-HDL (2:1)	5,81	0,69	32,2
Mg/Al-HDL (3:1)	5,76	0,68	43,4

La taille des monocristaux des HDL que nous avons synthétisés Mg/Al-HDL (2:1) et Mg/Al-HDL (3:1) est respectivement égale à 32,2 nm et 43,4 nm.

I.1.2.3. Caractérisation spectroscopique par IR

Les spectres d'absorption infra-rouge des deux phases étudiées sont présentés sur la **figure 17**. Leur allure générale est similaire. Nous avons identifié les principales bandes dont les attributions sont présentées au tableau 2.4.

La bande située vers $\sim 1626 \text{ cm}^{-1}$ et celle très large vers $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ sont dues respectivement aux vibrations de déformation angulaire $\delta_{(\text{H}_2\text{O})}$ et de valence des molécules d'eau $\nu_{(\text{H}_2\text{O})}$ interlamellaires ;

La bande de vibration des groupements OH des feuillets apparaît vers 3550 cm^{-1} . Ainsi, la bande située vers $\sim 673 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations M-O, tandis que la bande située alentour de 554 cm^{-1} correspond à la vibration $\delta_{\text{O-M-O}}$.

On observe également dans tous les spectres une bande large située vers 1372 cm^{-1} qui correspond à la vibration des ions carbonates intercalés.

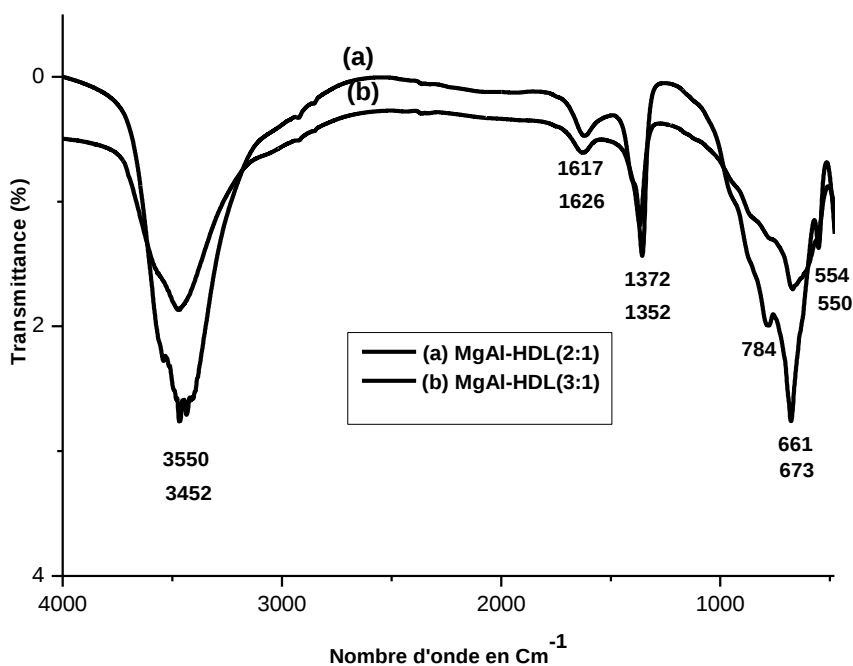


Figure 17: Spectres infrarouge des matériaux Mg /Al-HDL (2:1) et Mg/Al-HDL (3:1)

Tableau 2.4 : Attribution des bandes des matériaux Mg /Al-HDL (2:1) et Mg/Al-HDL (3:1)

Groupement	ν (cm ⁻¹): Mg/Al-HDL (2:1)	ν (cm ⁻¹): Mg/Al-HDL (3:1)	Attribution
OH	3550	3550	OH libre, des feuillets
H ₂ O	3452	3550	vibration de valence de H ₂ O des interlamellaires
	1617	1626	Vibration de déformation angulaire des interlamellaires
CO ₃ ²⁻	1352	1372	Vibration d'ions carbonates intercalés
M-O-M	673	661	Vibration du réseau de type M-O
M-O	550	554	Vibration du réseau de type M-O-M

I .1.2.4 Analyse de surface et porosité par la méthode BET et BHJ

L'analyse de surface de la phase Mg/Al-HDL (3:1) et celle du Mg/Al-HDL (2:1) par la méthode BET (Théorie de Brunauer Emmett et Teller) est présentée par la **figure 18**. Les isothermes d'adsorption/désorption de gaz ont été réalisées à l'azote, elles sont type II et IV avec une boucle d'hystérésis très étroite, elles indiquent une distribution uniforme des tailles de pores qui sont typiques des matériaux mésoporeux. Les données relatives à la surface spécifique BET, au volume et à la taille des pores spécifiques sont présentées dans le **tableau 2.5**.

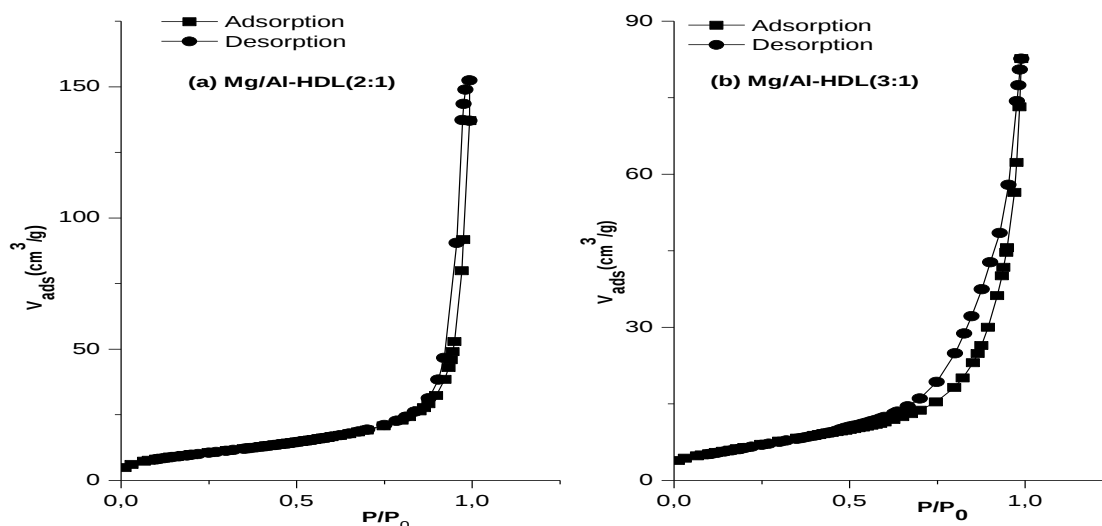


Figure 18 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de (a) Mg/Al-HDL (2:1) et (b) Mg/Al-HDL (3:1)

Tableau 2.5: Paramètres texturaux des échantillons Mg/Al-HDL (2:1) et Mg/Al-HDL (3:1)

	Mg/Al-LDH (3:1)	Mg/Al-LDH (2:1)
Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	76,3362	36,2729
Volume des pores ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,19213	0,12026
Diamètres des pores ($\text{\AA}$)	144,2430	136,2820

I.1.2.5 Analyse morphologique par MEB

Les clichés MEB des composés Mg/Al-HDL (3:1) et Mg/Al-HDL (2:1) étudiés (**Figure 19**), ont montré la formation des particules de formes sphériques, avec un contraste différent, peut-être aussi, en raison de la coexistence de phases séparées dans les matériaux. De plus, la caractérisation morphologique révèle que la surface des matériaux est hétérogène avec une porosité remarquable selon la méthode BET.

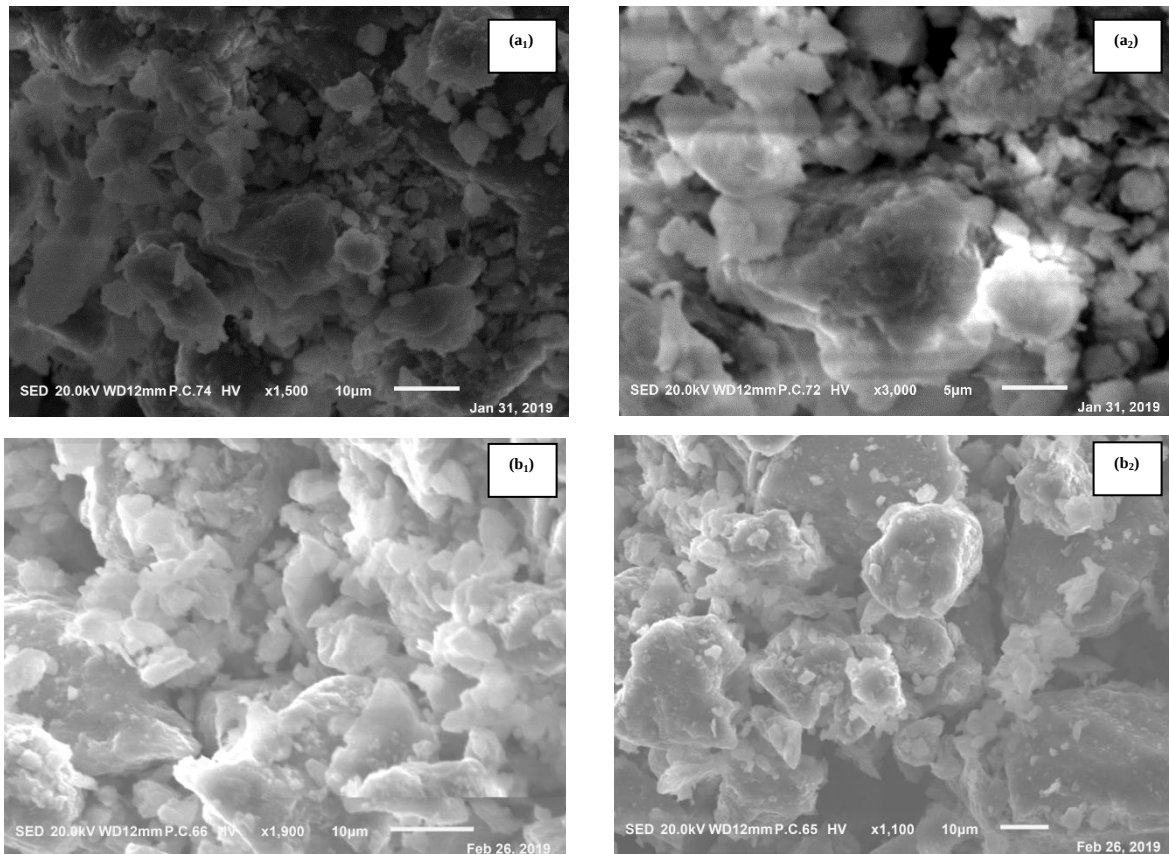


Figure 19: Les clichés en microscopie électronique à balayage des composés (a) Mg/Al-HDL (3:1), (b) Mg/Al-HDL (2:1)

I .1.2.6 Analyse chimique élémentaire par EDX

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au (MEB) permet de déterminer la composition chimique élémentaire du matériau analysé.

Le spectre EDX montre l'existence des éléments chimiques attendus (Al, Mg, O et C) dans les matériaux synthétisés (**Figure 20 et 21**).

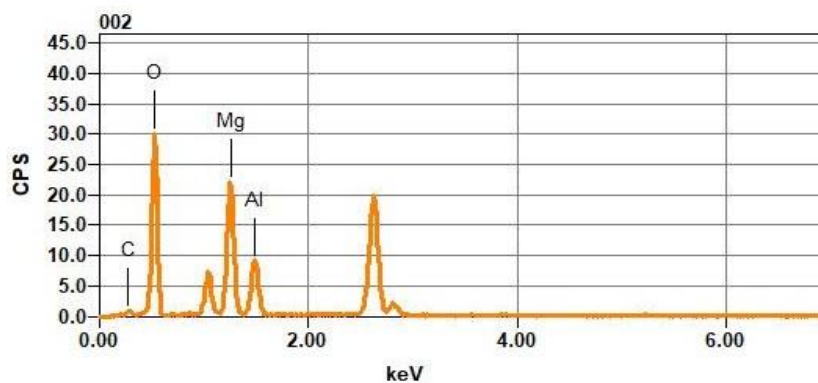


Figure 20: Spectre de dispersion en énergie (EDX) du Mg/Al-HDL (2:1)

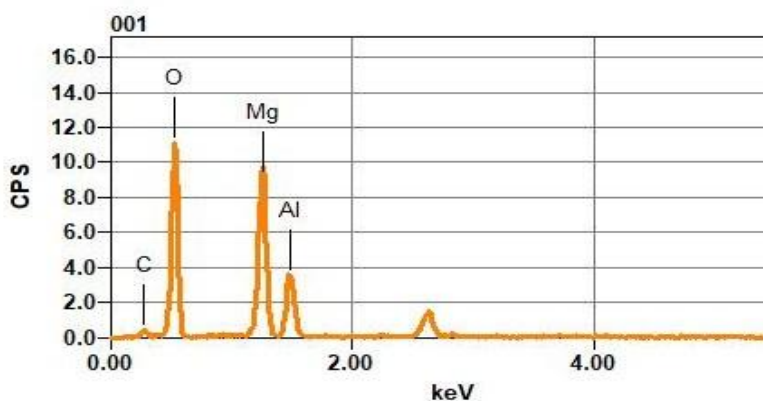


Figure 21: Spectre de dispersion en énergie (EDX) du composé Mg/Al-HDL (3:1)

Les résultats obtenus par EDX font apparaître une forte présence de l'élément magnésium que l'aluminium ; ce qui montre que dans les feuillets, les octaèdres sont occupés par du Mg et que l'Al peut être substitué par le Mg comme nous avons précédemment signalé dans la partie bibliographique.

Les signaux non identifiés peuvent être dus à l'existence d'une impureté ou bien à une énergie d'incidence non contrôlée (forte).

La spectroscopie EDX nous a permis d'identifier les éléments chimiques qui sont présents dans l'échantillon et également d'estimer leur abondance relative. Les teneurs en ces éléments sont mesurées par pourcentages atomiques (**Tableau 2. 6**) :

Tableau 2.6 : Analyse quantitative des éléments chimiques pour chaque matériau

Composition	Mg/Al-HDL (2:1)		Mg/Al-HDL (3:1)	
	% massique	% atomique	% massique	% atomique
C	8,97	13,83	8,69	11,58
O	57,24	63,55	59,37	65,92
Mg	22,29	14,86	21,36	16,28
Al	11,31	7,77	10,58	6,03

Les rapports Mg/Al calculés pour Mg/Al-HDL (3:1) et Mg/Al-HDL (2:1) sont de l'ordre de 2,70 et 1,91 respectivement. Ces valeurs sont proches de celles utilisées lors de la synthèse des deux matériaux ($R_{\text{Mg/Al}} = 2$ et 3).

I.2. Préparation et caractérisation de Ni/Al-HDL

Pour cette synthèse, le composé Ni /Al-hydroxyde double lamellaire a également été préparé par co-précipitation à pH constant (pH=10) avec un rapport molaire $R = 3$.

I.2.1 Préparation du Ni/Al-HDL (3:1)

Mode opératoire

Le protocole de synthèse est identique à celui décrit précédemment pour la synthèse des matériaux Mg/Al-HDL (3:1) et Mg/Al-HDL (2 :1). Il consiste à préparer deux solutions (A) et (B).

Pour préparer la solution (A), on fait dissoudre le nitrate de nickel hexahydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et le nitrate de d'aluminium nonahydraté ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) dans 75 ml d'un mélange d'eau distillée - méthanol [4/1]. Et la solution (B) a été préparée en dissolvant le carbonate de sodium (Na_2CO_3) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) dans 75 ml d'un mélange d'eau distillée/méthanol [4/1].

Les quantités des réactifs utilisés lors de cette synthèse sont regroupées dans le tableau 2. 7.

Tableau 2.7 : Quantités des produits utilisées lors de la synthèse Ni/Al-HDL (3:1)

	Produits	Masse molaire (mol/g)	Nombre de mole (mmol)	Masse utilisée (g)
Solution A	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,81	0,12	0,34
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	212,996	0,04	0,85
Solution B	NaOH	39,997	20	0,8
	Na_2CO_3	105,988	10	1,08

I.2.2 Caractérisation de Ni/Al-HDL (3:1)

II.2.2.1 Analyse thermique par TG/dTG

Le thermogramme de perte de masse % (ATG) et celui du dérivé de masse/temps (dTG) en fonction de la température du matériau préparé Ni/Al-HDL (3:1) sont présentés sur la figure 22.

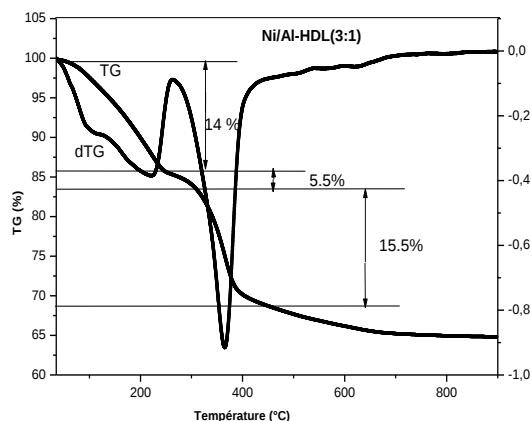


Figure 22: Thermogramme TG-dTG du matériau Ni/Al-HDL

Le thermogramme fait apparaître 3 étapes de décomposition :

La déshydratation, la déshydroxylation et la décarboxylation. Il a été réalisé sur une masse de 36 mg de l'échantillon.

Nous remarquons qu'entre 60°C et 242°C, on note le départ des molécules d'eau correspondant à une perte de masse de 5,14 mg (14%) et qui est caractérisé par un phénomène endothermique à 105°C.

Entre 242°C et 400°C, la décomposition se poursuit, la déshydroxylation et la décarboxylation interviennent avec une perte de masse de 5,90 mg caractérisée par un pic endothermique plus intense à température de 365,13°C.

1.2.2.2. Analyse structurale par DRX

Le diffractogramme des rayons X du composé Ni /Al-HDL (3:1) (**figure 23**) présente des raies de diffractions fines (00l) et (11l) caractéristiques d'un matériau bien cristallisé d'un réseau hexagonal.

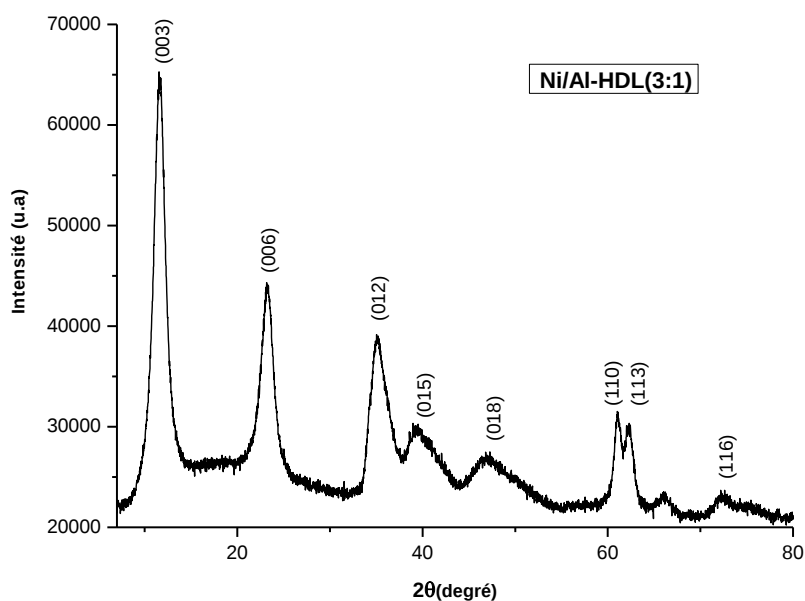


Figure 23: Diffractogramme DRX du matériau Ni/Al-HDL (3:1)

Les raies sont réparties sur trois régions bien définies :

- Aux faibles angles ($2\theta < 30^\circ$), les deux pics intenses de type (00l) correspondent à l'intercalation de l'anion CO_3^{2-} dans l'espace interlamellaire de l'HDL [9].
- Aux moyens angles $30^\circ < 2\theta < 50^\circ$, trois pics de type (0 kl) précisément (012), (015) et (018) montrant un désordre structural, qui résulte d'une symétrie rhomboédrique [10].
- Aux grands angles $2\theta > 58^\circ$, les trois derniers pics de types (hk0) et (hkl) sont des pics caractéristiques des feuillets métalliques $\text{M}(\text{OH})_2$.

A partir de cette série de pics, on peut calculer les paramètres de la maille hexagonale **c** et **a**.

Avec : $c = 3d_{003}$ et $a = 2d_{110}$

Les analyses par diffraction des rayons X présentés dans cette étude ont été effectuées par un appareil de type D8 Bruker AXS d'une raie $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ et $n = 1$. Les distances inter-réculaires et les paramètres de la maille **a** et **c** obtenus à partir de la loi de Bragg sont donnés dans le **tableau 2.8**.

Tableau 2.8 : Distance inter-réticulaire et paramètres de la maille **a** et **c**

Echantillon	$2\theta(^{\circ})$ Raie (003)	$2\theta(^{\circ})$ Raie (110)	$d_{003}(\text{\AA})$	$d_{110}(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
Ni /Al-HDL (3:1)	11,56	61,03	7,7	1,54	3,08	23,1

Les résultats obtenus (**tableau 2.8**) sont en accord avec ceux de la littérature [5].

L'utilisation de la formule de Scherrer (**Eq.2.1**) nous a permis de déterminer la taille des particules de l'échantillon préparé Ni/Al-HDL (3:1) (**tableau 2.9**). Cette taille est de l'ordre de 15nm.

Tableau 2.9 : Taille des particules du composé préparé Ni/Al-HDL (3:1)

L'échantillon	θ	$\Delta (2\theta_0)$	D (nm)
Ni/Al-HDL (3:1)	5,82	1,63	15,30

I.2.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre IR de la phase Ni/Al-HDL (3:1) que nous avons préparée (**Figure 24**) montre la présence d'une :

- Bande située vers $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ et celle très large vers $\sim 3432 \text{ cm}^{-1}$ sont dues respectivement aux vibrations de déformation angulaire $\delta_{(\text{H}_2\text{O})}$ et de valence des molécules d'eau $\nu_{(\text{H}_2\text{O})}$ interlamellaires ;
- Bande de vibration des groupements OH des feuillets apparaît vers 3432 cm^{-1} . Ainsi, la bande située vers $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations M-O, tandis que la bande située autour de 570 cm^{-1} correspond à la vibration $\delta_{\text{O-M-O}}$.
- On observe également dans tous les spectres une bande large située vers 1360 cm^{-1} qui correspond à la vibration des anions carbonates intercalés.

Aux valeurs inférieures à 800 cm^{-1} , la présence des bandes de vibrations de (M-O) raisonne à 725 cm^{-1} et (M-O-M) à 561 cm^{-1} (**Tableau 4**).

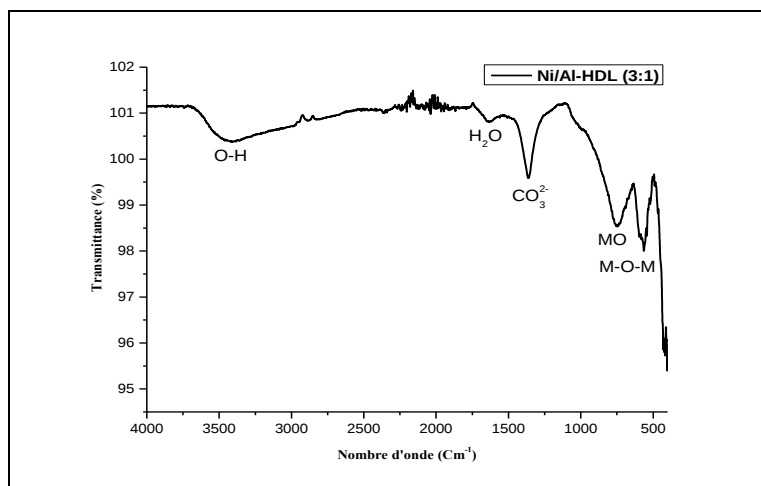


Figure 24: Spectre infrarouge de la phase Ni /Al-HDL (3:1)

Tableau 2.10 : Attribution des bandes IR de la phase Ni /Al-HDL (3:1)

Groupement	ν (cm ⁻¹): Ni/Al-HDL (3:1)	Attribution
OH	3432	OH libre, des feuillets
H ₂ O	3432	vibration de valence de H ₂ O des interlamellaires
	1630	Vibration de déformation angulaire des interlamellaires
CO ₃ ²⁻	1360	Vibration des anions carbonates intercalés
M-O	750	Vibration du réseau de type M-O
M-O-M	570	Vibration du réseau de type M-O-M

I.2.2.4 Caractérisation morphologique par MEB et EDX

La morphologie de l'échantillon Ni/Al-HDL (3 :1) a été étudiée par microscopie électronique à balayage (**Figure 25**).

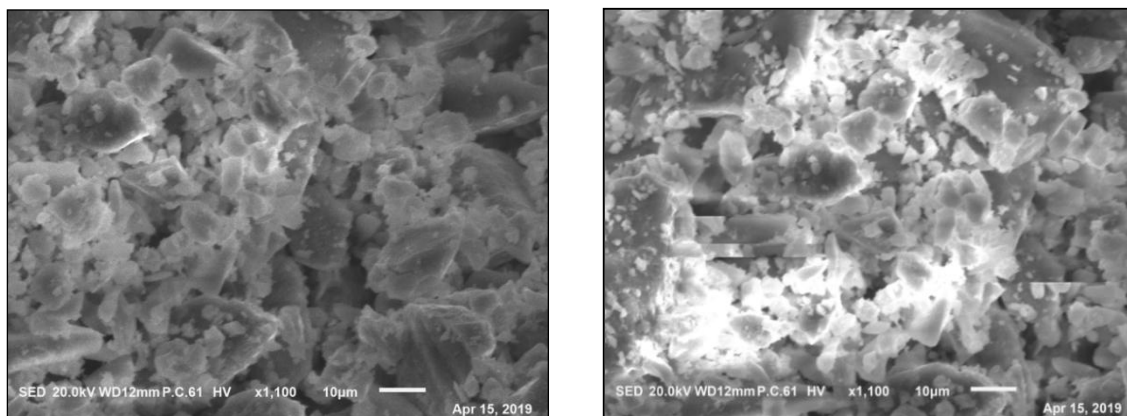


Figure 25: Cliché MEB du matériau synthétisé Ni/Al-HDL (3:1)

La phase Ni/Al-HDL (3:1) présente une morphologie homogène constituée de plaquettes individuelles de forme pseudo-hexagonale agrégée.

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au (MEB) permet la détermination de la composition chimique élémentaire du matériau analysé.

Le spectre EDX confirme l'existence des éléments chimiques attendus (Ni, Al, C et O) du matériau synthétisé (**Figure 26**).

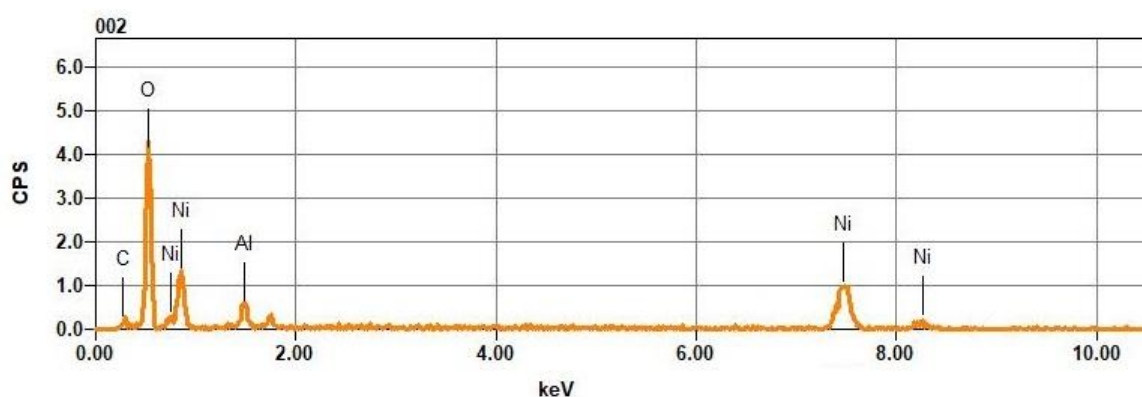


Figure 26 : Spectre EDX du composé Ni/Al-LDH (3:1)

Les résultats de l'EDX font apparaître une forte présence de l'élément Nickel que l'Aluminium, ce qui montre que les octaèdres des feuillets sont occupés par du Ni et que l'Al peut être substitué par le Ni comme on l'a précédemment décrit au chapitre bibliographique.

Comme cette spectroscopie permet d'identifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon, elle permet aussi d'estimer leur abondance relative. En analyse quantitative, la teneur en ces éléments est mesurée en pourcentage atomique (**Tableau 2.11**).

Tableau 2.11: Analyse quantitative du Ni/Al-HDL (3:1)

Constituant	% massique	% atomique
C	7,07	12,78
O	49,53	71,01
Al	11,30	4,03
Ni	31,09	11,91
Total	100,00	100,00

Le rapport Ni/Al vaut 2,75. Cette valeur confirme celle prise ($R_{\text{Ni/Al}} = 3$) lors de la préparation de la phase Ni/Al -HDL.

I.2.2.5. Analyse de surface et porosité par la méthode BET et BHJ

L'analyse de surface par la méthode BET de Ni/Al-HDL (3:1) est présentée sur la **figure 27**. L'isotherme d'adsorption-désorption de N_2 de type IV avec une boucle d'hystérésis très étroite indique une distribution uniforme des tailles de pores et qu'elles sont typiques des matériaux mésoporeux. Les données relatives au volume et à la taille des pores spécifiques à la surface spécifique BET sont présentées dans le **tableau 2.12**.

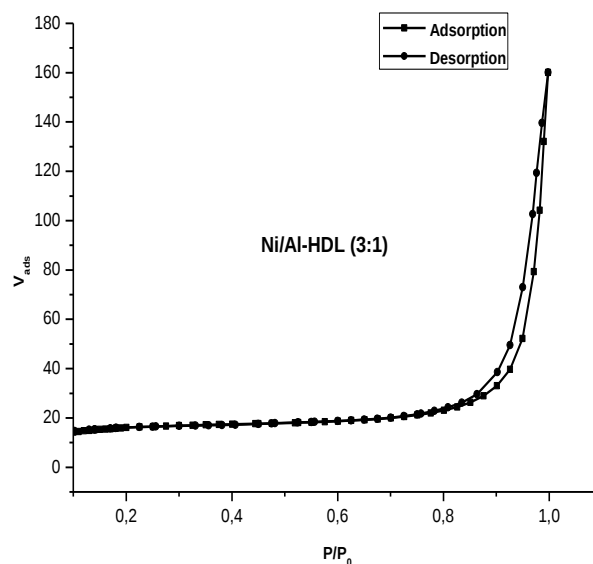
**Figure 27:** Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de Ni/Al-HDL (3:1)

Tableau 2.12: paramètres texturaux du Ni/Al-HDL (3:1)

	Ni/Al-HDL (3:1)
Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	73,335
Volume des pores ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,251
Diamètres des pores Å	138,903

II. Assemblage des nanoparticules avec des phases HDL

Introduction

L'amélioration des fonctionnalités et des propriétés des matériaux à base de HDL constitue un défi majeur dans le domaine de chimie des matériaux et plus particulièrement pour la catalyse [11-12], l'électrochimie [13] et l'adsorption [14]. Par conséquent, les avantages des HDL et de leurs dérivés (HDL-composite) en tant que catalyseurs et électrodes modifiées sont mis en évidence et les corrélations structure-propriétés sont abordées, ce qui fournit des indications utiles sur les moyens de développer des nanocomposites à base des oxydes mixtes avec des phases HDL

Dans cette partie on se focalise à la synthèse des systèmes HDL composites en assemblant des oxydes de fer et des oxydes mixtes.

II.1. Préparation des composés *NPs@ HDL*

- ✓ Assemblage d'oxyde de fer avec Mg/Al-HDL (*Fe-NPs@Mg/Al-HDL*)
- ✓ Assemblage d'oxyde de fer avec Ni/Al-HDL (*Fe-NPs@Ni/Al-HDL*)
- ✓ Assemblage d'oxyde de fer et de zinc avec Mg/Al-HDL (*Zn/Fe-NPs@ Mg/Al-HDL*)
- ✓ Assemblage d'oxyde de fer et de manganèse avec Mg/Al-HDL (*Mn/Fe-NPs@ Mg/Al-HDL*)
- ✓ Assemblage de dioxyde de zirconium avec Mg/Al-HDL (*Zr-NPs@ Mg/Al-HDL*)
- ✓ Assemblage d'oxyde de cuivre avec Mg/Al-HDL (*Cu- NPs@ Mg/Al-HDL*)

II.1.1. Préparation de Fe-NPs et M/Fe-NPs (M = Zn, Mn) par coprécipitation

Les nanoparticules magnétiques ont de nombreuses utilisations telles que le contrôle de la libération des médicaments, électrodes modifiées et catalyseurs, etc. Les nanoparticules

d'oxydes de fer jouent un rôle majeur dans de nombreux domaines de la chimie, de la physique et de la science des matériaux. Il existe de nombreuses façons de préparer les nanoparticules d'oxydes de fer, qui ont été rapportées dans la littérature tels que la méthode hydrothermale, méthode des polyols, sol-gel, méthodes en phase gaz/aérosol ...etc [15]. La méthode de coprécipitation est une technique de synthèse des nanoparticules d'oxydes de fer qui est facile à réaliser. Pour cette méthode, la coprécipitation chimique peut produire de fines particules stoechiométriques d'oxydes métalliques à un ou plusieurs composants.

La précipitation contrôlée est une méthode largement utilisée pour obtenir l'oxyde métallique, avec des propriétés reproductibles. Son processus est contrôlé par des paramètres tels que le pH, la température et le temps de précipitation. [16,17]. Il a été démontré que les nanoparticules d'oxydes métalliques peuvent avoir plusieurs morphologies en variant la concentration de NaOH dans le processus de précipitation. Ainsi que l'utilisation des surfactants peut influencer sur la nucléation et la croissance et par conséquent sur la taille des particules

Mode opératoire

Après dissolution des deux précurseurs du fer trivalent et du métal bivalent dans 100 ml d'eau distillée, la solution obtenue est agitée puis chauffée à 40°C pendant 30 min. Puis, on ajoute une solution basique préparée par dissolution de 4g de NaOH dans 50 ml d'eau distillée.

Après 2h d'agitation à 40°C, le solide obtenu est filtré, lavé plusieurs fois à l'eau jusqu'à ce que filtrat soit neutre, séché à l'étuve pendant une nuit à 80°C.

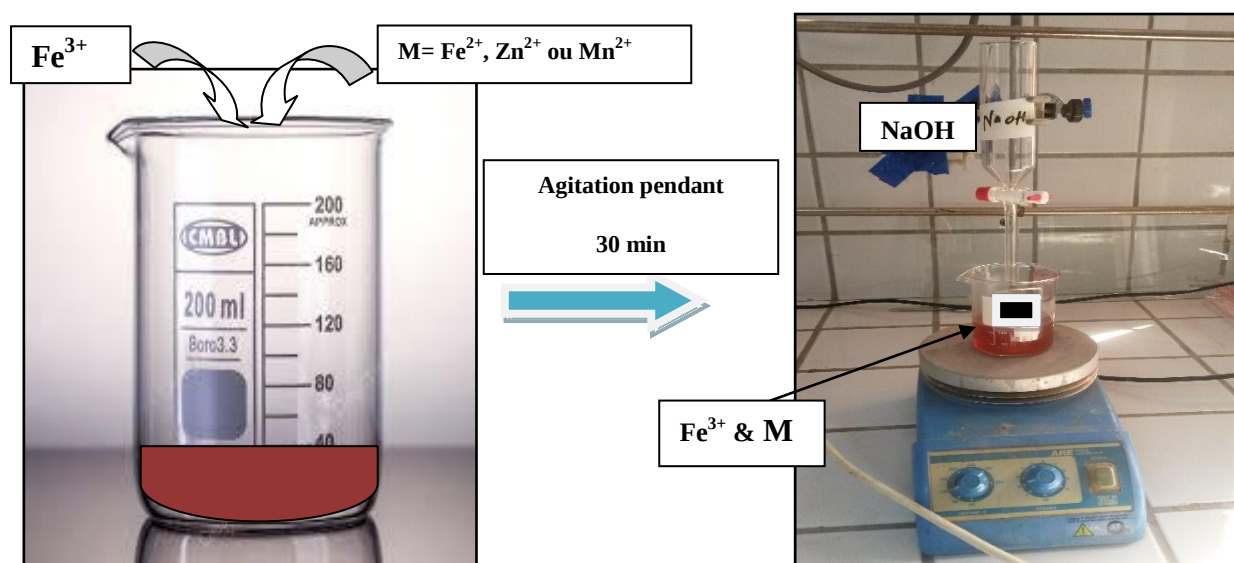


Figure 28: Schéma de synthèse de *Fe-NPs* et *M/Fe-NPs* (M=Zn, Mn) par coprécipitation

II.1.2. Préparation des nanomatériaux par coprécipitation

Conditions opératoires

On disperse 0,7g de nanoparticules synthétisées dans 80 ml (MeOH/H₂O) avec un rapport 1/1.

La solution de précurseurs métalliques contenant M(II) et M(III) est placée dans une ampoule (A₁). La solution contenant les agents basiques, c'est-à-dire la soude (NaOH) et le carbonate de sodium (Na₂CO₃) est placée dans une seconde ampoule (A₂).

Les deux solutions sont ajoutées simultanément, dans un ballon tricol contenant les nanoparticules dispersées, le pH étant contrôlé et maintenu constant à une valeur de $10 \pm 0,2$ (**Figure 29**).

Afin d'obtenir des composés purs, les précipités sont ensuite maintenus sous reflux à 75°C (figure 30), puis ils sont filtrés et lavés à l'eau distillée afin d'éliminer toute trace des nitrates, chlorures et d'ions sodium. Par la suite, le précipité est placé à l'étuve pendant une nuit à 80°C.

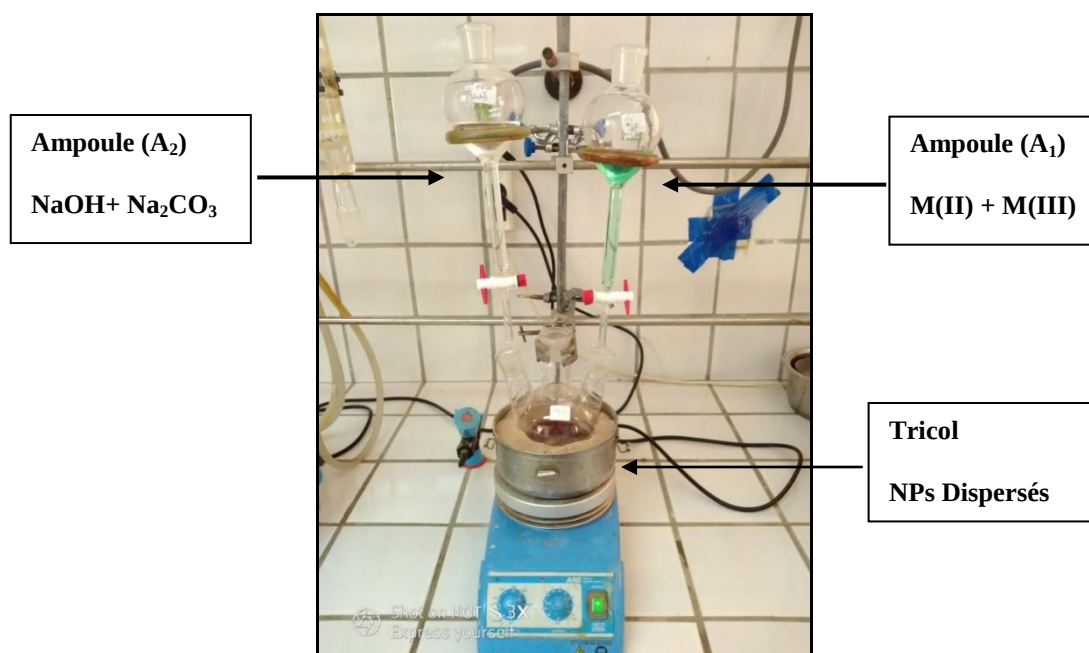


Figure 29: Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des nanocomposites

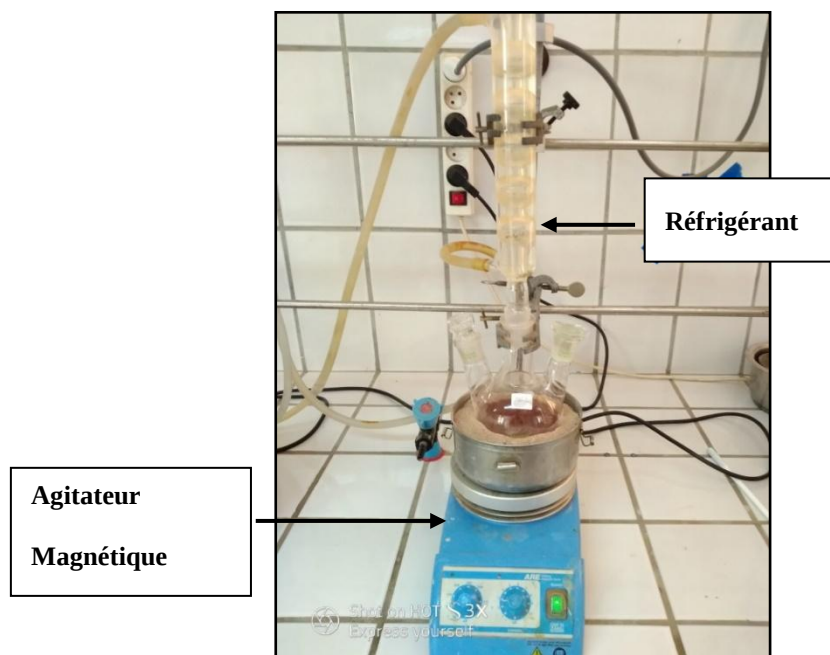


Figure 30: Montage à reflux

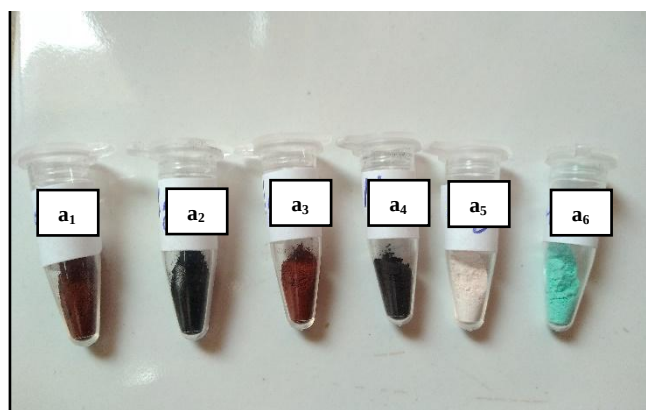


Figure 31: Les nanocomposites élaborés [$a_1 = Fe-NPs@Mg/Al-HDL$, $a_2 = Mn/Fe-NPs @Mg/Al-HDL$, $a_3 = Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL$, $a_4 = Cu-NPs@Mg/Al-HDL$, $a_5 = Zr-NPs @Mg/Al-HDL$ et $a_6 = Ni/Al-HDL$]

II.2. Caractérisation physico-chimique de nanocomposites élaborés

Notre étude s'est focalisée sur l'élaboration des nanomatériaux de type $Fe-NPs@Mg/Al-HDL$, $Fe-NPs@Ni/Al-HDL$ et $M/Fe-NPs@HDL$ ($M=Zn, Mn$) pour des études magnétiques. Pour plus de clarté, tous les matériaux ont été préparés avec un rapport molaire (3:1) pour la phase HDL. Pour l'ensemble des solides élaborés, la caractérisation structurale a été réalisée par DRX au service central d'analyse de l'UCA de Marrakech. Cette étude structurale et

cristallographique serviront à identifier les matériaux élaborés (la phase HDL et les NPs co-existantes).

II.2.1. Caractérisation par DRX

Une étude par diffraction des rayons X a été réalisée afin de s'assurer de la structure cristallographique et de la cristallinité des matériaux élaborés.

II.2.1.1. Interprétation des résultats cristallographiques

Les diagrammes de diffraction des rayons X d'échantillons *Fe-NPs@Mg/Al-HDL* et de *Fe-NPs@Ni/Al-HDL* sont présentés dans la figure 32. Les nanoparticules d'oxyde de fer (*Fe-NPs*) présentent des pics correspondant à Fe_2O_3 à $2\theta = 33,2^\circ$; $35,5^\circ$; $41,2^\circ$; $54,1^\circ$ et $64,1^\circ$ en raison des raies de réflexions planes (1 0 4) ; (1 1 0) ; (1 1 6) et (3 0 0) de la carte JCPDS n° 01-1053 [18].

L'intensité maximale s'est avérée faible en raison de la très petite taille des nanoparticules. La phase HDL a donné des pics importants à la valeur de 2θ égale à $11,4^\circ$, $22,8^\circ$, $34,7^\circ$, $60,5^\circ$ et $61,8^\circ$ correspondant respectivement aux plans (0 0 3) ; (0 0 6) ; (0 1 2) ; (1 2 16) et (2 1 10) caractéristique de la phase HDL (carte JCPDS n° 41-1428) [19].

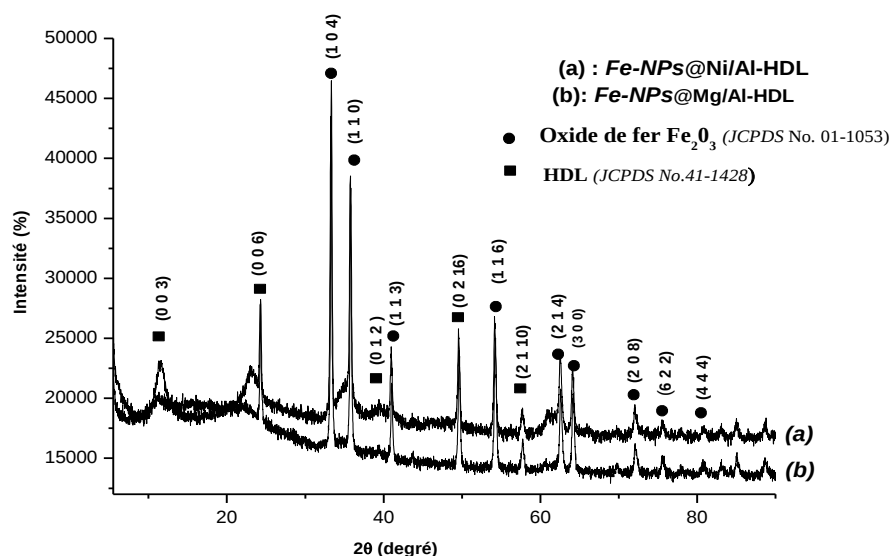


Figure 32: Diffractogrammes des nanocomposites *Fe-NPs@Ni/Al-HDL* (a) et *Fe NPs@Mg/Al-HDL* (b)

La figure 33 présente les diffractogrammes de rayons X des échantillons *Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL* et *Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL*. Les nanoparticules d'oxyde métallique et de fer (*Mn/Fe-NPs* et *Zn/Fe-NPs*) présentent des pics de diffraction à $2\theta = 29,9^\circ$; $35,6^\circ$; $40,8^\circ$; $54,1^\circ$; $64,1^\circ$; $72,1^\circ$ et $88,6^\circ$ correspondant aux plans (2 2 0) ; (3 1 1) ; (4 0 0) ; (4 2 2) ; (3 3 3) ; (4 4 0) et (6 4 2) appartenant aux *Mn/Fe-NPs* et *Zn-Fe NPs* avec une sous-structure spinelle cubique selon les fichiers JCPDS (n° 10-0319) et (n° 22-1012), [20 ,21].

En outre, les pics caractéristiques correspondant à la phase *Mg/Al-HDL* sont situés à des valeurs de 2θ égales à $24,2^\circ$; $33,1^\circ$; $49,4^\circ$ et $62,4^\circ$ correspondant aux plans (0 0 6) ; (0 0 9) ; (0 1 8) et (1 1 3) de la structure typique de la structure lamellaire HDL (JCPDS (n° 70-2151)) [19].

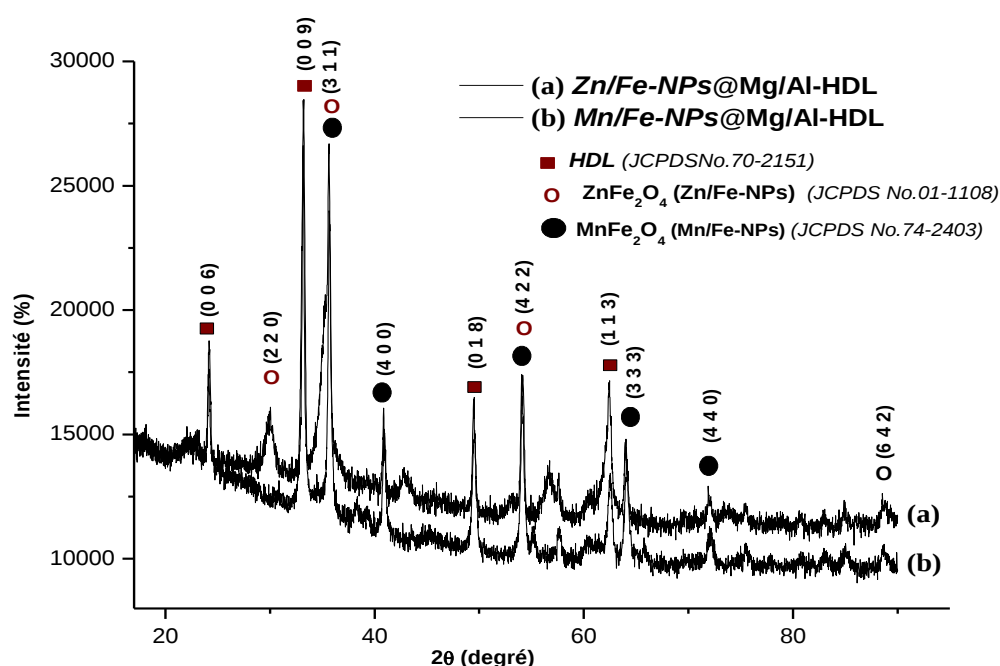


Figure 33 : Diffractogrammes des nanocomposites *Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL* (a) et *Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL* (b)

D'autre part, les données DRX confirment la synthèse à la fois d'une structure d'oxydes métalliques et la phase lamellaire HDL. La taille moyenne des cristallites des nanocomposites a été estimée à l'aide de l'équation de Scherrer $D = K\lambda / (\beta \cos \theta)$ pour le pic le plus intense est indiquée au tableau 2.13.

Table2.13. Taille des cristallites des nanocomposites

Echantillons	Taille des cristallites D (nm)
<i>Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	45.0
<i>Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	45.1
<i>Fe-NPs@Ni/Al-HDL</i>	39.9
<i>Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	45.1

Le diffractogramme de composite *Cu-NPs@Mg/Al-HDL* montre la présence à la fois des raies de la phase HDL et celles du monoxyde métallique CuO.

Les raies caractéristiques du monoxyde CuO (110) ; (002) ; (111) ; (202) et (022) (N.O 80-1268) sont peu intenses ; ce qui peut être lié à la présence des particules de faible taille. Quant aux raies de type (00l) et (0kl) : (003) ; (006) et (113), elles sont caractéristiques de la phase HDL (N.O 070-2151).

Les résultats cristallographiques de l'échantillon *Zr-NPs@Mg/Al-HDL* (**Figure 35**) montrent la formation de deux phases du ZrO_2 cristallin : Monoclinique et Tétragonale. En effet, le diffractogramme présente des raies qui correspondent à la phase monoclinique de ZrO_2 à $2\theta = 24,5^\circ$; $28,2^\circ$; $31,5^\circ$; $35,3^\circ$; $50,2^\circ$; $50,7^\circ$; $60,4^\circ$; $62,8^\circ$ et $71,3^\circ$ et les raies qui correspondent à la phase tétragonale à $2\theta = 34,1^\circ$; $38,6^\circ$ et $59,9^\circ$. Elles sont conformes aux cartes standards JCPDS tétragonale : N.O 37-1484 et monoclinique : N.O : 42-1164.

La taille cristalline a été déterminée par la formule de Debye-Scherrer est de 26,5 nm. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Zhang et al [22] et Liang et al [23]. D'autres part, on observe également les raies de la phase HDL à $2\theta = 11,10^\circ$; $34,8^\circ$ et $62,11^\circ$ correspondant respectivement aux plans (0 0 3) ; (0 0 12) et (1 1 3).

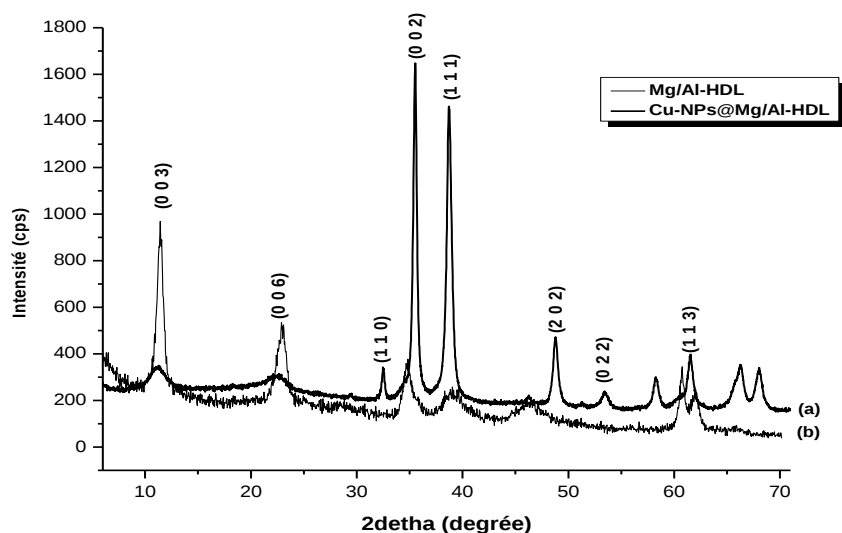


Figure 34: Diffractogrammes du Cu-NPs@Mg/Al-HDL (a) et du Mg/Al-HDL (b)

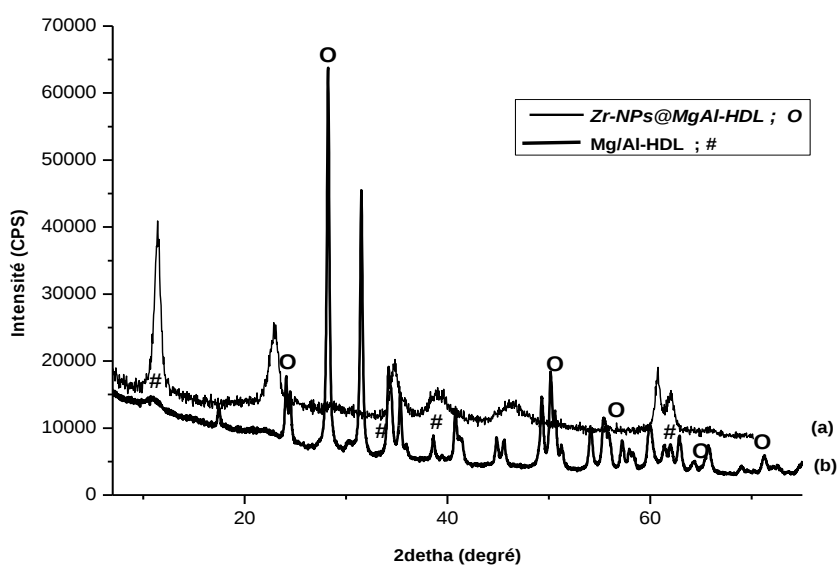


Figure 35: Diffractogrammes du Mg/Al-HDL (a) et du Zr-NPs@Mg/Al-HDL (b)

Cette étude n'a pas pour but d'effectuer un affinement des paramètres structuraux (étude nécessitant la mesure précise de l'intensité de chaque raie), mais de s'assurer et de confirmer la structure cristallographique de chaque échantillon et la formation de la phase HDL assemblée avec les nanoparticules. Pour cela, on se limite à la localisation des raies de diffraction en fonction de l'angle 2θ afin d'attribuer à chaque réflexion caractéristique, la structure des nanoparticules d'oxydes métalliques et la phase HDL.

II.2.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique s'avère très utile pour suivre l'évolution de la composition des solides au cours de leur calcination.

L'appareillage utilisé est une thermobalance de marque *SETARAM* fonctionnant sous un flux d'air avec une vitesse de chauffage de 283 K min^{-1} jusqu'à 1073 K .

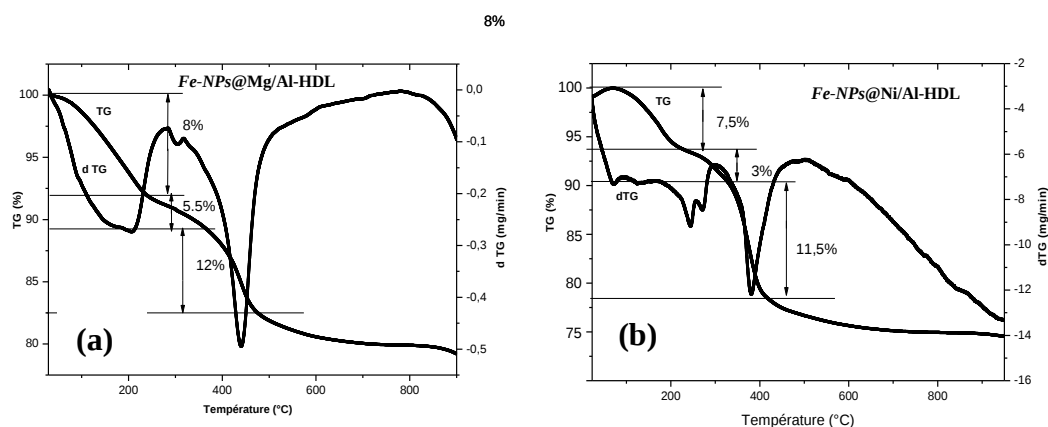


Figure 36: Thermogrammes des composites *Fe-NPs@Mg/Al-HDL* (a) et *Fe-NPs@Ni/Al-HDL* (b)

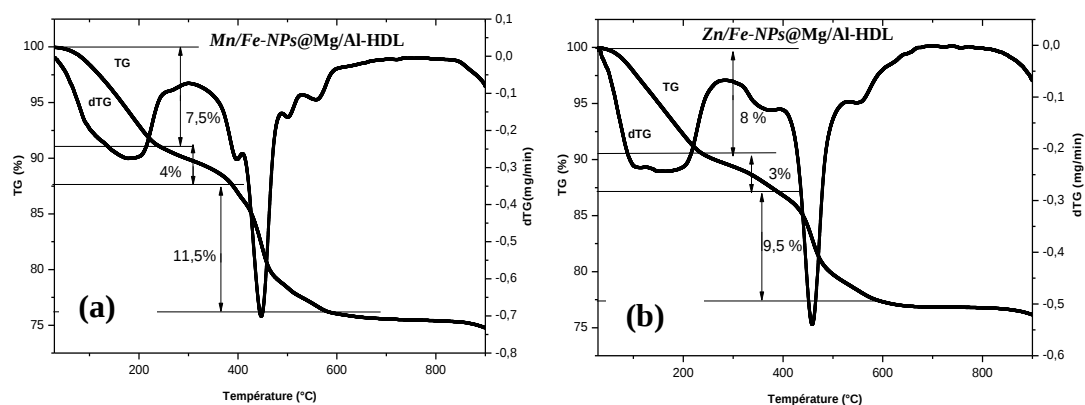


Figure 37: Thermogrammes des composites *Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL* (a) et *Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL* (b)

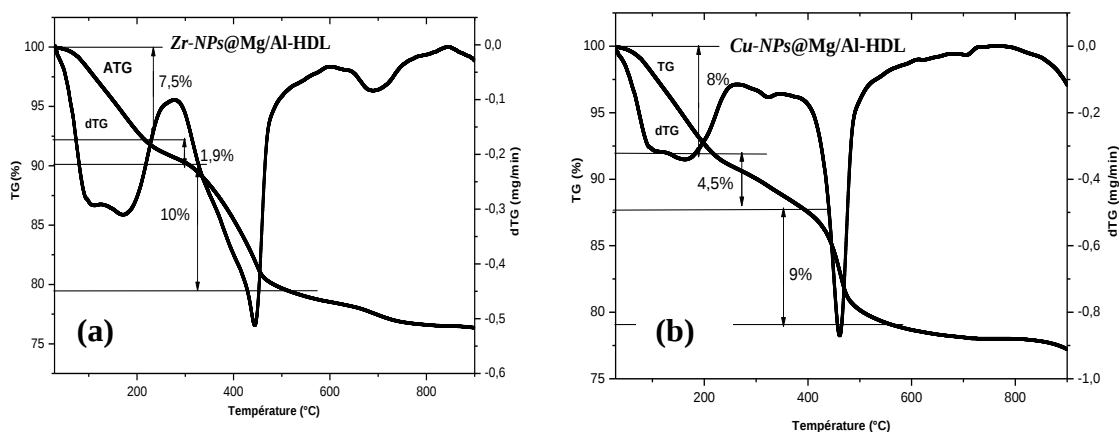


Figure 38: Thermogrammes des composites *Zr-NPs@Mg/Al-HDL*(a) et *Cu-NPs@Mg/Al-HDL* (b)

III.2.2.1. Interprétation des résultats d'analyse thermique

Les figures 36, 37 et 38 présentent les analyses thermiques de la série d'échantillons que nous avons élaborés (*Fe-NPs@Mg/Al-HDL*, *Fe-NPs@Ni/Al-HDL*, *Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL*, *Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL*, *Zr-NPs@Mg/Al-HDL* et *Cu-NPs@Mg/Al-HDL*). Chaque thermogramme est composé de deux courbes tracées en fonction de la température : celle de perte de masse et sa dérivée. Il permet de mesurer les températures auxquelles sont associées les modifications du produit analysé.

Chaque thermogramme présent trois pertes de masses distinctes qu'on a regroupées dans le **tableau 2.14**.

Tableau 2.14 : les pertes de masses des matériaux synthétisés

Matériaux	Température (°C)	Perte de masse (%)
<i>Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	60~235	8,00
	235~360	5,5
	360~470	12,00
<i>Fe-NPs@Ni/Al-HDL</i>	80~220	7,5
	220~320	3,00
	320~420	11,5
<i>Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	50~230	7,5
	230~350	4,0
	350~570	11,5
<i>Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	55~240	8,0
	240~390	3,0
	390~580	9,5
<i>Zr-NPs@Mg/Al-HDL</i>	50~215	7,5
	215~315	1,9
	315~510	11,5
<i>Cu-NPs@Mg/Al-HDL</i>	50~220	8,00
	220~400	4,5
	400~550	9,0

L'analyse thermique des solides élaborés montre les différents phénomènes observés au cours du chauffage. D'une manière générale, l'évolution thermique met en jeu trois réactions principales : déshydratation, déshydroxylation et la décarboxylation,

Les courbes obtenues pour tous les solides synthétisés respectent un comportement d'une phase HDL. Dès le début du chauffage jusqu'à une température de 220°C environ, un premier phénomène endothermique a lieu sur la phase Mg/Al-HDL. Et ceci pour tous les échantillons élaborés.

- Pour des $T < 200^{\circ}\text{C}$: La première perte de masse correspond à la déshydratation de l'eau au début de la déshydrogénation.
- pour des $T > 250^{\circ}\text{C}$: La deuxième perte est due à la déshydroxylation complète indiqué par un phénomène endothermique.
- vers des températures comprises entre 380-450°C correspond à la troisième due au phénomène de la décomposition des anions carbonates en dioxyde de carbone puis en oxyde métallique.

II.2.3. Analyse spectroscopique par IR

Afin d'identifier les groupements fonctionnels présents dans les échantillons de composites que nous avons élaborés, des analyses par spectroscopie infrarouge (FTIR) ont été effectuées. Les spectres infrarouges ont été enregistrés à la température ambiante, dans le domaine vibrationnel 4000 - 400 cm^{-1} . Ils sont présentés sur **les figures ci-dessous** :

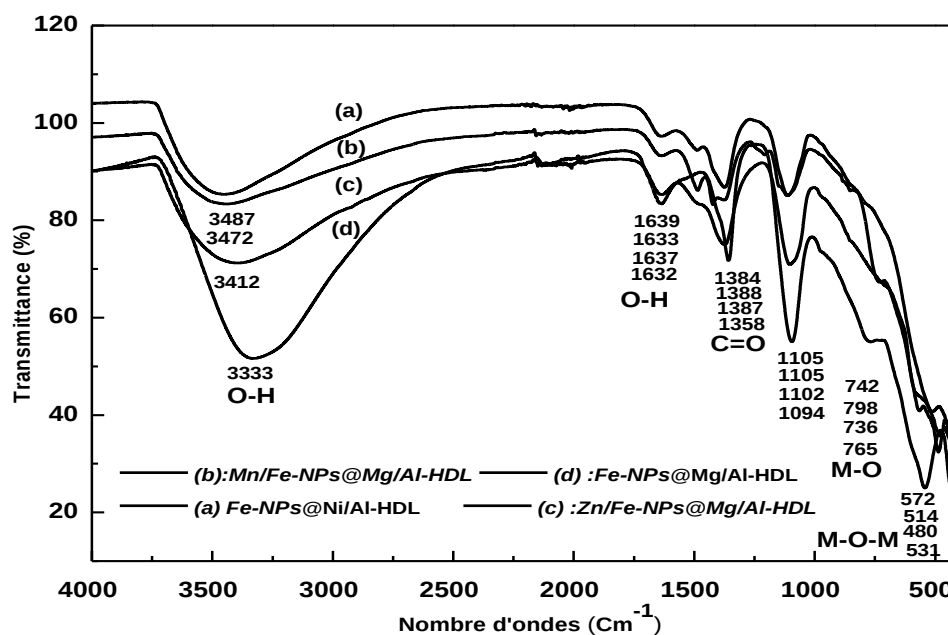


Figure 39: Spectres IR des échantillons composites *Fe-NPs@Ni/Al-HDL* (a), *Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL* (b), *Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL* (c) et *Fe-NPs@Mg/Al-HDL* (d)

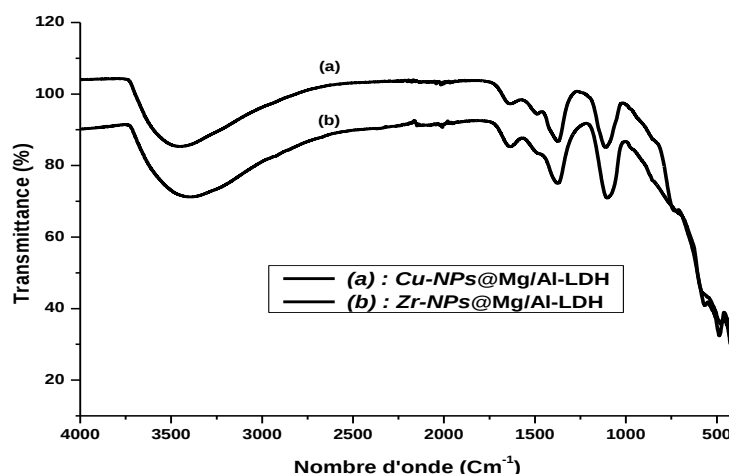


Figure 40 : Spectres IR des échantillons composites *Cu-NPs@Mg/Al-HDL* (a) et *Zr-NPs@Mg/Al-HDL* (b)

Les spectres infrarouges des échantillons présentent :

- une large bande de vibration ($3333\sim 3465\text{ cm}^{-1}$) qui correspondent à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles.
- des bandes observées à $1640\sim 1651\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux déformations angulaires des molécules d'eau.
- des fortes bandes d'absorption vers $1353\sim 1392\text{ cm}^{-1}$ qui sont dues à la vibration d'ions carbonates CO_3^{2-} .

- des bandes dans les zones $730\sim 791\text{ cm}^{-1}$ et $503\sim 557\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent respectivement aux vibrations M-O-M et M-O.

L'ensemble des attributions des bandes IR, pour chaque échantillon, est résumé au **tableau 2.15**.

Tableau 2.15 : Attribution des bandes IR des échantillons élaborés (en cm^{-1})

Echantillon / Groupement	Attribution				
	OH	H ₂ O	CO ₃ ²⁻	M-O	M-O-M
<i>Fe-NPs</i> @Mg/Al-HDL	3429	1640	1359	774	548
<i>Fe-NPs</i> @Ni/Al-HDL	3449	1639	1353	746	526
<i>Mn/Fe-NPs</i> @Mg/Al-HDL	3465	1640	1392	798	515
<i>Zn/Fe-NPs</i> @Mg/Al-HDL	3432	1640	1381	791	503
<i>Cu-NPs</i> @Mg/Al-HDL	3465	1651	1381	730	564
<i>Zr-NPs</i> @Mg/Al-HDL	3427	1640	1375	---	576

II.2.4. Analyse Morphologique par MEB

L'analyse par microscopie électronique à balayage a été également réalisée sur la poudre des échantillons composites que nous avons élaborés. Les clichés MEB de ces matériaux sont présentés dans les **figures ci-dessous** :

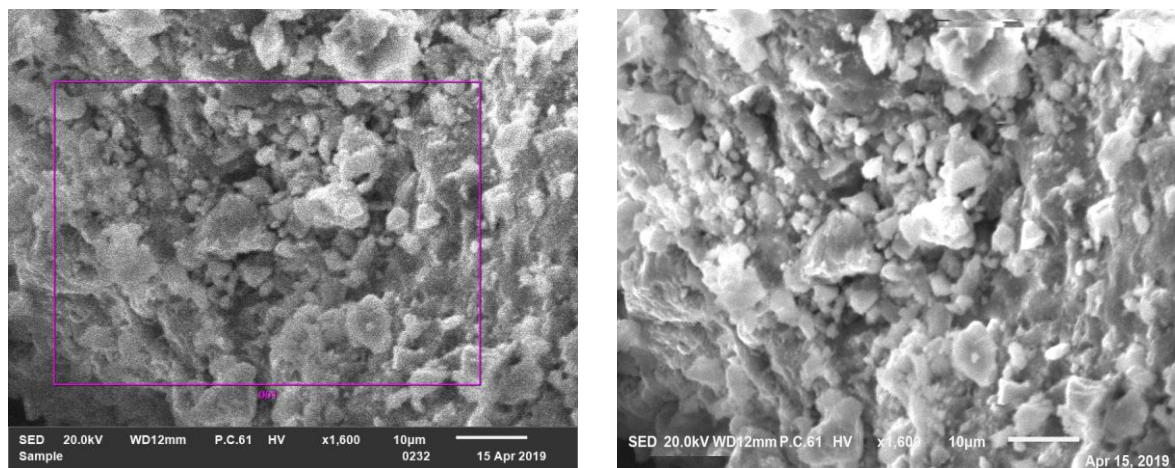


Figure 41: Clichés MEB du nanocomposite *Fe-NPs*@Mg/Al-HDL

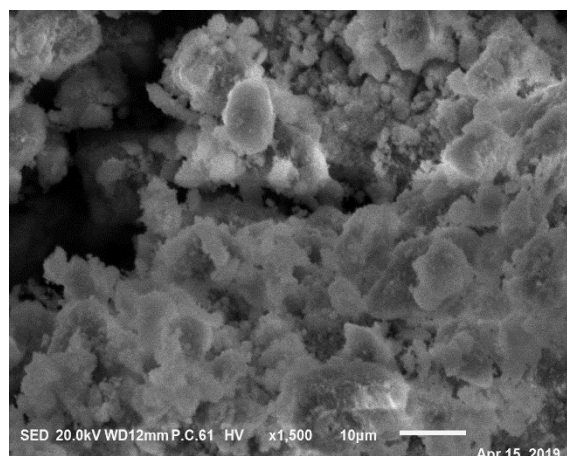
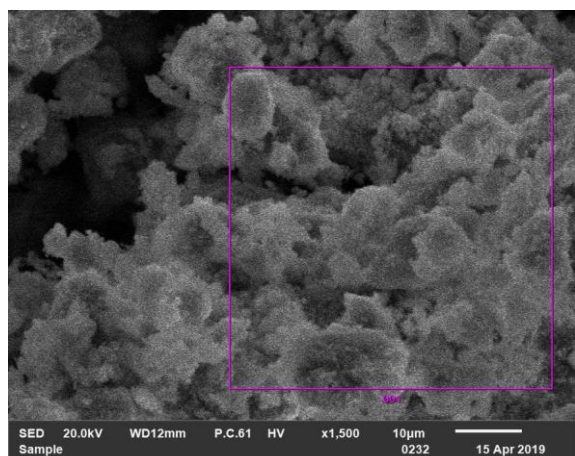


Figure 42: Clichés MEB du nanocomposite Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL

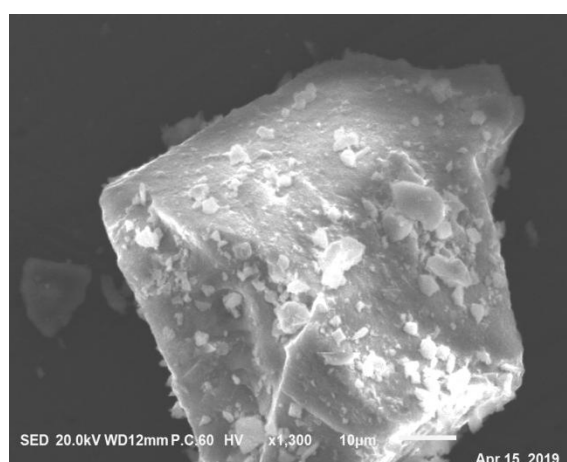
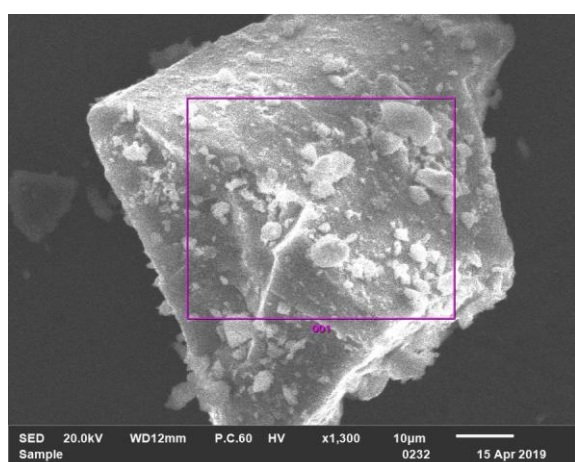


Figure 43: Clichés MEB du nanocomposite Mn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL

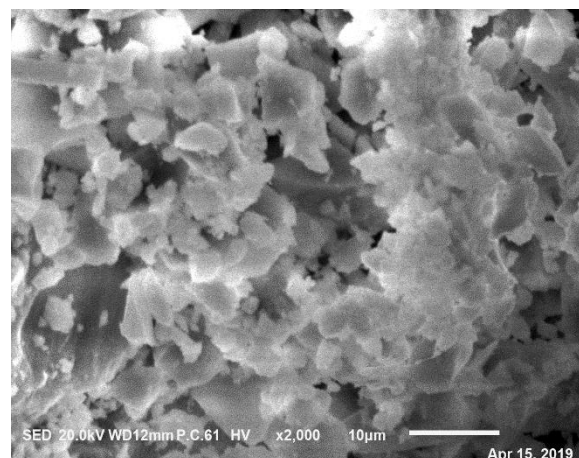
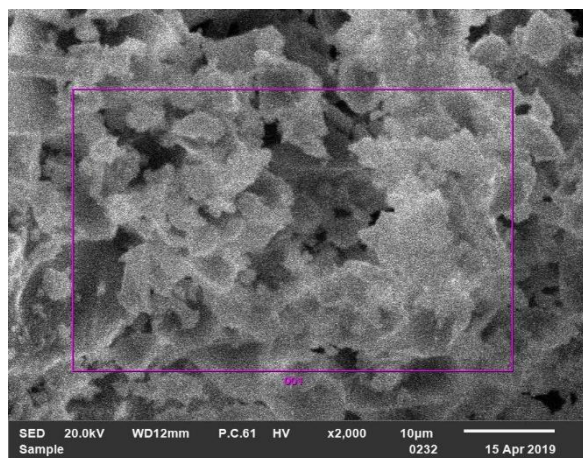


Figure 44: Clichés MEB du nanocomposite Cu-NPs@Mg/Al-HDL

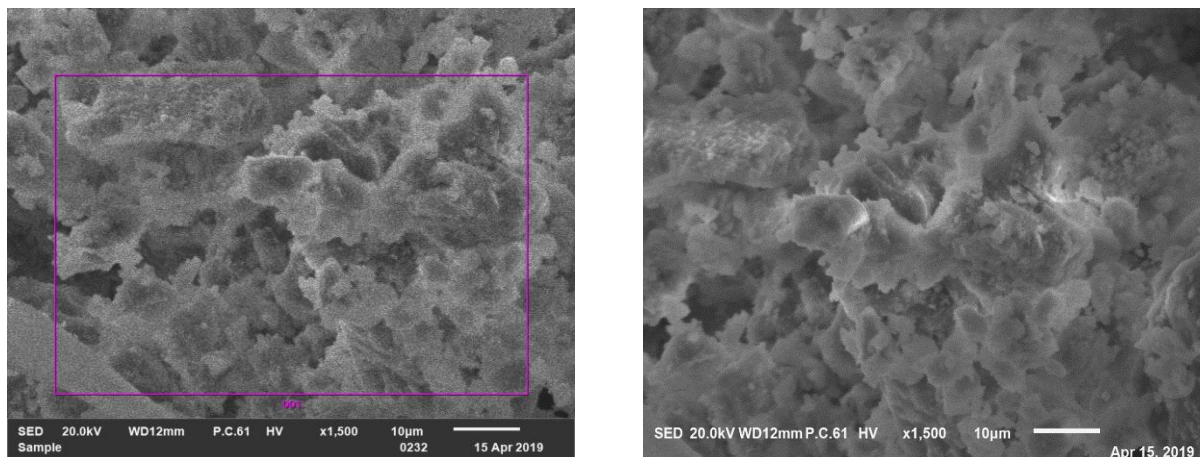


Figure 45: Clichés MEB de nanocomposite $Zr-NPs@Mg/Al-HDL$

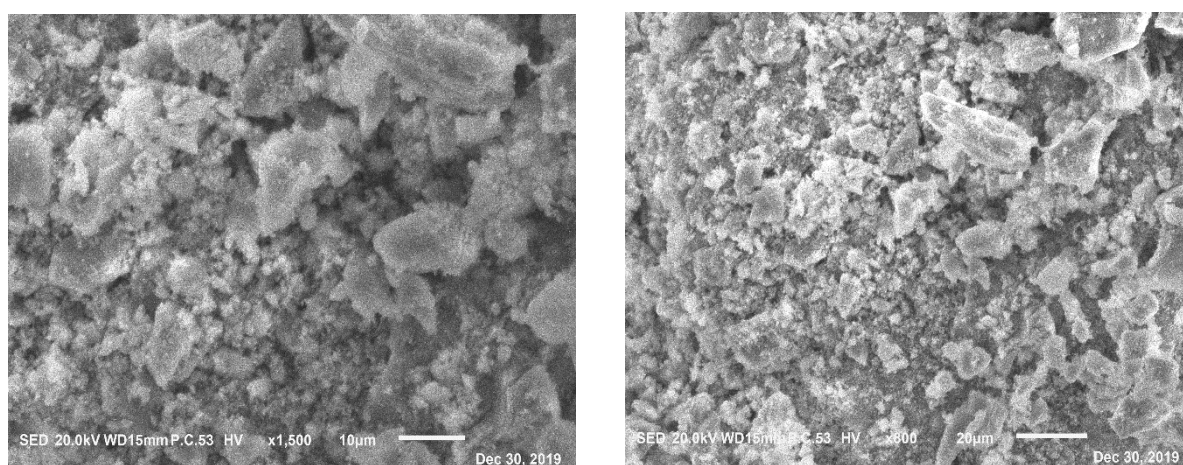


Figure 46: Cliché MEB du nanocomposite $Fe-NPs@Ni/Al-HDL$

Les particules de tous les nanocomposites que nous avons analysés ont une forme généralement sphérique. Leurs diamètres varient de 50 nm à 90 nm. Il est à noter qu'une morphologie sphérique constituée de plaquettes individuelles de forme pseudo-hexagonale agglomérée a été particulièrement observée pour le composite $Cu-NPs@Mg/Al-HDL$.

II.2.5. Analyse élémentaire par EDX

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au (MEB) permet l'analyse qualitative et quantitative de la composition chimique (des atomes présents) de la surface examinée.

Les analyses en EDX permettent de compléter l'analyse spectroscopique et confirmer la présence des éléments présents dans le matériau étudié. En effet, les spectres EDX révèlent l'existence de tous les éléments chimiques attendus pour les matériaux élaborés (**Figure 47**).

Les concentrations de ces éléments sont déterminées par des analyses quantitatives et elles sont rassemblées au **tableau 2.16**.

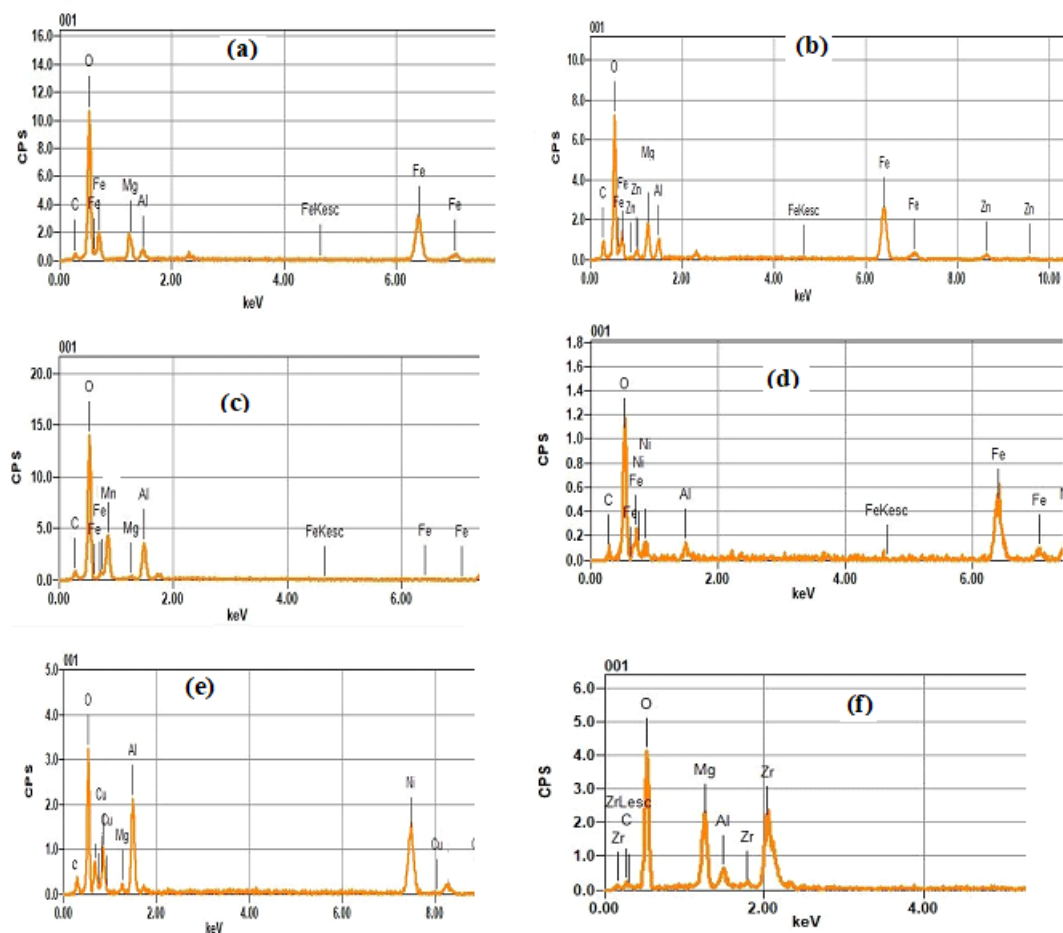


Figure 47: Spectres EDX des nanocomposites (a) *Fe-NPs@Mg/Al-HDL*, (b) *Zn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL*, (c) *Mn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL*, (d) *Fe-NPs@Ni/Al-HDL*, (e) *Cu-NPs@Mg/Al-HDL* et (f) *Zr-NPs@Mg/Al-HDL*

Tableau 2.16 : Analyse qualitative et quantitative des nanocomposites en EDX

Echantillon /Composition (%)		C	O	Fe	Zn	Mn	Cu	Zr	Mg	Ni	Al
<i>Fe-NPs@Ni/Al-HDL</i>	Massique	8,3	36,1	35,7	-	-	-	-	-	17,8	3,8
	Atomique	17,4	57,0	16,1	-	-	-	-	-	7,6	2,8
<i>Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	Massique	5,8	40,7	36,6	-	-	-	-	16,0	-	5,8
	Atomique	12,3	65,7	27,6	-	-	-	-	13,2	-	6,5
<i>Mn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	Massique	9,8	50,6	0,2	-	29,5	-	-	7,4		2,5
	Atomique	16,7	66,9	0,1	-	10,2	-	-	5,6		1,4
<i>Zn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	Massique	13,9	40,3	30,6	5,9	-	-	-	6,5	-	2,8
	Atomique	24,8	53,7	11,7	1,8	-	-	-	5,7	-	2,3

Cu-NPs@Mg/Al-HDL	Massique	11,7	63,3	-	-	-	7,9	-	13,9	-	4,3
	Atomique	12,8	12,7	-	-	-	5,2	-	14,2	-	6,5
Zr-NPs@Mg/Al-HDL	Massique	7,2	57,9	-	-	-	-	24,3	8,5	-	2,9
	Atomique	12,3	65,9	-	-	-	-	11,4	7,9	-	2,5

II.2.6. Analyse de surface et porosité par BET et BHJ

La technique d'adsorption permet de calculer la surface spécifique par la méthode BET et également d'estimer la porosité des particules de la poudre étudiée.

Pour les nanocomposites *Fe-NPs@Ni/Al-HDL*) et (*Mn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL*, les isothermes d'adsorption/désorption de N₂ présentent une hystérésis étroite de type H₁ (**Figure 48**). Les agglomérats ou les particules sphériques disposés de manière assez uniforme et une géométrie cylindrique des pores indiquent une uniformité relativement élevée de taille des pores avec une connectivité du milieu poreux. Tandis que, les isothermes d'adsorption/désorption de N₂ pour les échantillons *Fe-NPs@Mg/Al-HDL* et *Zn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL* présentent une boucle d'hystérésis moyennement étroite de type H₃. Les agrégats de particules en forme de plaques formant des pores en forme de fente.

En général, ces isothermes indiquent une distribution uniforme des tailles de pores. Par conséquent les échantillons élaborés sont typiques des matériaux mésoporeux. Les données relatives au volume, au diamètre et la taille des pores et ainsi à la surface spécifique BET sont présentées au **tableau 2.17**.

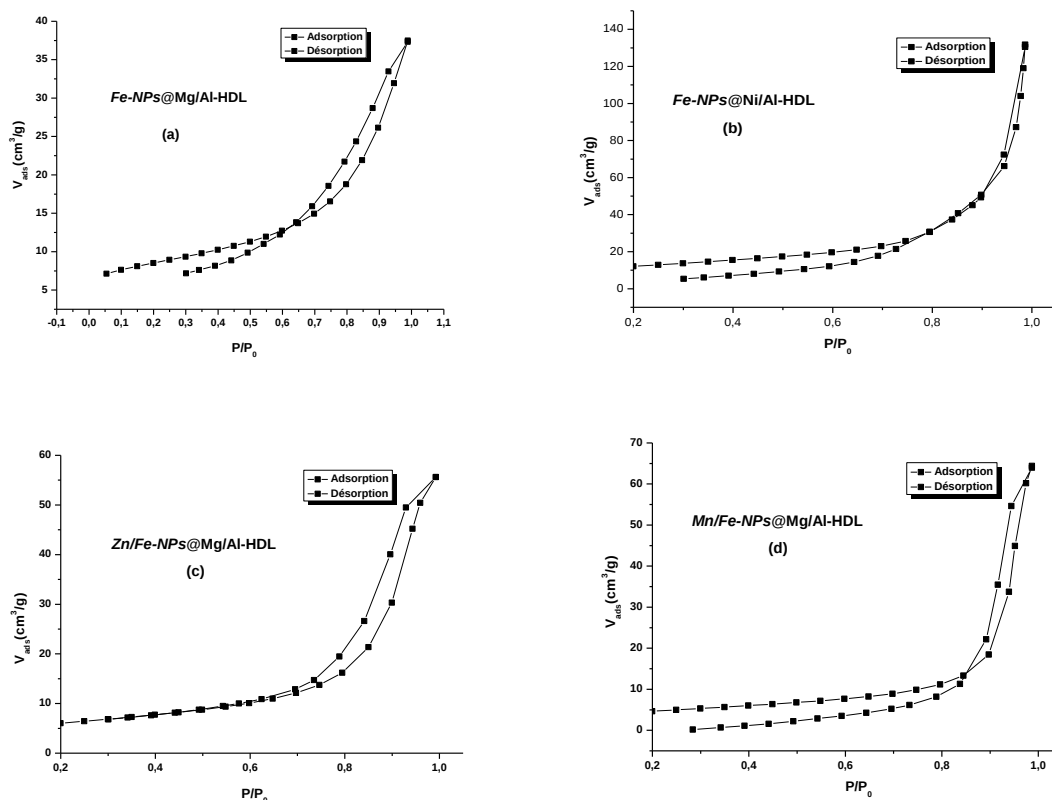


Figure 48 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des nanocomposites *Fe-NPs@Mg/Al-HDL* (a), *Fe-NPs@Ni/Al-HDL* (b), *Zn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL* (c) et *Mn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL* (d)

Tableau 2.17: Paramètres texturaux des nanocomposites élaborés

	Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume des pores ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diamètres des pores (nm)
<i>Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	22,7301	0,055992	9,85332
<i>Fe-NPs@Ni/Al-HDL</i>	42,6500	0,170370	15,97655
<i>Zn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	21,2228	0,082996	15,64276
<i>Mn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	16,2174	0,067378	16,31631

II.2.7. Analyse magnétique par spectroscopie ^{57}Fe Mössbauer

La diffraction des rayons X ainsi que la microscopie électronique à balayage permettent une analyse structurale et morphologique. Toutefois, ces techniques ne lèvent pas le voile sur l'existence ou non des interactions hyperfines et sur la nature de l'environnement du noyau. Dans le but de compléter cette étude, nous avons utilisé la spectrométrie Mössbauer sur ^{57}Fe

en mode transmission. L'avantage de cette technique c'est qu'elle permet d'identifier les phases existantes dans l'échantillon en déterminant le pourcentage de chaque phase avec le comportement magnétique de chacune des phases.

Les spectres Mössbauer des échantillons *Fe-NPs@Mg/Al-HDL*, *Fe-NPs@Ni/Al-HDL*, *Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL* et *Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL* ont été enregistrés à la température ambiante et ils sont présentés aux **figures 49 et 50**

Le spectre ci-dessous (**Figure 49 et 50**) est ajusté par superposition des deux sites « un sextuplet (site magnétique) et doublet (site paramagnétique) » et une distribution qui reflète un pourcentage important de l'aimantation du fer dans l'état amorphe. Les spectres sont sous la forme de deux sous-spectres à six raies, et ils sont attribués aux sites tétraédriques et octaédriques d'une structure cristalline de type spinelle.

Les spectres d'absorption de Mössbauer peuvent être interprétés comme étant le résultat d'une variation de la phase magnétique qui dépend de la taille des particules. Il a été montré que les poudres contenant du fer, le doublet (**Figure 50**) provient de la petite taille des particules, et les propriétés superparamagnétiques sont confirmées par l'enregistrement des spectres à basse température.

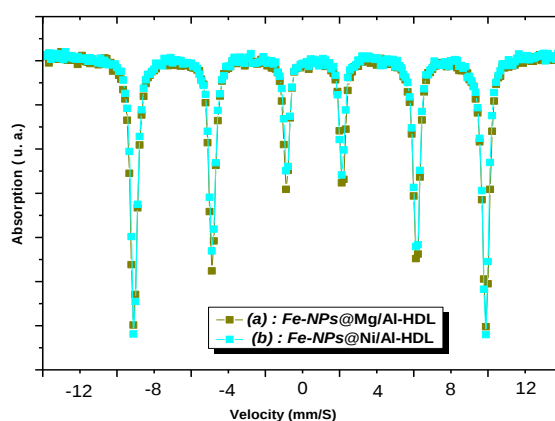


Figure 49: Spectres Mössbauer des matériaux *Fe-NPs@Ni/Al-HDL*(a) et *Fe-NPs@Mg/Al-HDL* (b)

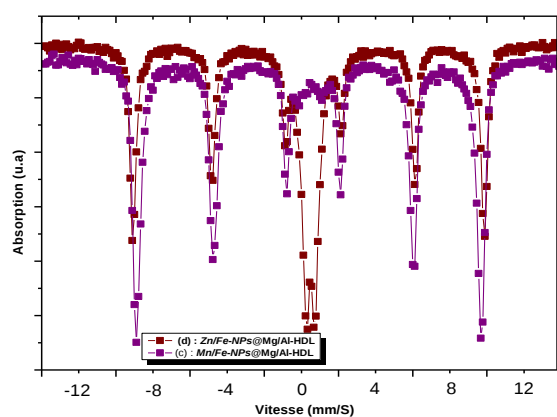


Figure 50: Spectre Mössbauer des matériaux Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL (c) et Zn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL (d)

II.2.6.1. Étude et analyse des résultats magnétiques

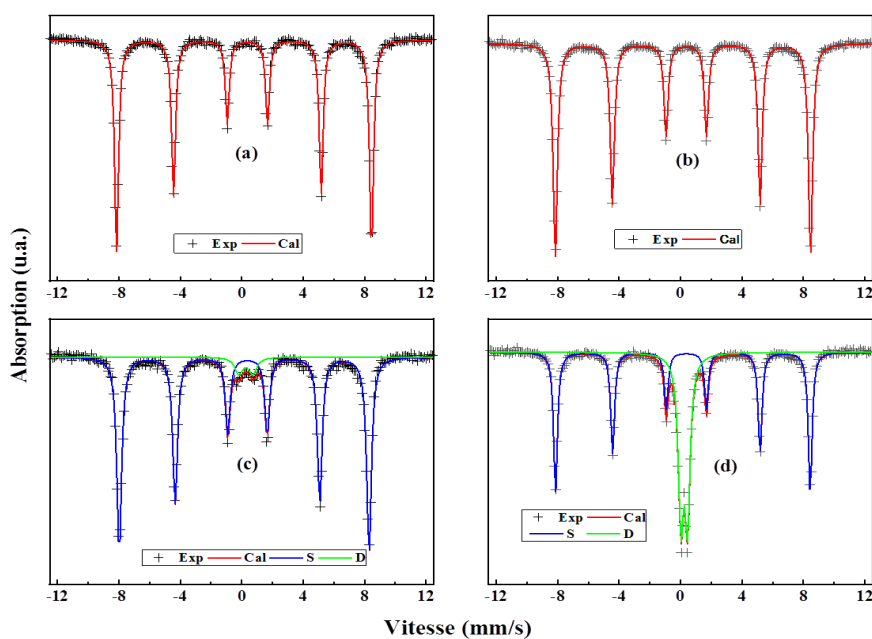


Figure 51: Spectres ^{57}Fe Mössbauer enregistrés pour les échantillons : Fe-NPs@Ni/Al-HDL (a), Fe NPs@Mg/Al-HDL (b), Mn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL (c) et Zn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL (d)

Les spectres ^{57}Fe Mössbauer (**figure 51**) ont été effectués à température ambiante. Sur ces spectres, un effet Zeeman est observé. En effet, les spectres correspondant à *Fe-NPs@Ni/Al-HDL* et *Fe-NPs@Mg/Al-HDL* n'ont été munis que d'une seule composante magnétique, ce qui signifie que l'ion fer occupe un environnement cristallographique spécifique.

Toutefois, les spectres correspondant à $Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL$ et $Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL$ ont été ajusté d'un sextuplet (c'est-à-dire d'une composante magnétique, S) et d'un doublet (D) afin d'obtenir un ajustement approprié, comme l'illustre la **figure 51** (c et d). Magnétiquement, le sextuplet reflète l'ordre magnétique sur le moment magnétique du fer tandis que le doublet informe sur le comportement paramagnétique des échantillons. Sur la base de cet aspect, les $Fe-NPs@Ni/Al-HDL$ et $Fe-NPs@Mg/Al-HDL$ révèlent une bonne organisation des moments magnétiques du fer avec un champ magnétique hyperfin d'environ 514 et 515 kOe, respectivement.

En outre, on a observé que le doublet supplémentaire a un pourcentage de 6,7 % pour l'échantillon $Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL$ qui augmente jusqu'à 42,3 % pour $Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL$, comme le résume le **tableau 2.17**. La présence du doublet dans le $Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL$ et le $Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL$ est peut-être due aux tailles plus petites des cristallites, car les composites élaborés sont des matériaux mésoporeux dont le diamètre est compris entre 2 nm et 50 nm. Les paramètres hyperfins tels que la surface relative, le déplacement d'isomère (IS), le champ magnétique hyperfin (H_{hyp}), le splash quadripolaire (QS) et le pic de largeur (Γ) ont été déduits de l'ajustement des spectres et sont indiqués dans le **tableau 2.18**. Il convient de noter que les valeurs du IS sont données par rapport à la norme $-Fe$ (0,10 mm/s). Par conséquent, la valeur IS est comprise entre 0,34 et 0,37 mm/s, ce qui indique l'état d'oxydation du fer qui est un ion ferrique.

Tableau 2.18: Paramètres hyperfins obtenus à partir de l'ajustement des spectres Mössbauer

Echantillons	Composantes	Contribution (%)	H_{hyp} (kOe)	IS (mm.s ⁻¹)	QS (mm.s ⁻¹)	Γ (mm.s ⁻¹)
$Fe-NPs@Ni/Al-HDL$	Sextet	100	514,4	0,37	-	0,15
$Fe-NPs@Mg/Al-HDL$	Sextet	100	515,1	0,37	-	0,16
$Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL$	Sextet	93,7	504,1	0,37	-	0,19
	Doublet	06,7	-	0,37	0,45	0,31
$Zn/Fe-$	Sextet	57,7	513,7	0,37	-	0,15

<i>NPs@Mg/Al-HDL</i>	Doublet	42,3	-	0,34	0,21	0,20
----------------------	---------	------	---	------	------	------

Tableau 2 .19 : Comparaison des paramètres hyperfins des échantillons élaborés avec ceux du Fe_3O_4 , de MnFe_2O_4 et de ZnFe_2O_4

Composés	H_{hyp} (T)	IS (mm.s ⁻¹)	QS (mm.s ⁻¹)	Γ (mm.s ⁻¹)	Référence
Oxyde de fer (Fe_3O_4)	45,6	0,26	-	-	[24]
Oxyde de fer (Fe_3O_4)	48,7	0,32	-	-	[25]
<i>Fe-NPs@Ni/Al-HDL</i>	51,4	0,37	-	0,15	Notre travail
<i>Fe-NPs @Mg/Al-HDL</i>	51,5	0,37	-	0,16	
Ferrite de Manganèse (MnFe_2O_4)	50,1	0,34	0.00	0,28	[26]
Ferrite de Zin (ZnFe_2O_4)	50,2	-	-	-	[27]
<i>Mn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	50,4	0,37	-	0,19	Notre travail
<i>Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL</i>	51,3	0,37	-	0,15	

Selon le **tableau 2.19**, il y a une augmentation du champ hyperfin pour tous les échantillons que nous avons élaborés par rapport aux nanoparticules citées dans la littérature, qui pourrait être due à l'effet des interactions avec d'autres métaux contenus dans la phase HDL, résultant de l'augmentation des interactions hyperfines.

Conclusion

Dans la présente étude, nous avons mis au point une méthode simple pour préparer des nanocomposites magnétiques (*Fe-NPs@Ni/Al-HDL*, *Fe-NPs@Mg/Al-HDL*, *Mn /Fe-NPs@Mg/Al-HDL* et *Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL*). Les propriétés structurales des échantillons ont été caractérisées à l'aide de diverses techniques d'analyse et de la caractérisation physicochimiques.

Ces nanocomposites se caractérisent à la fois par une structure cristalline cubique et lamellaire uniforme. En outre, les spectres Mössbauer à température ambiante ont été ajustés par un effet de Zeeman, qui est superposé avec un doublet supplémentaire. Dans le cas des échantillons *Mn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL* et de *Zn/Fe-NPs@Mg/Al-HDL*, le doublet reflète une absence de contribution des moments magnétiques du fer à l'ordre magnétique de ces échantillons. Le paramètre de décalage de déplacement isomérique présente des valeurs comprises entre 0,26 et 0,37 mm/s, ce qui permet de vérifier la seule présence d'ions ferriques dans les nanocomposites étudiés.

III. Préparation de MgAl_2O_4 par traitement thermique des phases Mg/Al-HDL

Introduction

Les oxydes métalliques mixtes peuvent être préparés par différentes voies dont la plus simple est la synthèse par calcination d'hydroxydes métalliques ou d'hydroxydes doubles lamellaires. La calcination constitue une étape d'activation du solide qui possède des propriétés catalytiques. Le solide obtenu a une distribution régulière des différents métaux qui le composent dans une structure cristalline bien définie, favorisant ainsi les interactions intermétalliques, il est thermiquement stable, ce qui réduit fortement les phénomènes de frittage qui pénalisent généralement l'activité du catalyseur, il possède également une surface spécifique relativement élevée comme la plupart des oxydes, ainsi possède un caractère acido-basique et des propriétés rédox [28].

L'oxyde mixte bimétallique MgAl_2O_4 est un matériau à structure cubique spinelle (**Figure 52**), qui possède des excellentes propriétés chimiques, thermiques, électriques, mécaniques et optiques [29]. Récemment, la phase spinelle (MgAl_2O_4) a connu beaucoup d'attention dans le domaine de la recherche scientifique et d'industrie grâce à ses potentielles propriétés [30-32]. Elle a été largement utilisée comme adsorbant de colorant, catalyseur ou support catalytique. C'est un élément actif pour les capteurs d'humidité et un excellent matériau céramique transparent pour les enveloppes de protection contre les arcs à haute température, en raison de ses propriétés uniques, telles qu'un point de fusion élevé (2135 °C), une faible constante diélectrique, une inertie chimique, d'excellentes propriétés optiques, une bonne résistance mécanique, une faible expansion thermique et de bonnes propriétés catalytiques [33-39].

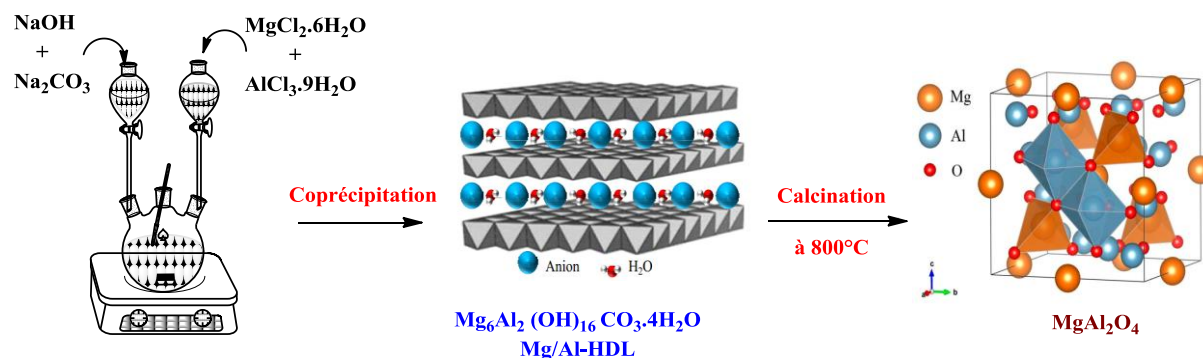


Figure 52: Préparation de la phase spinelle MgAl_2O_4 par calcination du Mg/Al-HDL

Les ions Mg^{2+} et les Al^{3+} ions occupent respectivement les sites tétraédriques et les sites octaédriques.

M.Y. Nassar et *al.* [40] ont réalisé la synthèse d'aluminate de magnésium MgAl_2O_4 par voie sol-gel par auto-combustion d'acide oxalique, d'urée et d'acide citrique à 350°C . Les échantillons ont été calcinés à différentes températures. Le spinelle MgAl_2O_4 pur a été obtenu par calcination à 800°C . L'étude de ses propriétés photocatalytiques, sur la dégradation du rouge réactif 195 « Me 4BL » sous rayonnement UV ou solaire, a montré que ce matériau présente une meilleure activité catalytique. La dégradation du rouge réactif est respectivement de 90,0% et 95,45% sous rayonnements UV ou solaires en moins de 5 heures.

D'autre part, Qiang Zhang et leurs collaborateurs [41] ont décrit le protocole de préparation du spinelle MgAl_2O_4 par coprecipitation avec utilisation de gabarits. Une série d'échantillons de MgAl_2O_4 riches en MgO a été préparée en présence de CTAB, de Triton X-100 et du glucose ou en présence d'une combinaison de CTAB et du glucose, qui ont servi de modèles. L'effet du type et de la quantité du gabarit ainsi que l'ordre d'ajout des gabarits mélangés sur la surface spécifique et la taille des particules ont été étudiés par analyses BET et XRD. L'ajout du gabarit seul peut conduire à l'augmentation de la surface spécifique, ce qui a été observé pour les échantillons qui ont utilisé le glucose comme gabarit. Ils possèdent une surface spécifique de l'ordre $198\text{ m}^2/\text{g}$. Les résultats ont révélé que l'ajout de CTAB suivi du glucose conduit à une meilleure surface spécifique qui de $223\text{ m}^2/\text{g}$.

J. Safari et son équipe [42] ont réalisé un procédé efficace de synthèse rapide de 2, 4, 5-imidazoles trisubstitués et 1, 2, 4, 5-tétrasubstitués, en utilisant le spinelle nanocristallin MgAl_2O_4 comme catalyseur. Cette méthode présente plusieurs avantages, tels qu'un temps de réaction plus court, un catalyseur recyclé et un excellent rendement.

III.1. Préparation et caractérisation du MgAl_2O_4

Procédure expérimentale de la préparation du MgAl_2O_4

Les oxydes bimétalliques mixtes peuvent être préparés par différentes voies. Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de la décomposition thermique d'un matériau Mg/Al-HDL ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), qui a été préparé par coprécipitation directe.

La calcination de 2g d'un échantillon Mg /Al-HDL a été effectuée sous air à une température de 800°C avec une vitesse de montée de 5°C/min pour une durée de 2h30 min. L'échantillon correspondant était nommé MgAl_2O_4 (**Figure 52**).

III.2. Caractérisation du MgAl_2O_4

Pour mieux comprendre la structure de l'échantillon obtenu par calcination de la phase Mg/Al-HDL (3:1) plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour le caractériser. Parmi ces techniques on cite : L'analyse thermogravimétrique, la diffraction des rayons X, l'analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier et EDX, morphologique par la microscopie électronique à balayage et texturale par la méthode BET.

III.2.1. Analyse Thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique de la phase HDL (**Figure 53**) conduit à la formation d'oxyde mixte par déshydratation, déshydroxylation et décomposition des anions de compensation.

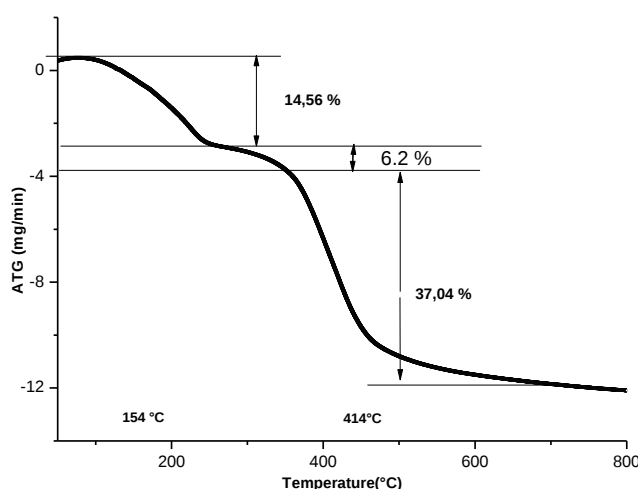


Figure 53: Thermogramme ATG du matériau Mg/Al-HDL

III.2.2. Caractérisation par DRX

Le diffractogramme des rayons X présenté par la **figure 54**, montre les principales réflexions relatives aux plans (5 1 1) ; (2 0 0) et (2 2 0) de la phase spinelle MgAl_2O_4 avec système cristallin cubique. Le diamètre des cristallites calculé, à partir de la formule de Debye Schereer pour le pic le plus intense (2 0 0), est de 19,6 nm.

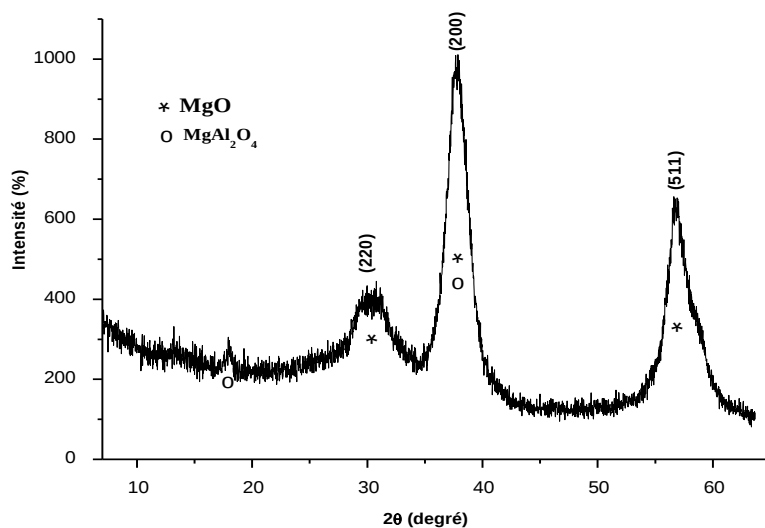


Figure 54: Diffractogramme DRX du MgAl_2O_4

III.2.3. Caractérisation par spectroscopie IR

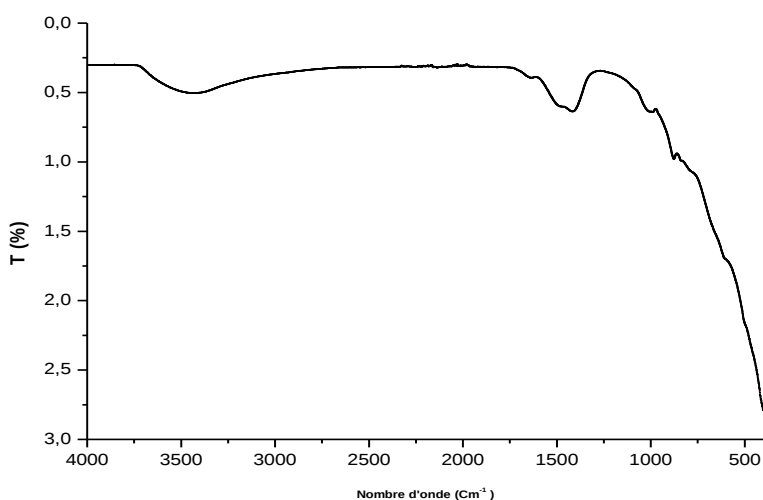


Figure 55: Spectres Infrarouge du l'échantillon MgAl_2O_4

Le spectre IR de l'échantillon calciné à 800 °C présente une large bande centrée autour de 3500 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} correspondent à la bande de vibration H_2O adsorbée. La structure spinelle est assurée par les bandes à 600 cm^{-1} et 875 cm^{-1} , qui sont associées à l'existence de groupes Al_2O_3 dans la structure cubique, et indiquent la formation de MgAl_2O_4 .

III.2.4. Analyse texturale par BET et BHJ

Selon la classification de l'UICPA, l'isotherme N_2 est une isotherme de type II avec boucle d'hystérésis de type H_1 . Ainsi, il a été démontré que le traitement thermique de la phase Mg/Al-HDL entraîne une augmentation considérable de sa surface spécifique (**Figure 56**).

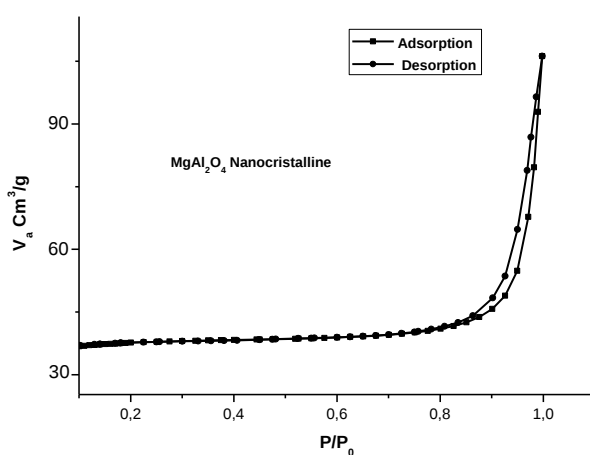


Figure 56: Isotherme d'adsorption-désorption N_2 de MgAl_2O_4

Ce résultat s'explique par le fait que lors de l'étape de calcination, le solide subit des phénomènes de déshydratation, de déshydroxylation et de décarboxylation de la structure, tel qu'il a été précédemment indiqué dans les résultats de l'ATG.

Les données relatives au volume, à la taille des pores et la surface spécifique sont présentées au **tableau 2.20**.

Tableau 2.20. Caractéristiques de la texture de l'échantillon MgAl_2O_4 .

	MgAl_2O_4
Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	107,21
volume des pores ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,161
Diamètre des pores Å	51,00

III.2.5. Caractérisation par MEB

La morphologie de l'échantillon a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB font apparaître une morphologie de surface hétérogène.

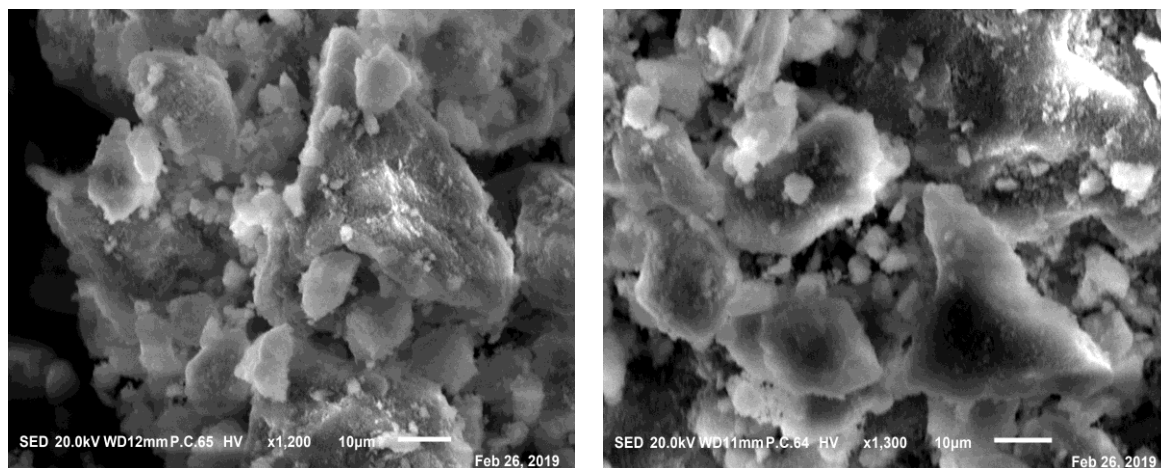


Figure 57: Clichés MEB du MgAl_2O_4

III.2.6. Analyse chimique élémentaire par EDX

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) couplé au (MEB) permet la détermination de la composition chimique (atomes) en présence dans le matériau étudié. La spectroscopie EDX a permis d'identifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon (analyse qualitative), et d'estimer leur abondance relative (analyse quantitative).

Le spectre EDX montre la présence des éléments chimiques (Mg, Al et O) dans matériau synthétisé (**Figure 58**).

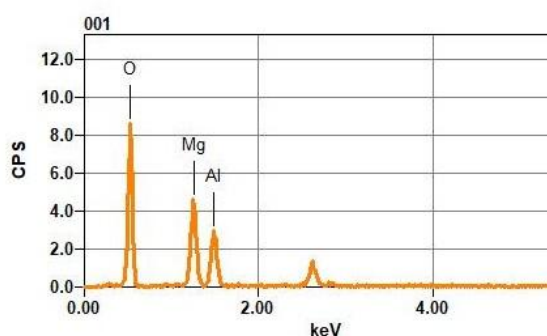


Figure 58: Spectre EDX de l'échantillon MgAl_2O_4

En analyse quantitative, la concentration des éléments présents dans cet échantillon est mesurée en pourcentage atomique (**Tableau 2.21**) :

Tableau 2.21 : Analyse quantitative de MgAl_2O_4

Composition	% massique	% atomique
O	63,31	73,67
Mg	22,60	18,18
Al	14,09	8,15
Total	100,00	100,00

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une voie simple et efficace pour la préparation des composites par coprécipitation. Divers matériaux de type Mg/Al-HDL, Ni/Al-HDL, *Fe-NPs@Mg/Al-HDL*, *Fe-NPs@Ni/Al-HDL* et avec *M/Fe-NPs@Mg/Al-HDL* (M= Mn, Zn) ont été élaborés. De plus, le traitement thermique de la phase Mg/Al-HDL nous a permis de synthétiser l'oxyde mixte MgAl_2O_4 .

La pluparts de ces matériaux ont été analysés par de différentes méthodes de caractérisation à savoir la diffraction des rayons X, la spectroscopie Infrarouge, la TG-dTG, la MEB/EDX, la BET et la spectroscopie Mössbauer pour les nanocomposites contenant du fer.

L'analyse thermique des solides explicite l'évolution thermique de la décomposition des échantillons élaborés, résultant trois pertes de masse remarquables qui correspondent à la déshydratation, déshydroxylation et la décarboxylation.

L'analyse structurale des échantillons par diffraction des rayons X révèle la présence des raies caractéristique de la phase HDL, et également l'apparition des plans caractéristiques pour l'oxyde métallique.

La spectroscopie Infrarouge montre la présence des anions carbonate ainsi des groupements métalliques (M-O-M et M-O).

Et finalement, l'investigation morphologique par la microscopie électronique à balayage, confirme la forme sphérique des particules détectées. Par ailleurs, une analyse élémentaire chimique par l'EDX a permis d'estimer qualitativement et quantitativement les éléments qui constituent chaque composite.

La phase spinelle, obtenue par calcination de la phase HDL, a été également caractérisée par différentes méthodes. L'investigation structurelles, texturales et morphologiques d'oxyde bimétallique MgAl_2O_4 a permis de confirmer la formation d'un matériau de type spinelle d'un réseau cubique à partir d'un réseau hexagonale de la phase HDL.

Références

- [1] Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 64–70.
- [2] Zhao, Y.; Li, F.; Zhang, R.; Evans, D. G.; Duan, X. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4286–4291.
- [3] Mohmel, S.; Kurzawski, I.; Uecker, D.; Muller, D.; Gessner, W. *Cryst. Res. Technol.* **2002**, *37*, 359–369.
- [4] Xu, Z. P.; Stevenson, G.; Lu, C.-Q.; Lu, G. Q. M. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 16923 - 16929.
- [5] Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Epping, K.; Velty, A. *J. Catal.* **2004**, *225*, 316–326.
- [6] Frost, R.L.; Spratt, H.J.; Plmer, S.J. *Spectrochimica Acta Part A: Mol. And Biomol Spectr.* **2009**, *72*, p984.
- [7] Gong, W.; Wu, D.; Cheng, Z.; Ning, G. *Materials Research Bulletin.* **2013**, *48*, 1333-1337
- [8] Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catal. Today.* **1991**, *11*, P 173.
- [9] Liu, Q.; Fan, G.; Zhang, S.; Liu, Y.; Li, F. *Materials Letters.* **2012**, *82*, 4–6.
- [10] M.Bellotto.; B.Rebours.; O.Clause, J. *Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8527-8534
- [11] Suo, H.; Chen, C.; Dermot O’Hare, J.C .B. *DaltonTrans.* **2018**, *47*, 16413–1641.
- [12] Fan, G.; Li, F.; Evansa, D. G.; Duana, X. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7040-7066.
- [13] Zhao, M.; Zhao, Q.; Li, B.; Xue, H.; Pang, H.; Chen, C. *Nanoscale*, **2017**, *9*, p15206.
- [14] Garcia-Gallastegui, A.; Iruretagoyena, D.; Gouvea, V.; Mokhtar, M.; Asiri, A.M.; Basahel, S.N.; Al-Thabaiti, S.A.; Alyoubi, A.O.; Chadwick, D.; Milo, S.; Shaffer, P. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4531-4539.
- [15] Ali, A.; Zafar, H.; Zia, M.; Haq, I. U.; Phull, A.; Ali, J. S.; Hussain, A. *Nanotechnology Science and Applications.* **2016**, *9*, 49–67.
- [16] Liu, H.; Li, A.; Ding, X.; Yang, F.; Sun, K. *Solid State Sciences.* **2019**, *93*, 101-108.
- [17] Arévalo, P.; Isasi J.; Caballero, A.C.; Martín-Hernández, F. *Ceramics International* .**2017**, *43*, 10333-10340.
- [18] Jia Li, L.L.; Dickon, H .L. Peng Song Min Zuo, N .P.Y. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* **2017**, *46*, 315-323.
- [19] Y.Yang, L. Xiong, X.Huang, Q. Shi, Wei-De Zhang, *Composites Communications.* **2019**, *13*, 112–118
- [20] A. Mary Jacintha, V. Umapathy, P. Neeraja, S. Rex Jeya Rajkumar, *J. Nanostructure Chem.* **2017**, *7*, 375–387.
- [21] P. Annie Vinosha, L. Ansel Mely, J. Emima Jeronsia, S.Krishnan, S. Jerome Das, *Optik.* **2017**, *134*, 99-108.
- [22] Zhang, Y.W.; Sun, X.; Xu, G.; Yan, C.H. *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 523–531.

- [23] Liang, J.; Jiang, X.; Liu, G.; Deng, Z.; Zhuang, J.; Li, F.; Li, Y. *Mater. Res. Bull.* **2003**, 38, 161–168.
- [24] C. E. Johnson, J. A. Johnson, H. Y. Hah, M. Cole, S. Gray, V. Kolesnichenko, P. Kucheryavy, G. Goloverda, *Hyperfine Interact.* **2016**, 237, 27.
- [25] S. Ning-Ning, Y. Hai-Tao, L. Hao-Liang, X. Ren, D. Hao-Feng, Z. Xiang-Qun, C. Zhao-Hua, *Scientific Reports.* **2013**, 3, 3161.
- [26] Z. Surowiec, M. Wiertel, W. Gac, M. Budzyński, *NUKLEONIKA.* **2015**, 60, 137-141
- [27] V. Blanco-Gutiérrez, F. Jiménez-Villacorta, P. Bonville, María J. Torralvo-Fernández, R. Sáez-Puche, *J. Phys. Chem. C.* **2011**, 115, 1627-1634.
- [28] Mishra, G.; Dash, B.; Pandey, S. *Applied Clay Science.* **2018**, 153, 172–186.
- [29] Liu, X.; Qian X.; Zheng, P.; Hu, Z.; Chen, X.; Pan H.; Zou, J.; Xie, R.; Li, J. *Journal of the European Ceramic Society.* **2019**, 39, 4965-4971
- [30] Nuernberg, G. D.; Foletto, E. L.; Probst, L. F.; Campos, C. E.; Carreño, N. L.; Moreira, M. A. *Chem. Eng. J.* **2012**, 193, 211-214.
- [31] Ganesh, I.; *Int. Mater. Rev.* **2013**, 58, 63-112.
- [32] Li, W. Z.; Kovarik, L.; Mei, D. H.; Liu, J.; Wang, Y.; Peden, C. *Nat. Commun.* **2013**, 4, p2481.
- [33] Liu, Y.; Wang, S.; Gao, D. N.; Sun, T. J.; Zhang, C. X.; Wang, S. D; *Fuel Process. Technol.* **2013**, 111, 55-61.
- [34] Feng, R.; Al-Megren, H. A.; Al-Kinany, M. C.; Rood, M. J.; Yan, Z. F. *J. Porous Mat.* **2013**, 20, 571-577.
- [35] Nuernberg, G. B.; Foletto, E. L.; Probst, L.; Carreno, N.; Moreira, M. A. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2013**, 370, 22-27.
- [36] Foletto, E. L.; Jahn, S. L.; Moreira, R. *Sep. Sci. Technol.* **2009**, 44, 2132-2145.
- [37] Ismail, B.; Hussain, S. T.; Akram, S. *Chem. Eng. J.* **2013**, 219, 395-402.
- [38] Hadian, N.; Rezaei, M. *Fuel*, **2013**, 113, 571-579.
- [39] Laobuthee, A.; Wongkasemjit, S.; Traversa, E.; Laine, R. M. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, 20, 91-97.
- [40] Nassar, M.Y.; Ahmed, I.S.; Samir, I. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* . **2014**, 131, 329-334
- [41] Zhang, Q.; Yang, J.; GAO, Y.; Chun-yi, L.; Sun, L. *Applied Petrochemical Research*, **2015**, 5, 247–253.
- [42] Safari, J.; Akbari, Z.; Naseh, S. *Journal of Saudi Chemical Society.* **2016**, 20, S250-S255.

CHAPITRE 3

SYNTHESE DE COMPOSES HETEROCYCLIQUES

I. Synthèses des dérivés de la 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one en presence du Mg /Al - HDL

Introduction

Les hétérocycles occupent une place plus importante dans le domaine de la chimie organique. Ils jouent un rôle très important dans notre système biologique et ils font partie intégrante de nombreuses molécules actives pharmacologiquement, de produits naturels et d'acides nucléiques. Ces derniers contribuent à la formation du matériel génétique. Les composés hétérocycliques sont également présents dans une grande variété de médicaments candidats comme les antitumoraux, les antibiotiques, les anti-inflammatoires, les antidépresseurs, les antipaludiques, les anti-VIH, les antimicrobiens, les antibactériens, les antifongiques, les antiviraux, les antidiabétiques, les herbicides et les fongicides [1-3].

Les réactions multicomposants permettent d'accéder à une large gamme de structures hétérocycliques. Ces réactions sont des procédés permettant de combiner en une seule opération synthétique au moins trois réactifs pour conduire à des produits incorporant de manières substantielles les composants de départ. Elles font partie de la chimie durable et constituent une voie de synthèse organique simple, rapide et efficace à partir de produits de départ facilement disponibles. Elles mettent en jeu des procédés sans risques respectant l'environnement. Sa puissance synthétique considérable a suscité l'intérêt de nombreux groupes de recherche, qui repoussent sans cesse les limites de son vaste champ d'applications. Considérée comme l'un des piliers fondateurs de la chimie verte, la catalyse a été depuis longtemps un outil de base en synthèse organique qu'elle soit homogène ou hétérogène. Au-delà, des objectifs qui visent à améliorer le rendement des réactions, la sélectivité ou le temps de synthèse, la catalyse, est aussi connue pour ses grands avantages dans la prévention de la pollution (systèmes réutilisables, réductions d'énergie et de sous-produits indésirables) [4].

L'un des principaux défis actuels dans ce contexte est le remplacement des catalyseurs homogènes conventionnels par des catalyseurs hétérogènes, faciles à manipuler et généralement recyclables, puisqu'ils peuvent être facilement récupérés [5]. À cet égard, les HDLs, en particulier, ont fait l'objet d'une attention croissante en raison de leur efficacité et de leur sélectivité dans les transformations organiques, en raison de leurs propriétés attrayantes, à savoir la basicité accordable et la taille des pores. Cependant, une caractéristique importante de ces matériaux est la possibilité d'insérer des métaux supplémentaires dans leur structure [6].

I.1. Intérêt biologique des DHPMs

Les dihydropyrimidines ont été synthétisés à l'aide de réactions à composants multiples comme la réaction de Biginelli et celle de Hantzsch. Au cours des dernières décennies, les dihydropyrimidones de type Biginelli ont reçu une attention considérable en raison de leur propriétés pharmacologiques intéressantes.

La littérature a montré que les produits de Biginelli ont pénétré le domaine médical par des analogues des dihydropyrimidines utilisés comme antihypertenseurs artériels et qui a concurrencé la Nifedipine. Cela a poussé les chercheurs à développer la réaction de Biginelli, ce qui a généré de nouveaux composés, pleins d'activité, utilisés comme : antiviral, antibactérien, antihyperglycémie, anti-inflammatoire, agents anti-hypertensifs, anti-oxydants, anti-tumoral...etc (**Figure 59**).

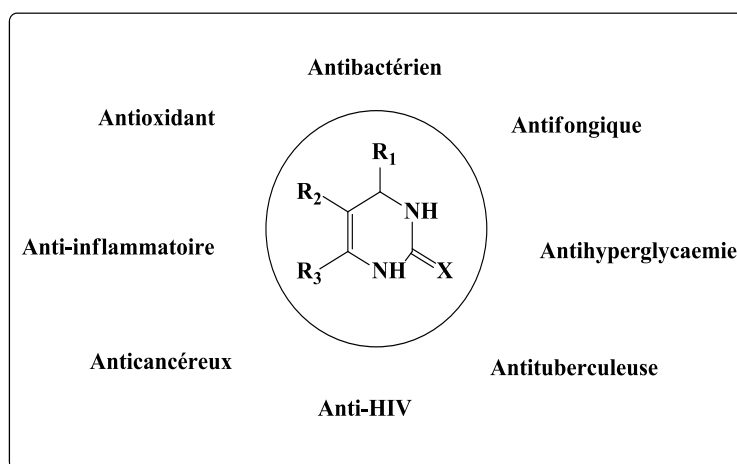


Figure 59: Schéma de quelques activités biologiques des dihydropyrimidines

I.2. Revue de la littérature

En 1893, Pietro Biginelli avait signalé pour la première fois la synthèse de la dihydropyrimidine (monastrol) par la condensation de trois réactifs en une seule étape (**Schéma 3.1**) : L'acétoacétate d'éthyle, l'urée et le benzaldéhyde, dans l'éthanol comme solvant dans des conditions légèrement acides en utilisant l'acide chlorhydrique concentré comme catalyseur et l'éthanol comme solvant [8].

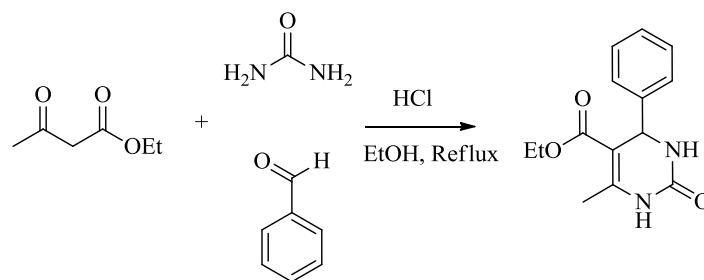


Schéma 3.1 : Synthèse de la 3,4-dihydropyrimidine-2(1H)-one

Le progrès de la recherche a permis dont quelques unes ont été dessinées à la synthèse des dérivés de la 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one.

I.2.1. Synthèse des composés 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones par voie catalytique

I.2.1.1. Catalyseurs solides pour la synthèse des 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones

E. Rafiee et *al.* [9] ont décrit une synthèse efficace des 3,4-dihydropyrimidinones ou thiones (DHPMs), en utilisant l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ (PW/SiO₂) sur support siliceux comme catalyseur dans la condensation d'un aldéhyde, β -cétoester et d'urée ou thio-urée dans l'acétonitrile (**Schéma 3.2**). Cette méthode présente des avantages remarquables, par rapport à la réaction classique de Biginelli, tels que des excellents rendements, des conditions de réaction modérées, une facilité de mise en œuvre et des temps de réaction courts.

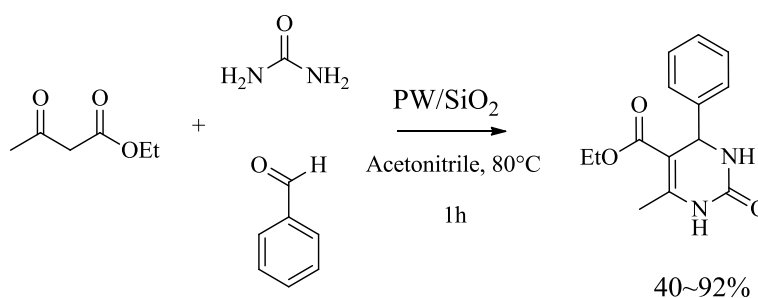


Schéma 3.2 : Synthèse des composés dihydropyrimidinones catalysée par PW/SiO₂

En 2008, A. Debache et *al.* [10] ont rapporté la synthèse des dihydropyrimidinones/thiones par condensation des β -cétoesters, des aldéhydes et de l'urée (ou thiourée) et en utilisant de la triphénylphosphine (TPP) comme catalyseur pour la réaction de Biginelli (**Schéma 3.3**).

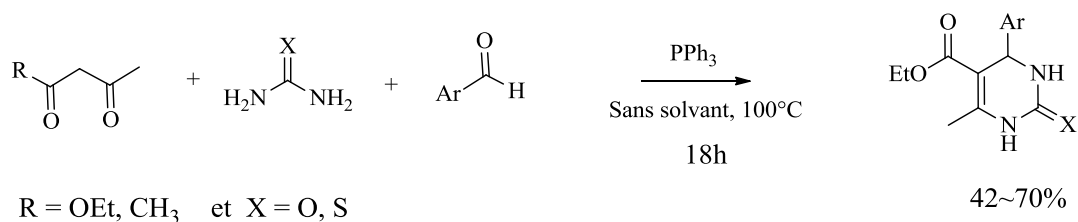


Schéma 3.3: Synthèse des dihydropyrimidinones/thiones catalysée par la triphénylphosphine

L'équipe de D. Shobha [11] ont développé une nouvelle méthodologie pour la synthèse des DHPMs substitués en utilisant de l'urée ou de la thiourée substituées en présence d'une quantité catalytique d'acide trifluoroacétique à reflux (**Schéma 3.4**). Les DHPMs ont été ainsi obtenues en seule étape avec des bons rendements.

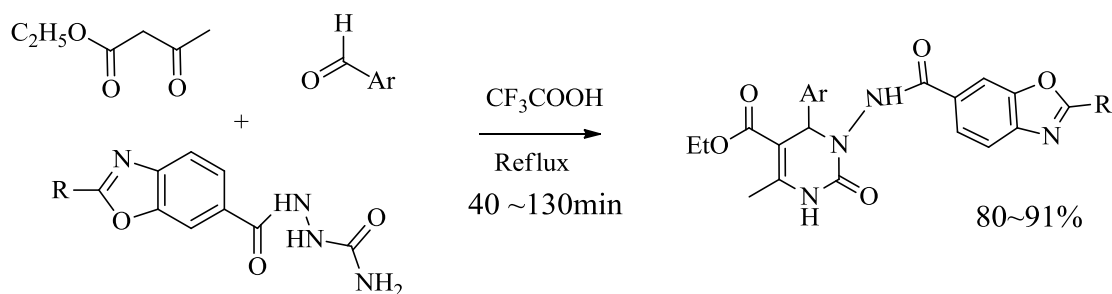


Schéma 3.4 : Synthèse des dérivés de la dihydropyrimidinone catalysée par l'acide trifluoroacétique

M. Nasr-Esfahani et *al.* [12] ont étudié l'activité catalytique des nanoparticules de Fe₃O₄ NPs pour la réaction de condensation à trois composants d'aldéhyde aromatique, d'urée ou de thiourée et d'une dicétone dans des conditions sans solvant (**Schéma 3.5**). Les dihydropyrimidinones (thiones) ont été obtenues avec des rendements élevés à excellents. Comparée à la réaction classique de Biginelli, cette méthode conduit à des rendements élevés, une séparation magnétique facile, un temps de réaction court et une réutilisation du catalyseur.

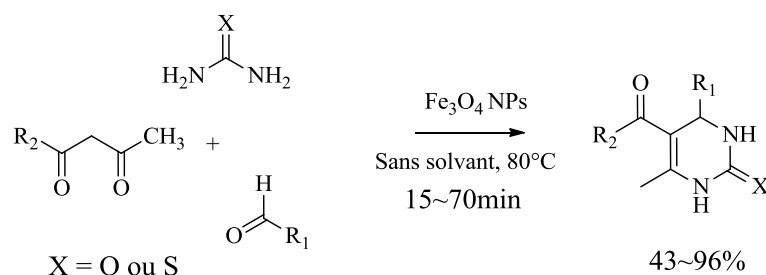


Schéma 3.5 : Synthèse des dérivés de la dihydropyrimidinone/thione catalysée par des nanoparticules de Fe_3O_4

En 2014, Dhumaska et *al.* [13] ont rapporté la synthèse des dihydropyrimidine-2(1H)-ones/thiones par une réaction à trois composants du benzaldéhyde substitué, d'acétoacétate d'éthyle et d'urée ou thiourée, en utilisant le carbone graphite comme catalyseur. Les produits attendus ont été obtenus avec d'excellents rendements (**Schéma 3.6**).

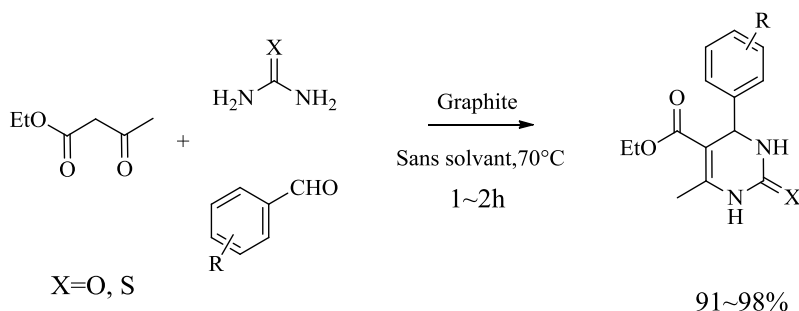


Schéma 3.6 : Synthèse des dihydropyrimidinones/thiones catalysée par le carbone graphite

H. Slimi et *al.* [14] ont synthétisés des dérivés de la 3,4-dihydropyrimidinone/thione par la réaction Biginelli en faisant réagir un aldéhyde, un composé 1,3-dicarbonylé avec de l'urée ou de la thiourée (**Schéma 3.7**). L'utilisation du nitrate de bismuth comme catalyseur dans l'acétonitrile a permis d'obtenir des rendements supérieurs à ceux obtenus par la méthode classique utilisant HCl dans l'éthanol

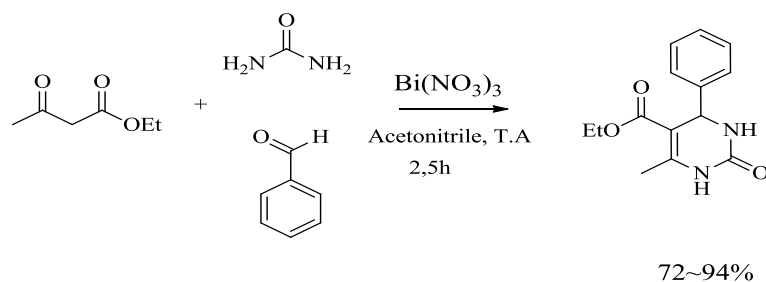


Schéma 3.7 : Synthèse des dihydropyrimidinones/thiones catalysée par $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

D. Elhamifar et *al.* [15] ont préparé un complexe de cuivre à base de fer supporté par l'oxyde de fer magnétique ($\text{Cu}/\text{SB-Fe}_3\text{O}_4$) a été appliqué avec succès dans la réaction de Biginelli (**Schéma 3.8**). Des 3,4-dihydropyrimidinones biologiquement actives ont été obtenues avec des bons rendements. De plus, ce catalyseur a été facilement récupéré à l'aide d'un aimant externe et réutilisé onze fois tout en conservant son efficacité et sa stabilité dans les conditions de son utilisation.

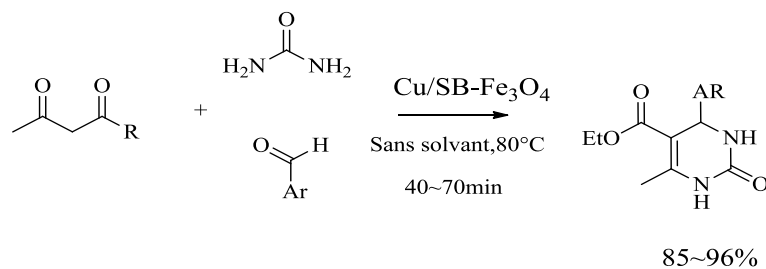


Schéma 3.8 : Synthèse des dihydropyrimidinones/thiones catalysée par $\text{Cu}/\text{SB-Fe}_3\text{O}_4$

D. Bhuyan et *al.* [16] ont élaboré un nouveau matériau nanocomposite $\text{ZnO}@ \text{SBA-15}$ dont l'activité catalytique a été testée sur la réaction de condensation Biginelli (**Schéma 3.9**). La synthèse des dérivés de la dihydropyrimidinone/thione est plus importante à celle du ZnO non supporté. Le catalyseur a été recyclé au moins quatre fois sans perte significative de son activité.

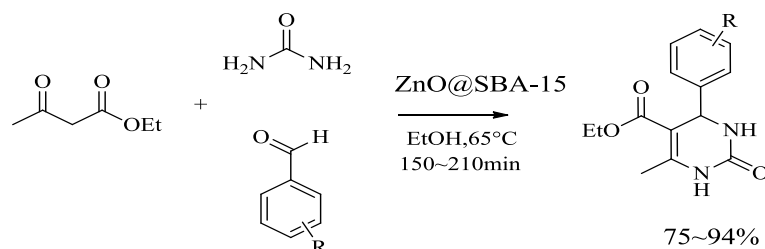


Schéma 3.9 : Synthèse des dérivés de la dihydropyrimidinone/thione catalysée par ZnO@SBA-15

En 2019, l'équipe de J. Davarpanah [17] ont étudié l'activité catalytique du RH@[SiPrImBuSO₃H] Cl, dans la réaction de condensation en une seule étape d'aldéhyde aromatique, de β-dicétoate et de l'urée ou de thiourée à reflux (**Schéma 3.10**) Divers dérivés de la 3,4-dihydropyrimidinone/thione ont été synthétisés avec d'excellents rendements. Ce nanocatalyseur pourrait être facilement récupéré et réutilisé sans perte considérable de son activité catalytique.

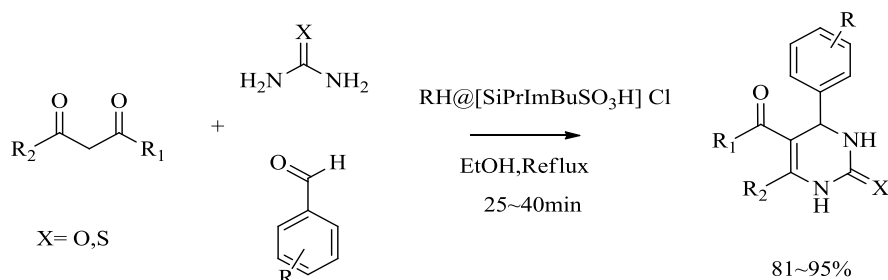


Schéma 3.10 : Synthèse des dihydropyrimidinones/thiones catalysée par RH@[SiPrImBuSO₃H]Cl

I.2.1.2. Catalyseurs liquide pour la synthèse de 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones

Yonghong Zhang et *al.* [18] ont développé une méthode efficace et écologique pour la réaction de condensation de Biginelli des aldéhydes, des β-cétoesters avec de l'urée ou de la thiourée catalysée par le liquide ionique acide Brønsted [Btto][p-TSA] dans des conditions sans solvant (**Schéma 3.11**). Par rapport aux conditions de réaction classique de Biginelli, cette méthode présente l'avantage de donner de bons rendements, des temps de réaction courts, des conditions proches de la température ambiante et d'éviter d'utilisation des solvants organiques et des catalyseurs métalliques.

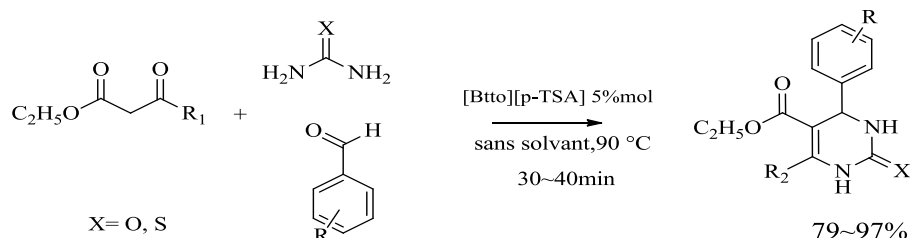


Schéma 3.11 : Synthèse des dihydropyrimidinones/thiones catalysée par [Btto][p-TSA]

Sandeep P. Bahekar et *al.* [19] ont décrit une synthèse écologique des 3,4-dihydropyrimidine-2(1H)-thiones en présence du nitrate de L-proline sous forme de liquide ionique d'acides aminés dans des conditions de température ambiante (**Schéma 3.12**). Cette méthode offre des avantages tels que des rendements plus élevés, des temps de réaction plus courts et un traitement simple. La facilité de recyclage du catalyseur biocompatible rend ce protocole attractif, économique et respectueux pour l'environnement.

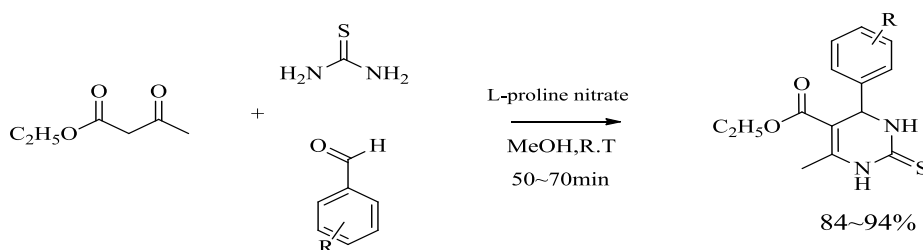
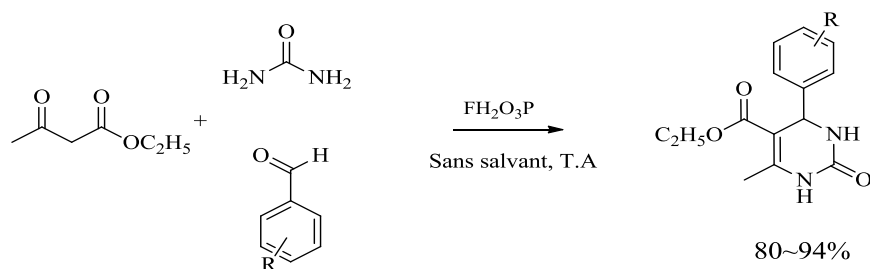


Schéma 3.12 : Synthèse des 3,4-dihydropyrimidine-2(1H)-thiones en présence du nitrate de L-proline

Récemment, l'équipe de S. R. Mathapati [20] ont développé un protocole simple et efficace pour la synthèse des 3,4-dihydropyrimidin-2-ones (DHPM) à partir d'aldéhydes, d'acétoacétate d'éthyle et d'urée en utilisant l'acide phosphorofluoridique (10% en mole) comme catalyseur liquide à caractère acide et en absence de solvant (**Schéma 3.13**). Ce catalyseur a montré une excellente activité catalytique. Cette synthèse présente l'avantage d'être écologique, facile à mettre en œuvre et à produire des 3,4-dihydropyrimidin-2-ones avec des excellents rendements dans un temps de réaction court.

Schéma 3.13 : Synthèse des 3,4-dihydropyrimidin-2-ones catalysée par $\text{FH}_2\text{O}_3\text{P}$

I.2.1.3. Synthèse de la 3,4-dihydropyrimidin-2-ones assistée par ultrasons

S. Singha et *al.* [21] ont décrit une synthèse ultrasonique des 3,4-dihydropyrimidinones en présence de quelques gouttes d'eau. Cette voie synthétique, simple, efficace et respectueuse pour l'environnement, conduit à la formation des produits attendus avec d'excellents rendements (Schéma 3.14).

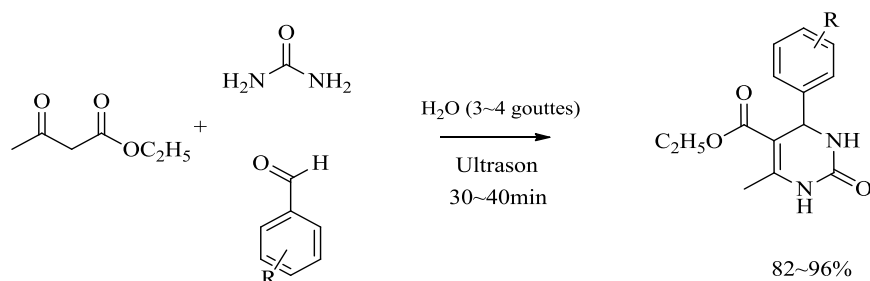


Schéma 3.14 : Synthèse ultrasonique des 3,4-dihydropyrimidin-2-ones

I.2.1.4. Synthèse assistée par micro-ondes des 3,4-dihydropyrimidin-2-ones

R.K. Sharma et *al.* [22] ont synthétisé des dihydropyrimidinones par condensation d'aldéhydes, d'urée et des composés 1,3-dicarbonylés en présence du nickel supporté sur silice comme catalyseur, sans solvant et sous micro-ondes (Schéma 3.15). Comparée aux précédemment données, cette méthode offre des rendements élevés, élimine l'utilisation des solvants organiques, réduit le temps de réaction de plusieurs heures à quelques minutes et réutilise le catalyseur sans perte de son d'activité catalytique.

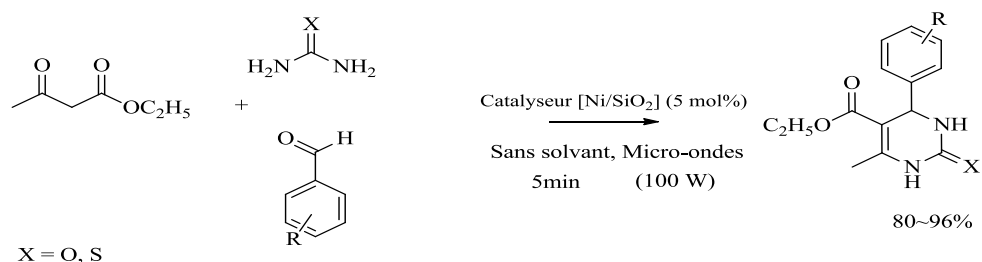


Schéma 3.15 : Synthèse assistée par micro-ondes des 3,4-dihydropyrimidinones

Dans ce chapitre, nous mettons l'accent sur la synthèse des dérivés de la 3,4 dihydropyrimidin-2(1H)-one en utilisant le Mg/Al- HDL comme catalyseur.

I.3. Synthèse des dérivés 3,4-dihydropyrimidin-2 (1H) –one catalysée par Mg/Al-HDL

En ce qui nous concerne, nous avons vérifié l'activité catalytique de la phase Mg/Al-HDL que nous avons élaborée, vis-à-vis de la réaction de Biginelli. Il s'est révélé que ce matériau efficace pour accéder aux produits cibles.

Les composés 3,4-dihydropyrimidinones ont été synthétisés par réaction de Biginelli qui fait réagir trois composants, un β -dicarbonyle **1**, un aldéhyde **2** et l'urée **3**, en présence d'une quantité catalytique de Mg /Al-HDL à 90 °C et sans solvants [23] (Schéma 3.16). Cette réaction a conduit à la formation des dérivés DHPMs avec des rendements qui varient entre 71 % et 88 % avec des temps de réaction acceptables. Le schéma réactionnel est le suivant :

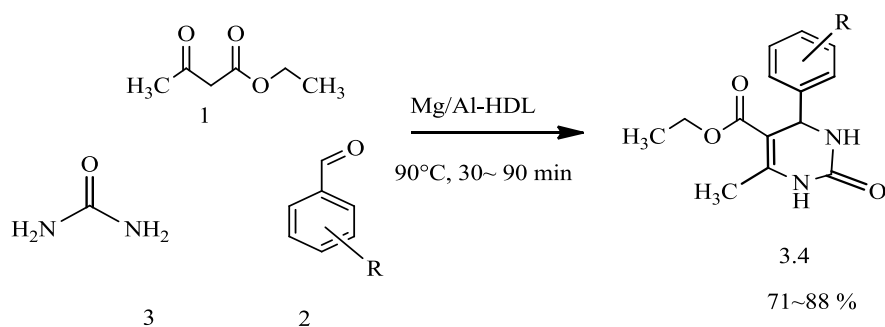


Schéma 3.16: Synthèse de la 3,4-dihydropyrimidinone catalysée par Mg/Al-HDL

I.3.1. Mode opératoire

Un mélange équimolaire d'acétoacétate d'éthyle (10 mmol), d'urée (10 mmol), d'aldéhyde aromatique (10 mmol) et une quantité catalytique Mg/Al-HDL (30 mg) est chauffé à 90 °C et maintenu sous agitation pendant 30min à 90min. L'avancement de la réaction est contrôlé par CCM, en utilisant un éluant (acétone/n-hexane 8:2).

A la fin de la réaction, le mélange est repris dans 300 ml de CH_2Cl_2 et le catalyseur est récupéré par filtration. Après évaporation de la phase organique, le produit brut est purifié par recristallisation dans de l'éthanol. On obtient ainsi un produit solide de couleur blanc et identifié comme la 3,4- dihydropyrimidin-2(1H)-one (DHPM) connu aussi sous le nom de produit de Biginelli.

I.3.2. Optimisation des conditions préparatoires

Dans le but d'améliorer les conditions opératoires de la réaction précédente (schéma 3.16), nous avons étudié les paramètres suivants :

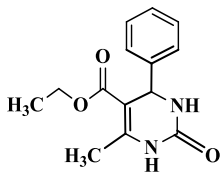
- Effet du rapport molaire $R_{Mg/Al}$ et nature du cation bivalent de la phase M/Al-HDL
- Effet de la masse catalytique
- Effet de la nature et la position du substituant du benzaldéhyde
- Décomposition thermique du catalyseur

I.3.2.1. Effet du rapport molaire Mg/Al et du cation divalent de la phase M/Al-HDL

Dans le but d'étudier l'influence du rapport molaire $R_{Mg/Al}$ et l'effet de la nature du cation bivalent sur le rendement de la synthèse des DHPMs, par condensation d'un β -dicarbonyl **1**, un aldéhyde aromatique **2** et d'urée **3**, nous avons utilisé Mg /Al-HDL et Ni /Al-HDL comme catalyseurs avec $R_{Mg/Al} = 2$ ou 3 et $R_{Ni/Al} = 3$.

Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus. Alors que le meilleur rendement est obtenu avec le matériau HDL à base le Mg et l'Al avec un rapport molaire est égal à 3.

Tableau 3.1 : Synthèse de la 3,4-dihydropyrimidinone catalysée par Mg/Al-HDL (3:1), Ni /Al-HDL (3:1) et Mg/Al-HDL (2:1)

Entrée	DHPM	Catalyseur	Température (C°)	Temps (min)	Rdt (%)
1		Mg /Al-HDL 2:1	90	55	72
2		Mg /Al-HDL 3:1	90	40	88
3		Ni /Al-HDL 3:1	90	50	68

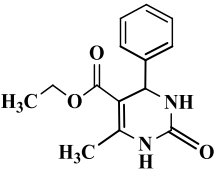
I.3.2.2. Effet de la masse catalytique

Dans un deuxième lieu, nous avons effectué plusieurs autres réactions dans les mêmes conditions opératoires, mais en faisant varier la masse catalytique, dans le but de déterminer la quantité minimale qui catalyse la réaction avec un bon rendement en DHPMs.

Les condensations avec 10mg, 15mg, 30mg, 40mg et 50 mg de Mg/Al-HDL (3:1) donnent des rendements de 62, 67, 88, 80 et 79% respectivement ; une quantité de 30 mg a donné un

rendement nettement supérieur (88%) alors la quantité catalytique optimale de Mg/Al-HDL (3:1) est de 30 mg (**tableau 3.2**).

Tableau 3.2 : Influence de la quantité pondérale de Mg /Al-HDL (3:1) sur le rendement de la synthèse de la 3,4-dihydropyrimidinone.

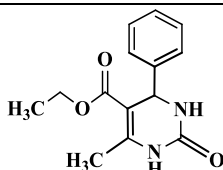
Entrée	DHPM	Masse catalytique (mg)	Température (C°)	Rdt (%)
4		10	90	62
5		15	90	67
6		30	90	88
7		40	90	80
8		50	90	79

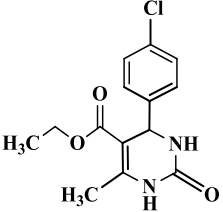
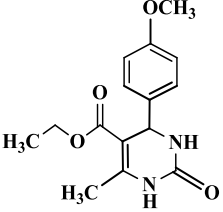
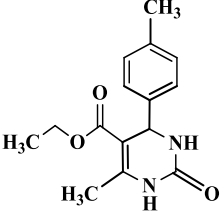
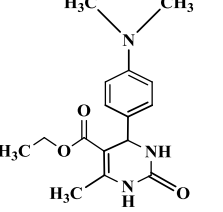
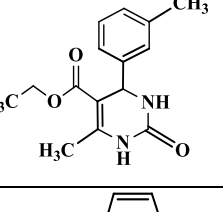
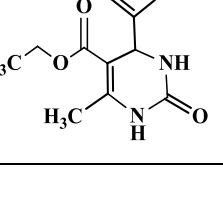
I.3.2.3. Influence de la position et la nature du substituant de l'aldéhyde aromatique

Nous avons également effectué la réaction de condensation de Biginelli, présenté par le **schéma 3.16**, avec une variété d'aldéhydes aromatiques. Ces réactions ont utilisées des quantités équimolaires de l'aldéhyde aromatique, d'acétoacétate d'éthyle et d'urée, le composé Mg/Al-HDL (3:1) comme catalyseur.

Le tableau 3.3 rassemble les caractéristiques physiques, les rendements des produits obtenus et les temps de réaction.

Tableau 3.3 : Synthèse des dérivés de la 3,4-dihydropyrimidinone catalysée par Mg/Al-HDL (3:1) à 90°C.

Entrée	Aldéhyde	Produit	DHPM	Temps (min)	Rdt (%)	T _F (°C)
6	C ₆ H ₅ -CHO	4a		40	88	202–203

7	4-Cl-C ₆ H ₄ - CHO	4b		50	83	113-115
8	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ - CHO	4c		35	82	203-205
9	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - CHO	4d		65	78	211-214
10	4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ - CHO	4e		55	71	251-252
11	3-CH ₃ -C ₆ H ₄ - CHO	4f		90	77	229-230
12	Furfural (FF)	4g		40	82	207-208

Pour étudier l'influence de la position et la nature du substituant de l'aldéhyde aromatique sur le rendement de la réaction, certains groupes donneurs d'électrons ont été choisis (voir les entrées 7-11). Les dérivés de la 3,4-dihydropyrimidinone 4a-e ont été obtenus avec de bons rendements allant de 71% à 83%. Ces résultats montrent que les groupements que nous avons choisis semblent ne pas avoir d'effet significatif sur le rendement de la réaction.

I.3.2.4. Effet de la décomposition thermique de Mg / Al-HDL (3:1)

La décomposition de Mg / Al-HDL (3:1) a été effectuée à 600 °C et l'oxyde métallique mixte résultant a été utilisé comme catalyseur dans la réaction de condensation du benzaldéhyde, de l'acétoacétate d'éthyle et de l'urée (**Tableau 3.5**).

Comme mentionné précédemment, la décomposition thermique de Mg/Al-HDL (3:1) est un moyen de préparer des oxydes métalliques mixtes, qui présentent une forte basicité et, par conséquent, l'activité catalytique peut être améliorée. En fait, une très légère augmentation du rendement a été observée.

Tableau 3.4 : Synthèse de la 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (4a) catalysée par Mg/AL-HDL (3: 1) calciné à 600 °C.

Entrée	Aldéhyde	DHPMs	Temps (min)	Rdt (%)	T _F (°C)
13	C ₆ H ₅ -CHO	4a	35	92	202-204

I.3.3. Réutilisation du catalyseur

Pour évaluer la réutilisabilité du catalyseur Mg/Al-HDL (3:1), nous avons étudié la réaction entre le benzaldéhyde, l'acétoacétate d'éthyle et l'urée. Le catalyseur a été récupéré par filtration du mélange réactionnel après dilution avec du CH₂Cl₂ et lavé avec de l'éthanol. Et puis, il a été séché et pesé. Les expériences de recyclage ont révélé que le catalyseur préparé pouvait être utilisé avec succès pendant trois cycles successifs sans perte significative de son activité catalytique (**Tableau 3.5**).

Tableau 3.5: Réutilisation du catalyseur Mg/Al-HDL (3:1).

Cycle	Temps (min)	Rdt (%)	T _F (°C)
1	40	88	202-204
2	44	80	
3	50	78	

I.3.4. Mécanisme réactionnel

Le catalyseur favorise le caractère électrophile du benzaldéhyde, une attaque nucléophile par l'urée sur le carbonyle de l'aldéhyde donne la formation de l'intermédiaire I.

L'acétoacétate d'éthyle s'additionne à ce dernier et le composé attendu est obtenu après d'une attaque nucléophile suivie par une seconde condensation conduit à la formation du produit final.

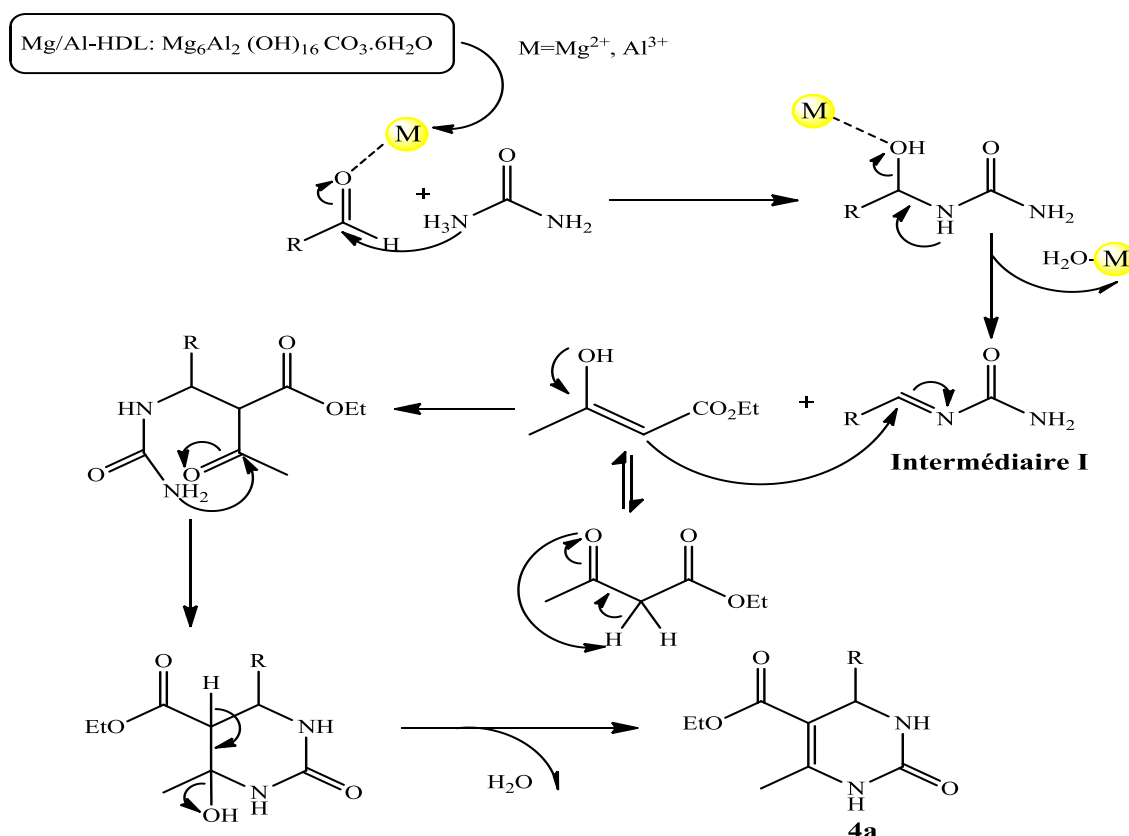


Schéma 3.17 : Mécanisme proposé de la réaction

I.3.5. Analyses spectroscopiques des produits synthétisés

Les données spectrales des composés que nous avons synthétisés sont données ci-dessous.

Ethyl 6-methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate (4a):

RMN ^1H (300 MHz, DMSO): δ (ppm): 1.07 (t, 3H, CH_3); 2.27 (s, 3H, CH_3), 3.98 (m, 2H, CH_2), 5.51(s, 1H, CH), 7.18 -7.33 (m, 5H, Ar), 9.64(s, 1H, NH), 10.31(s, 1H, NH)

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO): δ (ppm): 14.4, 17.61, 54.5, 60.1, 101.2, 126.8 , 128.2, 137.4, 129 , 143.9, 145.4, 165.6 , 174.5 , 182.5

Ethyl 4-(4-chlorophenyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate (4b):

RMN ^1H (300 MHz, DMSO): δ (ppm): 1.16 (t, 3H, CH_3); 2.33 (s, 3H, CH_3), 4.08(m, 2H, CH_2), 5.37(s, 1H, CH); 6.03(s, 1H, CH), 7.25 -7.65(m, 4H, Ar), 8.10(s, 1H, NH), 9.98(s, 1H, NH).

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO): δ (ppm): 14.1, 18.6, 55.0, 60.3, 101.6, 125.6, 128.1, 129.5, 130.1, 141.7, 142.1, 145.9, 145.9, 165.2

Ethyl 4-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate (4c):

RMN ^1H (300 MHz, DMSO): δ (ppm): 1.08 (t, 3H, CH_3); 2.21 (s, 3H, CH_3), 3.69(s, 3H, CH_3), 3.95(m, 2H, CH_2); 5.06(s, 1H, CH), 6.83 -7.12(m, 4H, Ar), 7.64(s, 1H, NH), 9.12(m, 2H, CH_2)

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO): δ (ppm): 14.51, 18.21, 53.77, 55.52, 59.63, 100.03, 114.16, 127.86, 137.4, 148.4, 148.4, 152.6, 158.8, 165.8

Ethyl 4-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate (4g) :

RMN ^1H (300 MHz, DMSO): δ (ppm): 1.10 (t, 3H, CH_3); 2.20 (s, 3H, CH_3), 3.99(m, 2H, CH_2), 5.19(s, 1H, CH), 6.06 -7.52 (m, 3H, Ar), 7.79(s, 1H, NH), 9.31(s, 1H, NH)

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO) : δ (ppm): 14.6, 18.2, 48.4, 59.7, 97.3, 105.8, 110.8, 142.7, 149.8, 153.0, 156.3, 160.3, 165.5

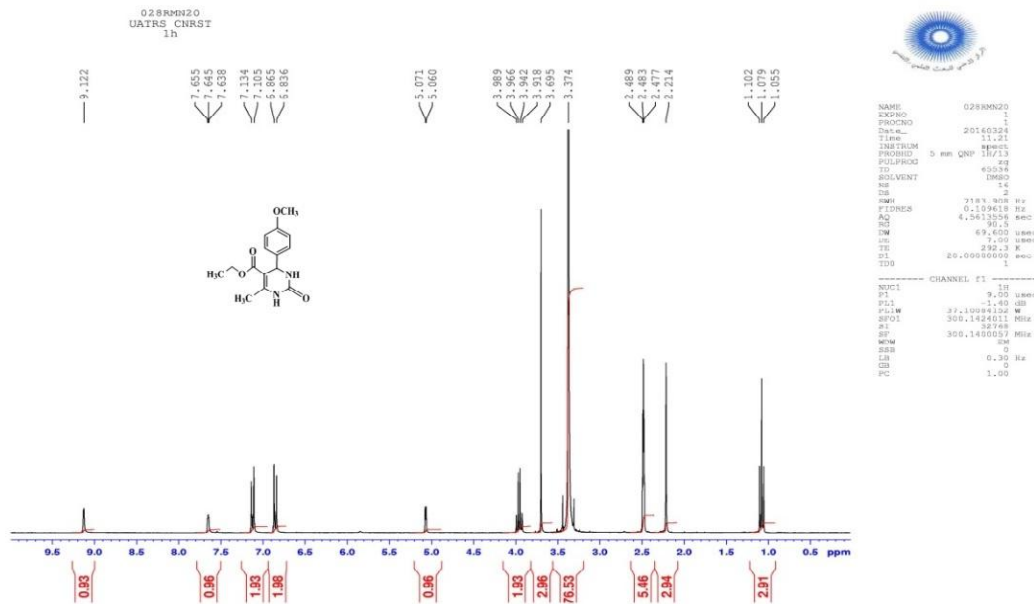
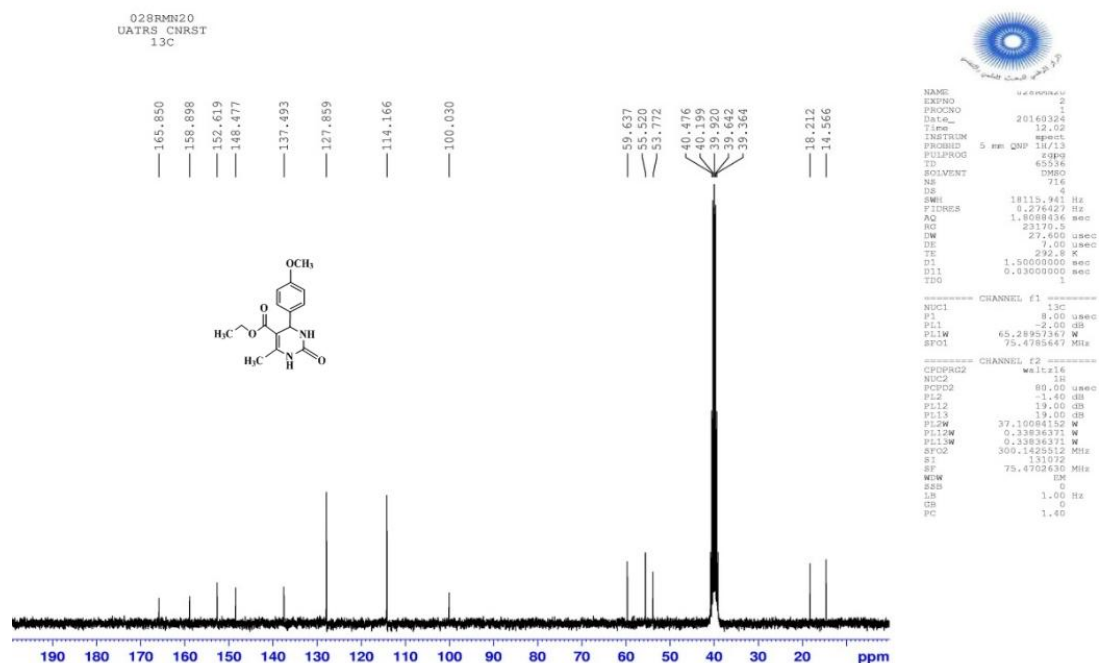


Figure 60: Spectre RMN ^1H du produit 4c

Figure 61: Spectre RMN ^{13}C du produit 4c

Conclusion

Au cours de ce travail nous avons synthétisé une série de dihydropyrimidinones (DHPMs) via la réaction de Biginelli et les résultats obtenus sont très encourageants.

L'ensemble des réactions que nous avons effectuées nous ont permis de mettre en évidence un certain nombre de points :

En général, la majorité des réactions (Tableaux 3.1 ,3.2 et 3.3) sont relativement propres et les produits ont été isolés avec des bons rendements.

Il est d'autant plus important de noter que quel que soit le substituant sur le cycle aromatique de l'aldéhyde, les DHPMs sont obtenues avec des rendements généralement comparables.

Enfin, dans cette étude, nous avons également essayé d'améliorer l'activité du catalyseur Mg/Al-HDL en le faisant subir un traitement thermique. Et afin de bien confirmer les résultats obtenus, nous avons réalisés des analyses RMN pour identifier les molécules synthétisées.

II. Synthèse des dérivés pyrazoliques

Introduction

Le développement des nouvelles stratégies synthétiques pour faciliter la préparation efficace et écologique des composés hétérocycliques est un enjeu primordial de la recherche en chimie organique et plus particulièrement en chimie hétérocycliques. Les pyrazoles ont attiré une grande attention dans la chimie hétérocyclique et médicinale, en raison de leur utilité comme intermédiaires synthétiques pour la préparation de divers molécules bioactifs, de complexes de coordination, ainsi que pour la conception de matériaux fonctionnels. Par conséquent, la synthèse de pyrazoles fonctionnalisés est un axe de recherche important pour les chimistes organiques synthétiques [24,25]. De même, les pyrazoles condensés [26], ont été largement étudiés en raison de leurs applications biologiques. Par conséquent, la préparation de ces hétérocycles condensés et de leurs dérivés fonctionnalisés est d'un intérêt particulier pour découvrir de nouveaux dérivés et explorer de nouvelles applications. Plusieurs méthodes de synthèse des pyrazoles et de leurs systèmes fusionnés ont été décrites dans la littérature au cours des dernières années, qui impliquent principalement des réactions classiques de cyclocondensation, dont certaines sont présentées dans ce chapitre.

Pyrazole-Définition

Le pyrazole, est tout composé organique qui contient un motif hétérocyclique à cinq chaînons avec deux atomes d'azote adjacents est un support hétérocyclique, souvent rencontré dans de nombreuses molécules bioactives. Ce sont des substances importantes qui ont attiré l'attention de l'industrie agrochimique, pharmaceutique et chimique. Comme les pyrazoles substitués, les pyrazoles condensés constituent une classe importante de *N*-hétérocycles en raison du large éventail d'applications qui existent dans un grand nombre de leurs dérivés (**Figure 62**).

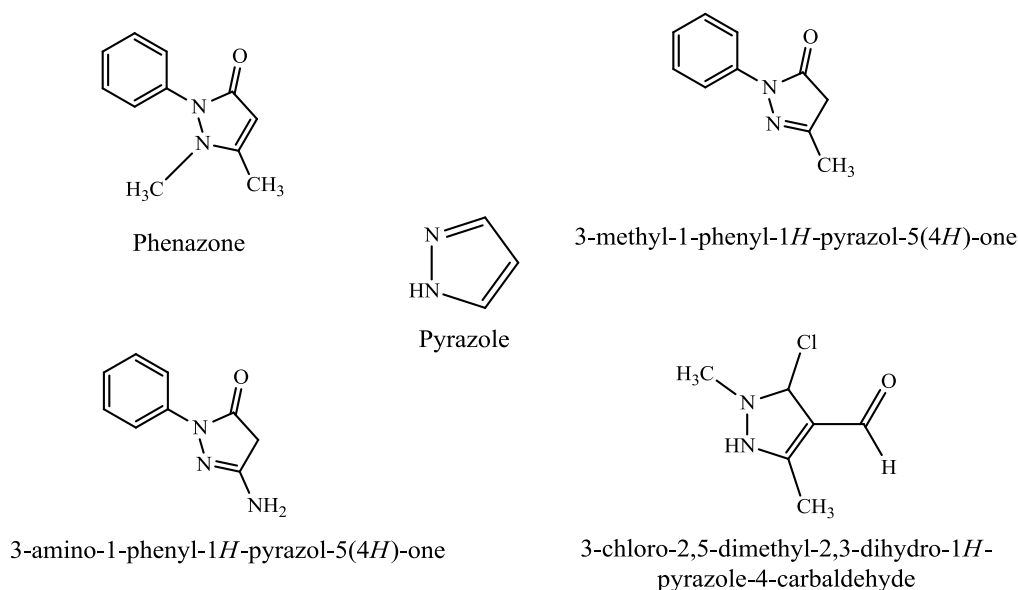


Figure 62: Le motif pyrazole et quelques dérivés

Le noyau pyrazolique est le constituant clé présent dans une gamme de composés bioactifs, y compris les produits naturels et synthétiques. Le pyrazole présente une unité structurale appartenant à la famille des hétérocycles à cinq chaînons, avec un atome d'azote comme hétéroatome.

En fait, les dérivés du pyrazole sont étudiés depuis longtemps comme une classe importante de composés hétérocycliques et continuent d'attirer une attention considérable.

Par conséquent, ces derniers sont des cibles populaires pour les chimistes synthétiques. Les méthodes classiques de synthèse des pyrazoles impliquent des approches basées soit sur la condensation d'hydrazines avec des composés 1,3-dicarbonylés [27, 28] et leurs équivalents diélectrophiles 1,3 dont α,β -aldéhydes et cétones insaturés [29] ou sur la charge cyclique intermoléculaire 1,3-dipolaire des diazoalcanes et nitrilimines avec les alcène et alcynes [30]. Un procédé simple et efficace pour la préparation de dérivés du pyrazole est l'addition nucléophile d'hydrazines au 4-acyl-5-4-acyl-5-phényl-2,3-furandiones F dans divers solvants ou sans solvant [31,32]. De plus, les composés spiro et Bis-pyrazole présentent des activités biologiques très prometteuses comme les agents anticancéreux et antimicrobiens [33]. Les pyrazoles et leurs dérivés peuvent être préparés par les réactions multicomposants.

II.1. Revue de la littérature

II.1.1. Synthèse de composés pyrazoliques par différents catalyseurs

Synthèse de composés bispyrazole catalysé par SBA-Pr-SO₃H

G.M. Ziarani et *al.* [34], ont synthétisés des dérivés du bispyrazole par réaction du pyrazole et des aldéhydes en présence de SBA-Pr-SO₃H avec des rendements élevés des bispyrazoles synthétisés (85–97%) dans des temps de réaction courts (**Schéma 3.18**). De plus, la simplicité de la procédure et du traitement, ainsi que les conditions de réaction écologiques ont été les avantages de cette méthodologie.

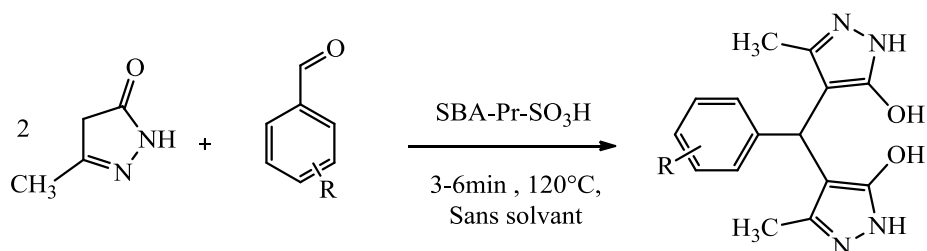


Schéma 3.18 : Synthèse de composés bispyrazole catalysée par SBA-Pr-SO₃H

Le solide SBA-15 (Santa Barbara Amorphous modifié) avec propyl sulfonique (SBA-Pr-SO₃H) est un composé mésoporeux solide à caractère acide qui a été préparé par traitement avec du 3-mercaptopropyltriméthoxysilane avec les groupes silanol libres à la surface du SBA-15 brut pour obtenir du SBA-15 incluant les groupes propylthiol (SBA-Pr-SH) après oxydation du groupe thiol par H₂O₂ [35,36].

II.1.2. Synthèse des Bis-pyrazoles à partir de 3-méthyl-1-phenyl-5-pyrazolone

Des travaux antérieurs de recherche réalisés par l'équipe de Khalil Eskandari et leurs collaborateurs [26], ont fait état d'une synthèse efficace et directe de 3-méthyl-1-phenyl-5-pyrazolone (1) par réaction de benzaldéhyde (2) correspondant par reflux d'éthanol /eau en présence ZnO (**Shéma 3.19**).

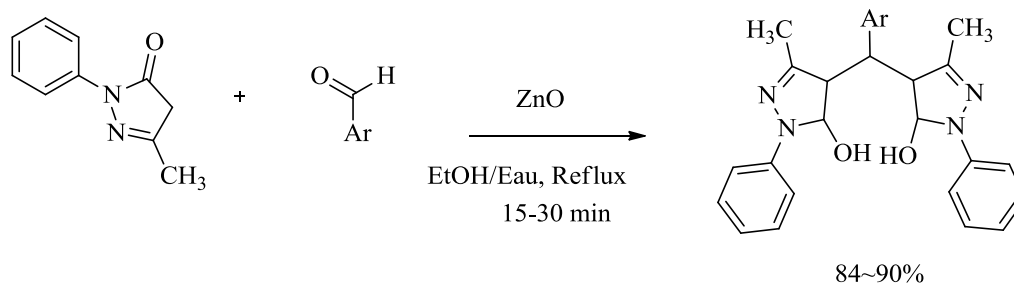


Schéma 3.19 : Synthèse de Bis-pyrazole catalysée par oxyde de zinc (ZnO)

Cette étude démontre l'efficacité du ZnO comme catalyseur hétérogène pour la réaction de condensation entre l'aldéhyde aromatique et le 3-méthyl-1-phényl-5-pyrazolone avec deux équivalents de ce dernier. Les principaux avantages de cette méthode se manifestent dans ses excellents rendements, ses temps de réaction courts, son procédé expérimental simple et sa faible charge en catalyseur, ainsi que la recyclabilité du ZnO, qui rendent cette méthode plus attrayante et conforme à la chimie durable.

Plus récemment, des travaux réalisés par l'équipe de recherche Mosadegh Keshavarz et *al.* [37], ont développé la condensation de 3-méthyl-1-phényl-5-pyrazolone (4) avec des dérivés benzaldéhydes (5) avec de bons rendements en présence d'un catalyseur hétérogène superparamagnétique oxyde de graphène /Fe₃O₄/L-proline (**Shéma 3.20**)

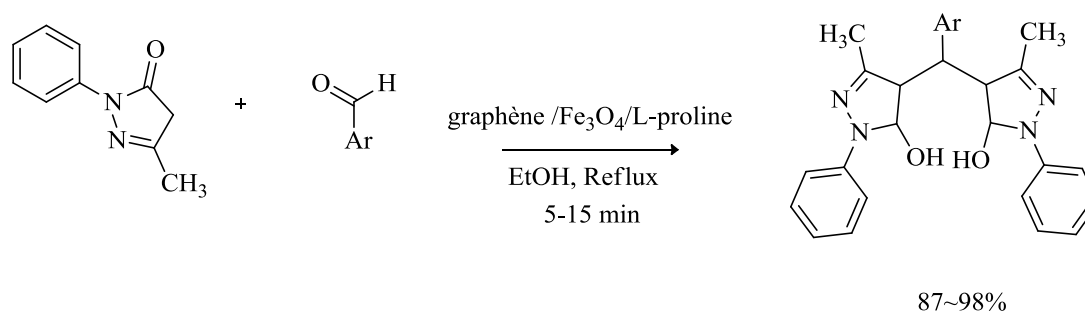


Schéma 3.20 : Synthèse de Bis-pyrazole catalysée par oxyde de graphène /Fe₃O₄/L-proline

Dans cette approche le système catalytique est très robuste. D'autre part, elle permet au catalyseur organique L-proline d'être flexible, mobile et libre sur la surface du support GO/Fe₃O₄. De plus, cette méthode améliore la stabilité thermique de l'organocatalyseur L-proline. Les résultats ont montré que l'immobilisation de la L-proline sur le nanocomposite

GO/Fe₃O₄ a une meilleure activité catalytique que la L-proline vierge à la les mêmes rapports de poids. Oxyde de graphène/Fe₃O₄/L-proline peut être réutilisé au moins six fois pour la synthèse pseudo-tri-composant d'un seul pot à trois composants de dérivés de 4,40-(arylméthylène)bis(1H-pyrazol-5-ol).

Synthèse de composés bispyrazole catalysé par KAl(SO₄)₂.12H₂O (Alun)

M. A. Zolfigol et *al.* [38], ont été développée une stratégie simple et respectueuse de l'environnement pour une chimie durable et verte. Cette équipe a utilisé l'Alun KAl(SO₄)₂.12H₂O comme catalyseur non toxique, réutilisable et peu coûteux pour synthétiser des dérivés bispyrazole par la réaction de 3-méthyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5(4H)-one avec des composés carbonyles dans des conditions conformément à l'approche de la chimie durable (sans solvant à 60°C) (**Schéma 3.21**).

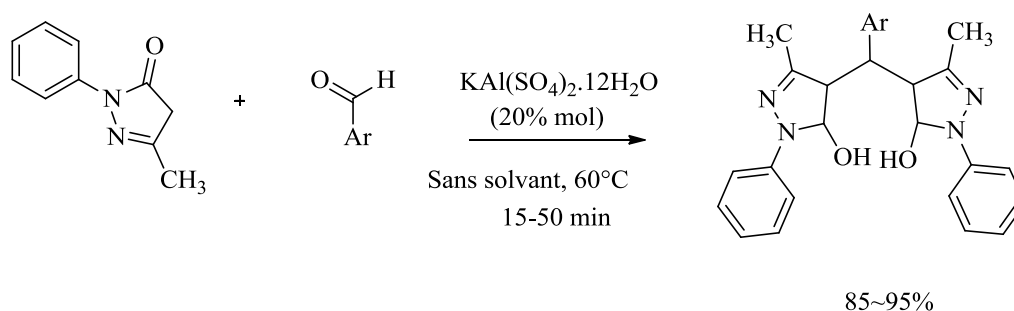


Schéma 3.21 : Synthèse de Bis-pyrazole catalysée par l'Alun (KAl(SO₄)₂.12H₂O)

Cette procédure est simple, économique, propre et rapide. Les produits de la réaction ont été synthétisés avec des rendements élevés (85~95 %) dans un temps réactionnel acceptable (15 ~50min).

II.1.3. Synthèse des spiropyrazoles à partir de 3- amino-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one

Des travaux antérieurs de recherche réalisés dans notre laboratoire [39] ont permis la préparation d'une série d'hétérocycles de type spiropyrazole à partir de 3- amino-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one et le benzaldehyde en présence d'une base telle que la pyridine ou triéthylamine et l'éthanol comme solvant sous reflux, cette méthode donne une nouvelle molécule hétérocyclique (**Shéma 3.22**)

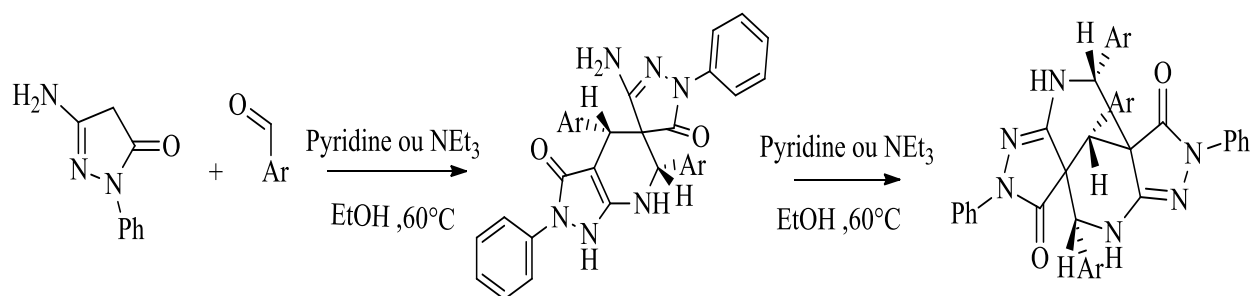


Schéma 3.22 : Synthèse de Spiro pyrazole catalysée par pyridine ou triéthylamine

Cette nouvelle approche de synthèse de nouveaux composés spiro inattendus contenant des fragments pyrazole ont été facilement obtenus par réaction de 3-amino-1-phénylpyrazolin-5-one 1 avec du benzaldéhyde en présence d'une base avec des rendements moyennement acceptable du produit (45 % avec la pyridine et 35 % avec la triméthylamine).

Récemment, un groupe de chercheurs a synthétisé des composés spiro, il utilise un nouveau liquide ionique à base de nanoparticules magnétiques Fe_3O_4 -GuHS (guanidinium hydrogène sulfate) comme catalyseur efficace pour la synthèse de nouveaux dérivés spiro par réaction de 3-amino-1-phényl-2-pyrazolin-5-one avec des aldéhydes aromatiques substitués avec des bons rendements dans des conditions expérimentales légères. Le catalyseur magnétique peut être séparé du mélange réactionnel à l'aide d'un aimant externe (**Schéma 3.23**) [40].

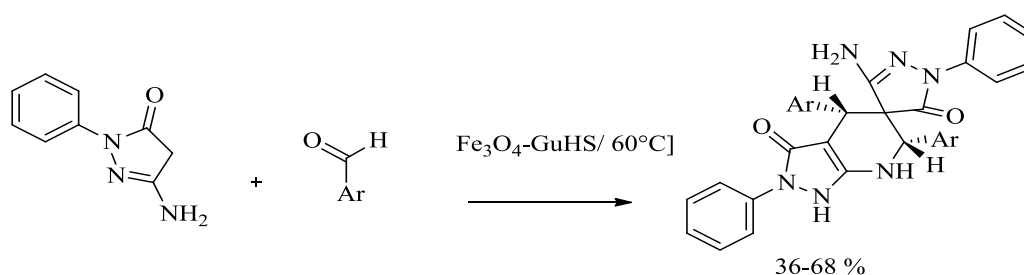


Schéma 3.23 : Synthèse d'un composé Spiro pyrazole catalysée par Fe_3O_4 -GuHS

Cette méthode de synthèse des dérivés tétrahydrospiro [pyrazole-4,5'-pyrazolo [3,4-b] pyridine présente plusieurs avantages tels que, la facilité de séparation et de purification du produit, le faible coût, la facilité de synthèse et la stabilité thermique du catalyseur. De plus, le nanocatalyseur supporté peut être réutilisé sans perte significative de son activité après au moins huit fois.

M. Reza Khodabakhshi et *al.* [41], ont développé un procédé simple pour la synthèse de dipyrazolo [1,5] diazocine-3,8-diones a été mis au point par réaction en une seule fois de 3-aminopyrazolone avec des benzaldéhydes substitués en présence d'acide p-toluènesulfonique catalytique (PTSA) (**Schéma 3.24**).

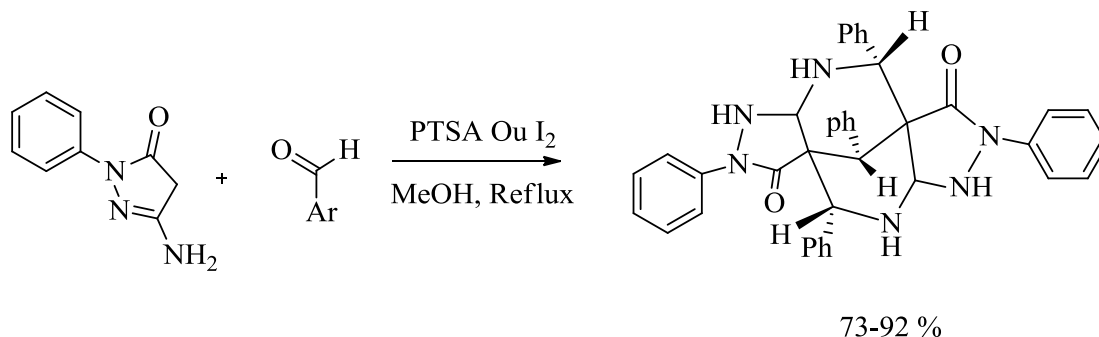


Schéma 3.24 : Synthèse d'un composé Spiro pyrazole catalysée par PTSA ou I₂

II.2. Synthèse de composés pyrazoliques catalysé par Mg/Al-HDL

Le développement de nouvelles stratégies de synthèse pour faciliter la préparation efficace et écologique des composés organiques est un enjeu clé de la recherche en chimie hétérocyclique. Dernièrement, de nombreuses approches ont été adoptées pour atteindre cet objectif. De plus, les progrès de la science et de la technologie ont grandement contribué à la mise à niveau et à l'amélioration de plusieurs types de matériaux utilisés comme nanocatalyseurs dans la préparation des composés hétérocycliques. L'un de ces types est le le Mg/Al-HDL qui a suscité un énorme intérêt dans le domaine de la science des matériaux en raison de ses propriétés favorables.

II.2.1. Condensation de 3-amino-1-phénylpyrazolin-5-one avec des benzaldéhydes substitués

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés au sein de notre laboratoire, dans un première temps à la synthèse des dérivés pyrazoliques susceptibles d'optimiser les conditions réactionnels, mettant en jeu la condensation de 3-amino-1-phénylpyrazolin-5-one **6.1** avec des benzaldéhydes substitués **6.2** en utilisant un catalyseur hétérogène solide à caractère basique (Mg/Al-HDL) dans des conditions convenable (**Schéma 3.25**). Ce procédé nous donne une nouvelle molécule pyrazolique inattendue **3.7** avec des bons rendements [42].

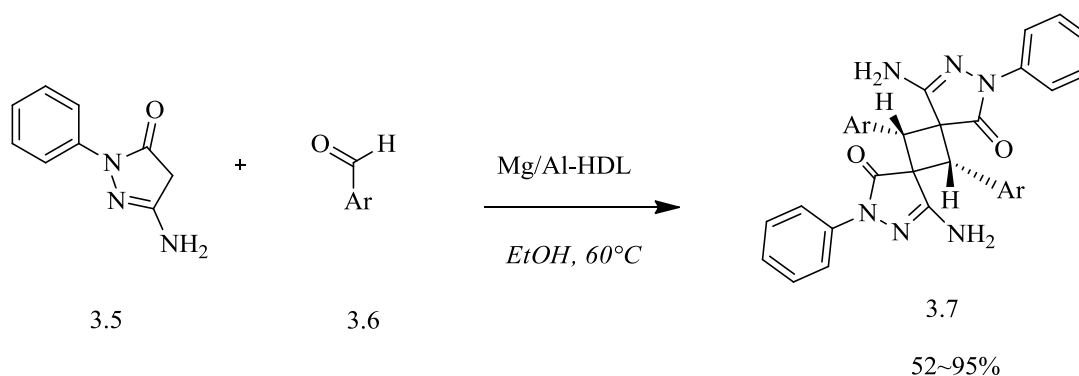


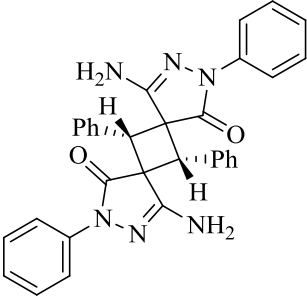
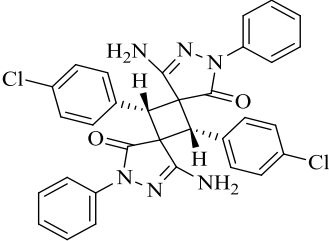
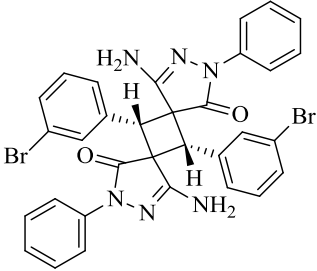
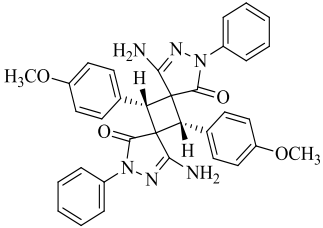
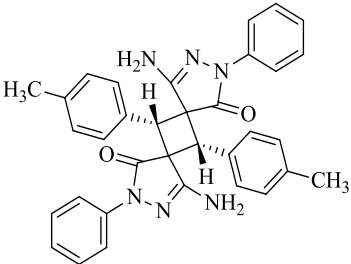
Schéma 3.25 : Condensation de 3-amino-1-phénylpyrazolin-5-one avec des benzaldéhydes substitués catalysée par Mg /Al-HDL

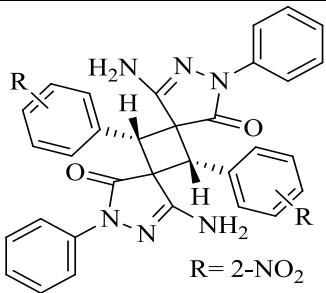
II.2.1.1. Mode opératoire

Dans un bain de sable, nous avons mélangé le 3-Amino-1-phényl-2-pyrazolin-5-one (1,14 mmol), d'aldéhyde aromatique (2,5 mmol) et de Mg/Al-HDL (0,03 g) ; 1% molaire avec 3 ml d'EtOH a été chauffé à 60°C et refluxé pendant la nuit. La progression de ces réactions a été surveillée par TLC (hexane/acétate d'éthyle), qui a été utilisé comme éluant après la fin de la réaction. Le catalyseur a été séparé par filtration après addition de 10 ml de DCM.

Nous avons optimisé les conditions opératoires, en utilisant les dérivés benzaldéhyde et le 3-amino-1-phénylpyrazolin-5-one, afin de préparer une série des composés spiro-pyrazolique. Par conséquent, l'étude de cette synthèse nous a permis d'obtenir de bons résultats, au niveau du temps de la réaction et du rendement. Les résultats de ces méthodes utilisées sont présentés dans le **tableau 3.6**.

Tableau 3.6 : Synthèse des dérivés spiropyrazoliques en utilisant le Mg/Al-HDL dans l'éthanol.

Entrée	Aldehyde	Produit	Structure du produit	Rdts (%)	T.F (°C)
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$	3.7a		95	216-219
2	$4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$	3.7b		77	241-244
3	$3\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$	3.7c		71	262-264
4	$4\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$	3.7d		68	245-248
5	$4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$	3.7e		88	268- 270

6	2-NO ₂ - C ₆ H ₄ - CHO	3.7f	 R = 2-NO ₂	76	287-290
---	--	------	---	----	---------

II.2.1.2. Etudes spectrale

Les données de caractérisation spectroscopique des composés synthétisés sont données ci-dessous.

II.2.1.2.1. Caractérisation par RMN

Composé 3d: **RMN ¹H** (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 7.88 (m, 4H, Arom), 7.38-7.10 (m, 10H, Arom), 7.04 (m, 4H, Arom), 6.82 (m, 4H, NH₂), 3.86 (d, C-H, Cyclobutane), 3.60 (m, 6H, CH₃);

RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 161.2, 168.9, 157.9, 139.6, 131.7, 129.8, 129.2, 128.4, 128.01, 114.4, 59.8, 55.6 et 43.3 ;

II.2.1.2.2. Caractérisation par spectroscopie de masse à haute résolution (HRMS)

Les spectres HRMS des composés 3a, 3b et 3d montrent les ions [M+H]⁺ attendus à respectivement m/z 525,20, 595,14 et 585,23.

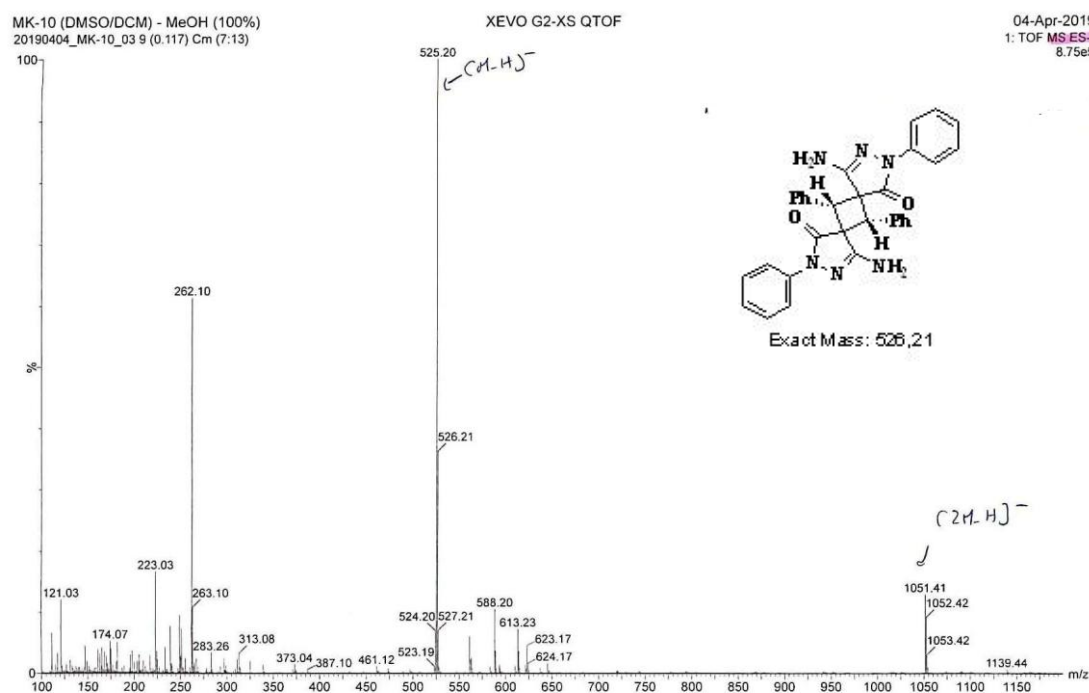


Figure 63: Spectre de masse de composé 3.7a

II.2.1.2.3. Caractérisation par IR

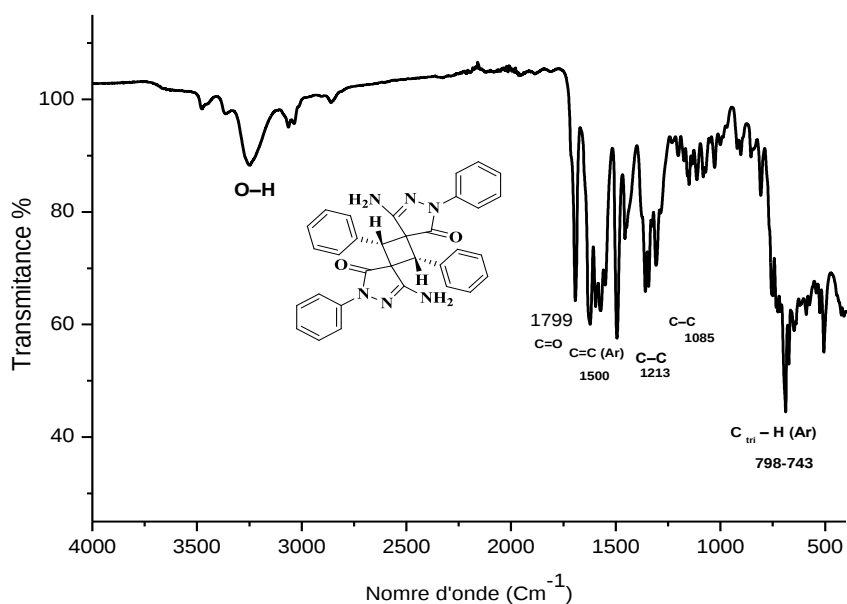


Figure 64 : Spectres IR de composé 3.7a.

La **figure 64** montre la présence des bandes caractéristiques des fonctions principales de composé pyrazolique synthétisé.

II.3. Condensation de 1,3-dicéto-*N*-phénylpyrazole avec des aldéhydes aromatiques

II.3.1. Mode opératoire

En raison de l'importance des produits Knoevenagel, de nombreuses méthodes de synthèse ont été développées. En outre, de nombreux travaux visant à améliorer les rendements et les conditions de réaction ont été activement poursuivis.

Dans le cadre de la condensation de Knoevenagel, qui consiste à faire réagir le 1,3-diketo-*N*-phénylpyrazole avec une série d'aldéhydes. Plusieurs tentatives ont été réalisées en changeant les conditions de la réaction, des bons résultats ont été remarqués dans le cas d'utilisation de THF comme solvant à reflux, pour produire un nouveau composé bis-pyrazole (**Schéma 3.26**)

Après plusieurs tentatives non réussies avec différents solvants et différents catalyseurs (**Tableau 3.7**), la condensation de dicéto-*N*-phénylpyrazole avec le benzaldéhyde, en présence de Mg/Al-HDL dans l'EtOH anhydre, conduit, après purification par chromatographie sur gel de silice, à un nouveau composé, avec un rendement de 32% en plus des produits de départ (**Schéma 3.26**).

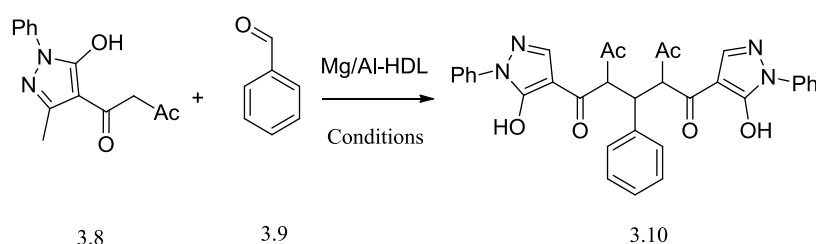


Schéma 3.26: Condensation de dicéto-*N*-phénylpyrazole avec le benzaldéhyde, en présence de Mg/Al-HDL

Tableau 3.7 : Optimisation de la réaction de condensation de dicéto-*N*-phénylpyrazole (1éq) avec le benzaldéhyde (1éq) catalysée par différents catalyseurs.

Entrées	Catalyseurs.	Solvants	Conditions		
			TA (h)/ Rdt(%)	Reflux (h)/Rdt(%)	Micro-ondes (min)/Rdt(%)
1	Et ₃ N (20mol%)	EtOH	48(-)	24(-)	15min(-)
2	Et ₃ N (20mol%)	MeOH	48(-)	24(-)	15min(-)
3	Et ₃ N (20mol%)	THF	48(-)	24(-)	15min(-)
4	Bi(NO ₃) ₃ (20mol%)	EtOH	48(-)	24(-)	15 min
5	Bi(NO ₃) ₃ (20mol%)	MeOH	48(-)	24(-)	15 min
6	Mg /Al-HDL (30mol%)	THF	48(33)	16(41)	15min(38)
7	Mg /Al-HDL (30mol%)	MeOH	48(traces)	18(14)	15min (traces)
8	Mg /Al-HDL (30mol%)	EtOH	48(traces)	18 (32)	15min (traces)

Au vu du résultat obtenu, nous nous sommes intéressés à réaliser plusieurs essais afin d'optimiser les conditions réactionnels et d'améliorer le rendement obtenu.

II.3.2. Optimisation des conditions réactionnelles

Tout d'abord nous avons opté pour utiliser le catalyseur Mg /Al-HDL comme élément nécessaire et nous avons varié le solvant, la température (reflux, température ambiante, micro-onde) et le nombre des équivalents de notre produit de départ.

II.3.2.1. Choix de solvant

L'essai précédent avec Mg/Al-HDL, nous a donné un faible rendement dans l'éthanol, alors nous avons testé la réaction dans le THF, le MeOH, un mélange EtOH/H₂O (1:1), le DMF et le MeCN. Toutefois, lorsque la réaction est menée dans le THF pendant 16 heures, le

composé désiré est isolé avec 41% de rendement (Tableau 3.8, entrée 4) avec disparition totale de dicéto-*N*-phénylpyrazole 3.8 du milieu réactionnel.

Ce résultat nous a amené à jouer sur le facteur du nombre des équivalents surtout de dicéto-*N*-phénylpyrazole 3.8. Les différents essais avec les autres solvants que nous avons utilisés sont résumés dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Différents solvants utilisés dans la condensation de dicéto-*N*-phénylpyrazole (1éq) avec le benzaldéhyde (1éq) catalysée par Mg/Al-HDL.

Entrée	Solvant	Temps (h)	Condition	Rdt(%)
1	EtOH	24	reflux	32
2	CH ₃ CN	24	reflux	24
3	THF	16	reflux	41
4	DMF	24	reflux	12
5	MeOH	24	reflux	27

II.3.2.2. Nombre des équivalents de dicéto-*N*-phénylpyrazole

Dans un premier temps, nous avons fait réagir le benzaldéhyde avec un équivalent de dicéto-*N*-phénylpyrazole dans le THF, le produit résultant est isolé avec un rendement global faible (41%), avec disparition totale de dicéto-*N*-phénylpyrazole. Ce résultat nous a amené à penser qu'une molécule du benzaldéhyde réagit avec deux molécules de dicéto-*N*-phénylpyrazole (Condition A; **Schéma 3.27**).

Donc, nous avons réalisé la condensation en utilisant (1éq) du benzaldéhyde et (2éq) de dicéto-*N*-phénylpyrazole en présence de Mg /Al-HDL dans le THF, cette fois nous avons obtenu le produit souhaité avec un rendement de 81% (Condition B; **Schéma 9.10**).

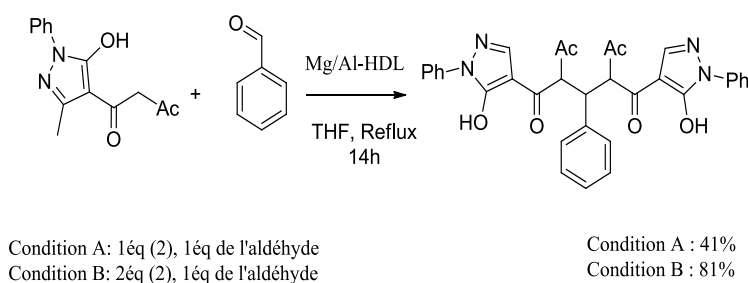


Schéma 3.27 : Condensation de dicéto-*N*-phénylpyrazole avec le benzaldéhyde catalysée par Mg/Al-HDL dans le THF

II.3.3. Autres méthodes

Encouragés par ces résultats, nous avons alors étudié la possibilité d'essayer d'autres nouvelles méthodes ainsi que le chauffage à reflux dans le THF comme solvant.

II.3.3.1. Irradiations micro-ondes

Il nous a paru intéressant d'étudier cette séquence sous irradiation micro-ondes, pour ce faire, il a fallu tout d'abord varier le temps et la température de chauffage. Les essais que nous avons entrepris sont résumés dans le **tableau 13**. Après divers essais nous sommes arrivés à déterminer les conditions optimales pour accéder au produit souhaité avec un rendement maximal de (70%) (**Schéma 3.28**).

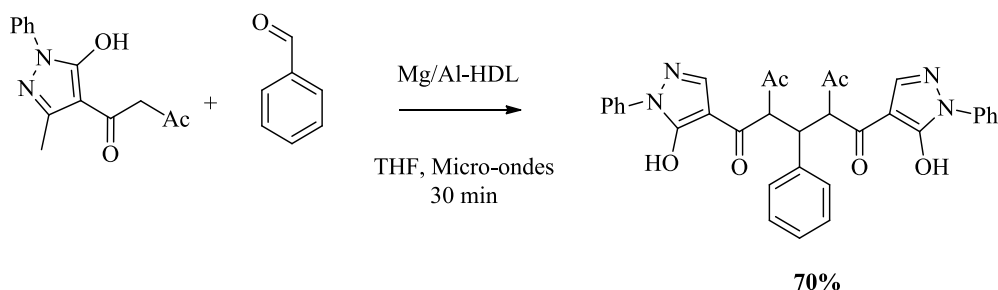


Schéma 3.28 : Condensation de dicéto-*N*-phénylpyrazole avec le benzaldéhyde sous micro-ondes, en présence de Mg/Al-HDL

Tableau 3.9 : Réaction de condensation de dicéto-*N*-phénylpyrazole (2éq) avec le benzaldéhyde (1éq) sous irradiations microondes.

Essais	T° (C)	Temps (min)	Rdt (%)
1	160	15	23
2	160	30	31
3	180	15	35
4	180	30	40
5	220	15	67
6	220	30	70

II.3.3.2. Agitation à température ambiante

Dans le but d'optimiser cette approche et de chercher de nouvelles méthodes simples, respectueuses de l'environnement et efficaces, deux équivalents de dicéto-*N*-phénylpyrazole sont mis en réaction, dans le THF à température ambiante, avec un équivalent de benzaldéhyde en présence d'une quantité catalytique de Mg/Al-HDL. Après un temps prolongé de la réaction, nous avons isolé que des traces du produit souhaité.

Au vu de ces résultats décevants, il s'est révélé nécessaire de faire la réaction de condensation de dicéto-*N*-phénylpyrazole avec une série des aldéhydes dans du THF à reflux.

II.3.4. Généralisation de la réaction

Afin de connaître les meilleures conditions de la réaction dans le THF catalysée par Mg/Al-HDL, nous avons tenté de généraliser cette séquence pour d'autres aldéhydes. La réaction de dicéto-*N*-phénylpyrazole (**Schéma 3.29**), avec divers aldéhydes, nous a permis d'accéder aux composés souhaités avec de bons rendements oscillant entre 45 et 85% (**Tableau 6.5**).

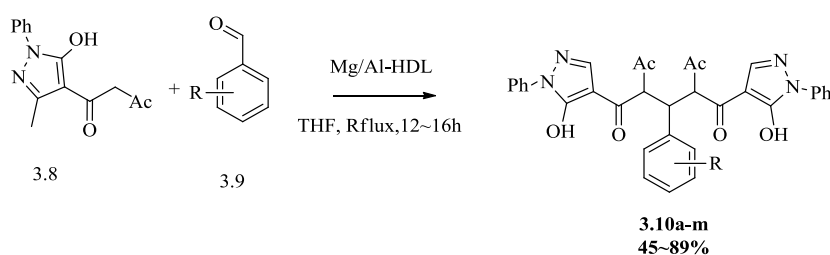


Schéma 3.29 : Condensation de dicéto-*N*-phénylpyrazole avec le benzaldéhyde catalysée par Mg/Al-HDL

II.3.5. Mécanisme réactionnel

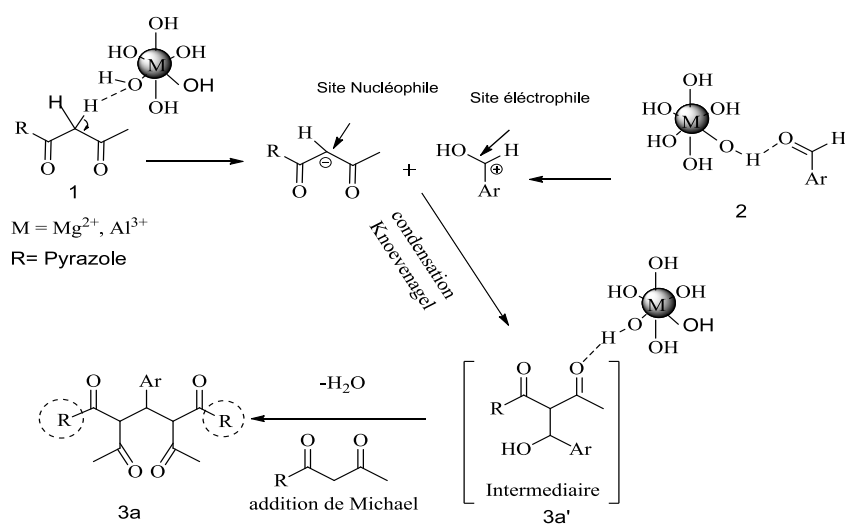
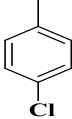
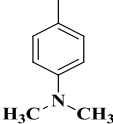
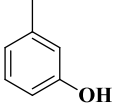
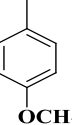
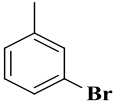
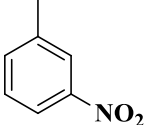
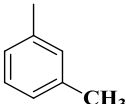
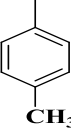
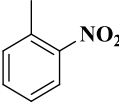
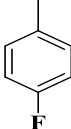
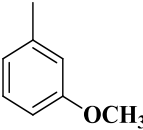
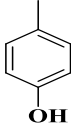


Schéma 3.30 : Mécanisme proposé de la réaction

Le mécanisme possible pour la synthèse d'un produit (3) est donné dans le **schéma 3.30**. Le catalyseur favorise l'énolisation et l'augmentation du caractère nucléophile du carbone méthylène du dicétone en établissant des liaisons hydrogène avec les groupes OH. En outre, il pourrait augmenter le caractère électrophile du carbonyle des aldéhydes aryliques. Il est suggéré que la réaction se déroule en deux étapes : la condensation de l'aldéhyde arylique (2) et du 1,3-dicéto-N-phénylpyrazole (1) via la réaction de Knoevenagel [43] conduit à la formation d'un intermédiaire (3a'). L'intermédiaire (3a') a une double liaison fortement polarisée, à laquelle le dicéto-N-phénylpyrazole (1) s'ajoute dans les mêmes conditions par addition de Michael [44] avec élimination de l'eau et l'intermédiaire résultant se transforme en produit (3).

Tableau 3.10. : Condensation de dicéto-N-phénylpyrazole 4.2 avec différents aldéhydes.

Entrées	Produits	R	Rdt (%)	P.F (°C)
1	3.10a		82	196°C
2	3.10b		76	212°C
3	3.10c		82	197°C
4	3.10d		71	200°C
5	3.10e		79	190°C
6	3.10f		72	211°C
7	3.10g		85	214°C
8	3.10h		84	194°C

9	3.10i		76	195°C
10	3.10j		85	209°C
11	3.10k		75	213° C
12	3.10l		76	198°C
13	3.10m		89	210° C

II.3.6. Etude spectrale

II.3.6.1. Caractérisation par RMN ^1H , ^{13}C

Les dérivés obtenus sont caractérisés par un axe de symétrie et la présence de trois carbones asymétriques.

Les deux protons des carbones asymétriques résonnent sous forme de doublet dédoublé (dd) à environ 3,50-4,50 ppm et le troisième carbone asymétrique est identifié par un triplet (t) vers 4 ppm.

Les autres protons aromatiques résonnent dans l'intervalle de 6,50-8,50 ppm, sous forme d'un multiplet (m).

Il est à noter également l'apparition du signal correspondant aux groupements hydroxyle du pyrazole, sous forme d'un singulet un peu large entre 13 et 15 ppm.

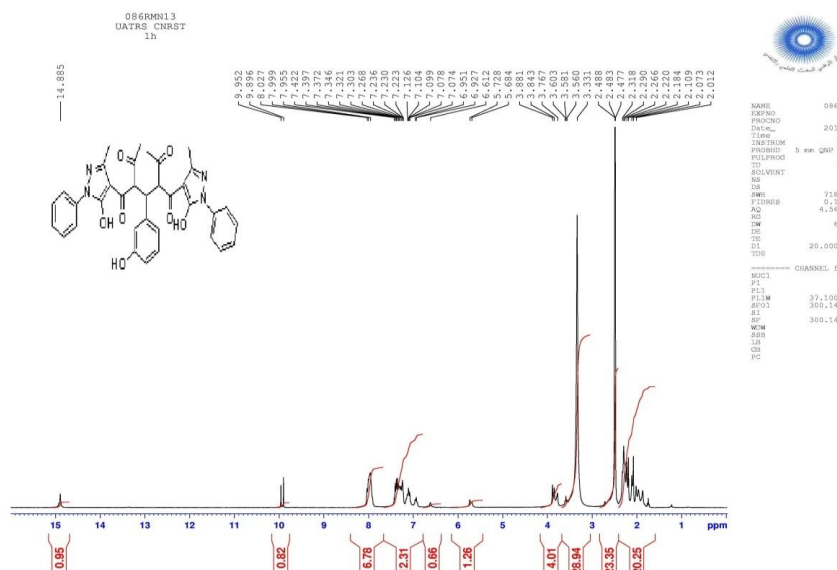


Figure 65: Spectre RMN ^1H pris dans DMSO du produit 3.10d

3,5-bis(5-hydroxy-3-méthyl-1-phényl-1H-pyrazole-4-carbonyl)-4-phénylheptane-2,6

dione, (3.10a) :RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 14,94 (s, 2H, OH); 7,62-7,19 (m, 15H, Ar); 3,89 (t, $J = 7,3$, 1H, CH); 3,76 (d, $J = 7,4$, 2H, CH); 2,21 (s, 6H, CH_3); 2,07 (s, 6H, CH_3).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 204,2 (2CO); 193,3 (2CO); 160,5 (2COH); 149,5 (2C_{pyr}) ; 148,1 (C_{Ar}); 139,5 (2C_{Ar}); 134,3 (C_{Ar}); 128,9 (4C_{Ar}); 128,5 (2C_{Ar}); 124,2 (2C_{Ar}); 121,8 (2C_{Ar}); 119,4 (4C_{Ar}), 103,7 (2C_{pyr}); 65,7 (2CH); 28,5 (2CH₃); 17,4 (CH), 14,6 (2CH₃).

4-(4-chlorophenyl)-3,5-bis(5-hydroxy-3-méthyl-1-phényl-1H-pyrazole-4-

carbonyl)heptane-2,6-dione, (3.10b): RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 14,88 (s, 2H, OH); 8,05-6,91 (m, 14H, Ar); 3,86 (t, $J = 7,3$, 1H, CH); 3,76 (d, $J = 7,4$, 2H, CH); 2,24 (s, 6H, CH_3); 2,11 (s, 6H, CH_3).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 204,2 (2CO); 193,3 (2CO); 160,5 (2COH); 149,5 (2C_{pyr}) ; 148,1 (C_{Ar}); 139,5 (2C_{Ar}); 134,3 (C_{Ar}); 128,9 (4C_{Ar}); 128,5 (2C_{Ar}); 124,2 (2C_{Ar}); 121,8 (2C_{Ar}); 119,4 (4C_{Ar}), 96,7 (2C_{pyr}); 55,7 (2CH); 30,5 (2CH₃); 22,4 (CH), 17,6 (2CH₃).

3,5-bis(5-hydroxy-3-méthyl-1-phényl-1H-pyrazole-4-carbonyl)-4-(3-

hydroxyphenyl)heptane-2,6-dione, (3.10d): RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 14,94 (s, 2H, OH); 10,23 (s, H, OH); 7,62-6,77 (m, 15H, Ar); 3,89 (t, $J = 7,3$, 1H, CH); 3,76 (d, $J = 7,4$, 2H, CH); 2,21 (s, 6H, CH_3); 2,07 (s, 6H, CH_3).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) : 204,1 (2CO); 193,2 (2CO); 161,0 (2COH); 149,3 (2C_{pyr}) ; 148,9 (C_{Ar}); 139,8 (2C_{Ar}); 135,0 (C_{Ar}); 129,1 (4C_{Ar}); 128,6 (2C_{Ar}); 124,1 (2C_{Ar}); 121,6 (2C_{Ar}); 119,3 (4C_{Ar}), 103,7 (C_{pyr}); 65,7 (2CH); 28,6 (2CH_3); 18,0 (CH), 14,8 (CH_3).

II.3.6.2. Caractérisation par IR

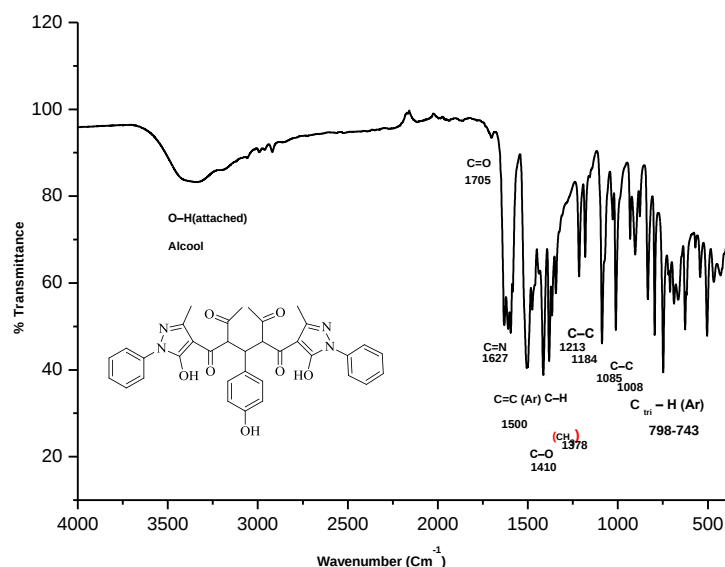


Figure 66: Spectre IR de composé 3.10m.

II.3.7. Études théoriques par la méthode DFT

Les études théoriques utilisant la méthode DFT se sont concentrées sur la réactivité entre les réactifs (Schéma 3.28)

Détails de calcul

Tous les calculs ont été effectués à l'aide du programme Gaussian 09 [45]. Les optimisations géométriques ont été effectuées avec B3LYP, [46,47] l'ensemble de base 6-31G(d). Des calculs de fréquence ont été effectués pour vérifier que les points fixes étaient des minima réels. Toutes les distributions de charge ont été calculées par analyse de la liaison naturelle orbitale (NBO) [48]. La visualisation de toutes les géométries optimisées a été réalisée dans Gaussview [49]. Les indices d'électrophilie (ω) et de nucléophilie (N) ont été mesurés au même niveau et sont donnés par les expressions simples suivantes : $\omega = \mu^2 / 2\eta$; $N = \text{EH} - \text{EH}$ (TCE) [50-53]. Le potentiel chimique électronique (μ) et la dureté chimique (η) sont calculés en utilisant les énergies de l'orbite moléculaire frontière HOMO et LUMO, EH et EL, par les

expressions suivantes : $\mu = (EH + EL)/2$ et $\eta = (EL - EH)$, respectivement. Le tétracyanoéthylène (TCE) pris comme référence pour calculer l'indice global de nucléophilie. L'indice de réactivité locale a été calculé à l'aide des fonctions de Fukui, électrophiles locales (f_k^+) et nucléophiles (f_k^-), qui sont obtenus à partir de l'analyse de la population naturelle des réactifs correspondants [54]. Ainsi, les indices d'électrophilie locale ω_k et de nucléophilie locale N_k peuvent être redéfinis comme suit : $k = x f_k^+$ et $N_k = N \times f_k^-$. Sur la base de ces indices, on peut facilement trouver les $\omega_{\max}$ et $N_{\max}$, qui sont associés aux centres les plus électrophiles et les plus nucléophiles d'une molécule [55, 56].

Le calcul de la DFT a été utilisé pour étudier les deux réactifs afin de mieux comprendre le mécanisme proposé. Les structures géométriques anionique 1 et cationique 2 optimisées par l'utilisation de la DFT au niveau B3LYP/6-31G (d) sont présentées sur la **figure 67**.

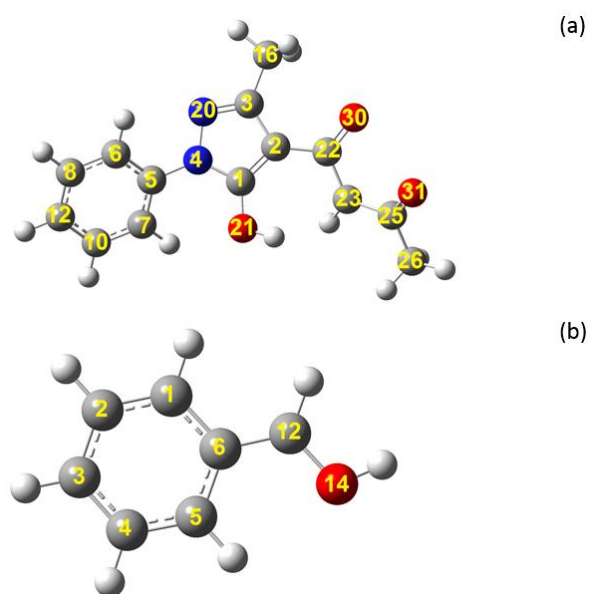


Figure 67 : Structures moléculaires optimisées d'anionique (a) et du cationique (b) obtenues par DFT/B3LYP/6-31G (d)

Récemment, Domingo et *al*, ont trouvé une bonne corrélation entre les indices de réactivité globale dans les réactions polaires et leurs énergies d'activation, ce qui montre que les indices globaux définis dans le contexte de la DFT conceptuelle (CDFT) permettent de comprendre la réactivité et la régiosélectivité des réactions polaires [46]. À cet égard, les échelles globales d'électrophilicité et de nucléophilie des réactifs sont calculées et les résultats sont présentés dans le **tableau 3.11**.

La valeur du potentiel chimique électronique anionique 1 ($\mu = 0,91$ eV) est considérablement plus élevée que celle de cationiques 2 ($\mu = -10,02$ eV), ce qui indique que le long de cette

réaction, le transfert global de densité d'électrons (GEDT) devrait avoir lieu d'anionique 1 au cationique 2. Le cationique 2 a un indice d'électrophilie ω de 13,45 eV, et un indice de nucléophilie N de -2,75 eV, étant classé comme un électrophile fort dans l'échelle d'électrophilie [56] et de nucléophilie [55]. D'autre part, l'anionique 1 est un nucléophile fort, $N = 8,83$ eV, et un électrophile marginal, $\omega = 0,17$ eV. Ces valeurs indiquent que le cationique 2 participe en tant qu'électrophile fort et l'anionique 1 en tant que nucléophile fort dans cette réaction de condensation à caractère polaire important.

Tableau 3.11. Échelles globales d'électrophilie et de nucléophilie des réactifs

	μ (eV)	η (eV)	ω (eV)	N (eV)
Anionique 1	0.91	2.41	0.17	8.83
Cationique 2	-10.02	3.71	13.54	-2.75

Au cours de la dernière décennie, les réactions polaires ont montré que la méthode régio-isomérique la plus favorable est celle qui implique la formation de liens entre le centre le plus électrophile et le centre le plus nucléophile des réactifs [57]. En conséquence, les valeurs des fonctions de Fukui électrophiles et nucléophiles, de l'électrophilie locale et de la nucléophilie locale aux niveaux d'anionique 1 et du cationique 2 sont calculées et résumées dans le tableau 3.12.

Tableau 3.12. Fonctions de Fukui électrophile et nucléophile, électrophilicité locale, ω_k , et nucléophilie, N_k , valeurs (en eV).

	Number of atom	f_k^+	f_k^-	ω_k	N_k
anionique 1	C22	-0.04	-0.02	-0.00	-0.16
	C23	0.00	0.53	0.00	4.65
	C25	0.02	-0.02	0.00	-0.14
cationique 2	C6	-0.11	-0.05	-1.52	0.13
	C12	0.62	0.05	8.42	-0.15
	O14	0.16	0.05	2.14	-0.15

L'analyse de la nucléophilie locale (N) de l'anionique 1 indique que l'atome C23 ont une forte nucléophilie ($NC_{23} = 4,65$ eV), et l'analyse de l'électrophilie locale k de cationique 2 indique que l'atome de carbone C12 est le centre le plus électrophile, $C_{12} = 8,42$ eV.

Par conséquent, la formation de liaison la plus favorable correspondra à la C23 (anionique 1) → C12 (cationique 2) (voir **tableau 3.12**, **figure 67**). Ces interactions conduisent à la formation de l'intermédiaire 3 via la réaction de Knoevenagel, ce qui est en accord complet avec la sélectivité observée expérimentalement.

Conclusion

Pour conclure, il est important de noter que le matériau lamellaire solide (Mg/Al-HDL) est un catalyseur performant pour la réaction de condensation :

La condensation entre la 3-amino-1-phényl-1-phényl-2-pyrazolin-5-one et les dérivés d'aldéhyde aromatique en utilisant l'éthanol comme solvant. La méthode actuelle a donné des avantages précieux, des nouveaux produits pyrazole ont été synthétisés avec un bon rendement à des temps de réaction courts. La structure des composés obtenus a été confirmée par la spectroscopie de masse à haute résolution (HRMS) et RMN ^{13}C , ^1H .

La condensation entre le 1,3-diketo-N-phénylpyrazole et des dérivés d'aldéhyde aromatique en utilisant le THF comme solvant. Le catalyseur solide Mg/Al-LDH présente une activité catalytique élevée. De plus, une série des molécules pyrazoliques ont été synthétisé avec des bons rendements et une séparation facile du catalyseur de milieu réactionnel par simple filtration. Les produits obtenus ont été caractérisé par un point de fusion et la spectroscopie IR, ainsi leur structures ont été confirmé par la caractérisation spectroscopiques RMN ^{13}C et RMN ^1H .

Les calculs de DFT et les indices de réactivité sont utilisés pour expliquer la sélectivité de la réaction de condensation entre l'aryl benzaldéhyde et le 1,3-diketo-N-phénylpyrazole via la réaction de Knoevenagel, et les résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentals.

Références

- [1] Kappe, C.O. *Eur J Med Chem.* **2000**, 35, 1043–1052.
- [2] Soni, R.; Singh, G.; Kaur, R.; Kaur,G.;Gill, R.K.; Bariwal,J. *Chemistry & biology interface, Chem. Biol.* **2014**, 4, 163-175.
- [3] Bhosle, M.R.; Deshmukh, A.R.; Pal, S.; Srivastava, A.K.; Mane, R.A., *Bioorg. Med.Chem. Lett.* **2015**, 25, 2442-2446.
- [4] Khiair Chahinaz. Thèse, Etude de réactions multicomposants sur de nouveaux catalyseurs via la réaction biginelli et par voie radicalaire.Université Mouloud Mammeri, **2018**, Algérie.
- [5] Szöllősi, G. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 389-422.
- [6] Selvam, T.; Inayata, A. Schwieger, W. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 10365-10387.
- [7] Chen, M.N.; Mo, L.P.; Cui, Z.S.; Zhang, Z.H. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemitry.* **2019**, 15, 27-37.
- [8] Biginelli, P. *Ber*, **1891**, 24, 1317.
- [9] Rafiee, E.; Shahbazi. F. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* **2006**, 250, 57–6.
- [10] Debache, A.; Amimour, M.; Belfaitah, A.; Rhouati S.; Carboni, B. *Tetrahedron Letters*, **2008**, 49, 6119-6121.
- [11] Shobha, D.; Adharvana Chari, M.; Ahn, K.H. *Chinese Chemical Letters.* **2009**, 20, 1059-1061.
- [12] Nasr-esfahanis, J.; Mohammadi, F. *Chinese Journal of Catalysis* . **2011**, 32, 1484-1489.
- [13] Dhumaskar, K. L.; Meena, S. N., Ghadi, S. C., Tilve, S. G. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* , **2014**, 24, 2897-2899.
- [14] Slimia, H.; Moussaouia, Y.; ben Salem, R. *Arabian Journal of Chemistry*, **2016**, 9, S510-S514
- [15] Elhamifar, D.; Mofatehnia, P.; Faal, M. *Journal of Colloid and Interface Science.* **2017**, 504, 268-275.
- [16] Bhuyana, D.; Saikia, M.; Saikia, L. *Microporous and Mesoporous Materials.* **2018**, 256, 39-48.
- [17] Davarpanaha, J.; Sayahib, M. H.; Ghahremanic, M.; Karkhoeib, S. *Journal of Molecular Structure.* **2019**, 1181, 546-555.
- [18] Zhang, Y.; Wang, B.; Zhang, X.; Huang, J.; Liu, C. *Molecules.* **2015**,20, 3811-3820.
- [19] Bahekar, S. P.;Sarode , P. B.;Wadekar, M. P.;Chandaka, H. S. *Journal of Saudi Chemical Society.* **2017**, 21, 415-419.
- [20]Mathapatiab,S.R.;Prasadc,.;Atard,A.B.;Nagarajac,M.;Dawlea J.k.;Jadhavc, A .H,*Materils*

Today proceedings.**2019**, 9, 661-668.

[21] Singhal, S.; Joseph, J. K.; Jain, S. L.; Sain, B. *Green Chemistry Letters and Reviews*. **2010**, 3, p2326.

[22] Sharma, R.K.; Rawat, D. *Inorganic Chemistry Communications*. **2012**, 17, 58–63.

[23] Dib, M.; Ouchetto, H.; Akhramez, S.; Fadili, H.; Essoumhi, A.; Ouchetto, K.; Hafid, A.; Sajieddine, M.; Khouili M. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, **2018**, 10,106-116.

[24] Zahedifar, M.; Razavi, R.; Sheibani, H. *J. Mol. Struct.* **2016**, 1125, 730-735.

[25] Aggarwal, R.; Kumar, S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, 14, 203–242.

[26] Keshavarz, M.; Zarei Ahmady A.; Vaccaro, L.; Kardani, M. *Molecules*. **2018**, 23, p330.

[27] Eskandari. K.; Karami, B.;Khodakhshi, S.; Hoseini, S.J.*Turk J Chem*, **2015**, 39,1069-1077.

[28] Fustero, S.; Roman, R. ; Sanz-Cervera, J. F.; Simon-Fuentes, A.; Bueno, J. ; Villanova, S. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3523-3529.

[29] Meng, L.; Lorsbach,B.A.; Sparks, T.C.; Fettingner, J.C.; Kurth, M.J. *J. Comb. Chem.* **2010**, 12, 129-136

[30] Liu,H.L.; Jiang,H.F.; Zhang, M.; Yao,W.J.; Zhu,Q.H.; Tang, Z.*Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3805-3809.

[31] Şener, T.A.; Genç, İ.H.; Bildirici, İ.; Arısoy, K. *J. Heterocyclic Chem.* **2007**, 44, 1077-1081.

[32] Akçamur, Y.; Şener, A.; İpekoğlu, M.; G. Kollenz, *J. Heterocyclic Chem.* **2009** (34) 1, 221-224.

[33] Şener, A.; Kasımoğulları, R.; Şener, M.K.; Bildirici, İ.; Akçamur, Y. *J. Heterocyclic Chem.* **2002** ,39, 869-875.

[34] Miqdad, O.A.; Abunada, N.M.; Hassaneen, H.M.; Abu Samaha, A.S.M. *Int J Chem.* **2011**,58, 369-375

[35] Ziarani, G.M.; Saidian, F.; Gholamzadeh, P.; Badiei, A.; Ghasemi, J. B.; Aghaee, A.; Soorki, A. *Journal of the Iranian Chemical Society*.**2019**, 16, 1401–1409

[36] Ziarani. G. M.; Lashgari, N.; Badiei, A. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**,166, 397

[37] Ziarani, G. M.; Ghorbi, S.; Gholamzadeh, P.; Badiei, A., *Iran. J. Catal.* **2016**, 6, P 229.

[38] Zolfigol, M. A.; Khazaei, A.; Karimitabar, F.; Hamidi, M. *Appl. Sci.* **2016**, 1, 27

[39] Zaiter, J.; Achibat, H.; Amiri, O.; Hafid, A.; Khouili, M.; Rakib, E.M.; Neves, C. M. B.; Graça, M.P. M.; Neves, S.; Artur, M. Silva, S.; Cavaleiro, J. A. S.; Almeida, F. P. ; Faustino, M.A. *New J. Chem.* **2015**, 39, 6738-6741.

- [40] Shojaei, R.; Zahedifar, M. ; Mohammadi, P.; Saidi, K.; Sheibani, H. *Current Organic Synthesis*. **2017**, *14*, 1-6.
- [41] Khodabakhshi, M. R.; Moghaddam, F. M.; Kiamehr, M. *Tetrahedron Letters*. **2018**, *59*, 4503-4508.
- [42] Dib, M.; Ouchetto, H.; Akhramez, S.; Fadili, H.; Essoumhi, A.; Ouchetto, K.; Hafid, A.; Sajieddine, M.; Khouili, M., *Materials Today: Proceedings*. **2020**, *22*, 104–107.
- [43] Zhao S, *Journal of Molecular Structure*. **2018**, 1167, 11-15.
- [44] Mather, BD.; Viswanathan, K.; Miller, K M.; Long, TE. *Long. Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, 487–531.
- [45] Frisch MJ, Trucks GW, *et al.* Gaussian 09, Gaussian Inc, Wallingford CT. **2009**.
- [46] Becke AD. *J. Chem. Phys* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [47] Lee, C.; Yang, W.; Parr, RG. *Phys. Rev.***1988**, *37*, 785-789.
- [48] Reed, A E.; Weinstock, RB.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.***1985**, *83*,735–746.
- [49] Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. GaussView, Version 5.0.8, Semichem Inc, Shawnee Mission KS. **2009**
- [50] Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. Conceptual Density Functional Theory, *Chem. Rev.* **2003**, *10* ,1793-1874.
- [51] Domingo, LR.; Ríos-Gutiérrez, M.; Pérez, P. *Molecules*. **2016**, *21*, 748.
- [52] Domingo, LR, *RSC Adv*. **2014**, *4*, 32415–32428.
- [53] Domingo, LR; Aurell, MJ.; Pérez, P.; Contreras, R. *Tetrahedron* .**2002**, *58*, 4417–4423.
- [54] Ayers, PW; Parr R G, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2010–2018.
- [55] Domingo, LR.; Pérez P. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 7168–7175.
- [56] Parr, RG; Szentpály, Lv.; Liu, S. Electrophilicity Index, *J. Am. Chem. Soc.***1999**, *121*, 1922–1924.
- [57] Domingo, LR; Chamorro, E.; Pérez, P. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4615–4624.

CHAPITRE 4

APPLICATION DES NANOCOMPOSITES DE
TYPE $Fe-NPs@M/Al-HDL$ (M=Ni, Mg) A LA
DETECTION DES MICROPOLLUANTS

Introduction

Bien qu'ils soient présents à de faibles concentrations dans les milieux naturels (eau, sol..), les micropolluants peuvent représenter un danger toxique. Ils sont classés en deux grandes familles: - les micropolluants organiques parmi lesquels, on cite notamment les composés organo-halogénés, les phtalates, les pesticides, les médicaments ;

- et les micropolluants minéraux tels que les micropolluants métalliques. Ces derniers ne sont pas biodégradables ce qui induit leur accumulation dans les milieux naturels. Leur toxicité dépend non seulement de leur concentration mais aussi de leur spéciation, qui gouverne leur mobilité et leur biodisponibilité [1].

Les composés aromatiques contenant des groupes nitro sont des produits chimiquement importants. C'est pour cela qu'ils sont largement utilisés en industrie. D'une manière générale, la toxicité élevée des composés nitrés, en particulier des composés nito-aromatiques est particulièrement préoccupante, car ces composés ont des effets nocifs sur les êtres humains, les organismes aquatiques et les autres formes de vie. Le 4-nitrophénol (4-NP) est parmi les rejets des industries dangereux. C'est un polluant très connu par sa toxicité et ses effets cancérogènes. Sa détection et son élimination constituent un défi pour les chercheurs dans le domaine environnemental [2].

Le mercure est considéré comme polluant prioritaire pour sa toxicité (cancérogène et mutagène), il est interdit à l'utilisation, à l'exception de cas précis qui vont disparaître lorsque des moyens de substitution seront élaborés [3] .

Ce travail s'intéresse à la détection de deux micropolluants, le para-Nitrophenol 4-NP et le mercure, par voie électrochimique. Il s'agit d'étudier l'efficacité de la voltamétrie à balayage cyclique et à onde carrée sur une électrode à pâte de carbone modifiée par un nanocomposite élaboré par assemblage d'une phase HDL avec un oxyde de fer (*Fe-NPs*) pour la détection de ces micropolluants.

I. Revue bibliographique

Le 21^{ème} siècle a été appelé le siècle des phénomènes environnements depuis la croissance rapide de la population et l'intensification des activités agricoles et industrielles ont libéré une grande quantité de contaminants dans l'environnement. La plupart d'entre eux sont nocifs, toxiques ou extrêmement toxiques, tels que les gaz inorganiques toxiques, les composés organiques volatils, les métaux lourds, les produits pharmaceutiques et de soins personnels, les produits chimiques perturbateurs du système endocrinien, les colorants et les produits pharmaceutiques. Ils détruisent l'équilibre de la terre et le milieu naturel, augmentent la toxicité à un rythme alarmant et constituent de graves menaces pour les êtres humains et l'environnement. Leur détection et leur retrait sont donc d'une grande importance.

Avec la demande croissante de traitement de milieu naturel, des méthodes physiques, biologiques, chimiques et physico-chimiques ont été mises au point pour répondre à la réglementation environnementale exigeante. Ces méthodes sont efficaces mais elles présentent encore certaines limites pratiques.

Récemment, des efforts ont été déployés pour trouver des moyens faciles et rentables de résoudre les problèmes environnementaux en utilisant des matériaux écologiques et fonctionnels. Parmi les divers nouveaux matériaux, nanomatériaux de carbone, notamment nanotubes de carbone et carbone mésoporeux ont été largement appliqués [4]. Ils se sont avérés excellents et robustes lors de leurs applications environnementales comme détecteurs et éliminateurs de polluants d'origine chimique.

Dans la suite de cette revue de la littérature, nous présenterons les études réalisées sur la détection électrochimique des polluants (4-NP, Hg) à l'aide des nanomatériaux.

I.1. Nanomatériaux de carbone pour la détection électrochimique des micropolluants

Les techniques électrochimiques pour la détection de composés phénoliques et des métaux lourds présentent plus d'avantage que les procédés conventionnels.

I.1.1. Nanomatériaux de carbone pour la détection du 4-Nitrophenol (4-NP)

Les nitrophénols (y compris ortho, méta et para) sont des matières premières industrielles importantes. En outre, leur présence dans les eaux usées et dans les eaux de ruissellement agricoles en raison de la biodégradation de certains pesticides organophosphorés, les nitrophénols s'accumulent facilement dans les organismes et sont difficiles à se dégrader

naturellement en raison de leur grande stabilité structurale. Leur utilisation peut entraîner divers problèmes, notamment des maux de tête, des nausées, de la somnolence, de la cyanose et un risque potentiel de cancer, même à très faible concentration, ce qui fait qu'ils sont classés comme polluants prioritaires. De plus, la toxicité de ces isomères est différente les uns des autres, le o-NP et le p-NP ayant des effets plus néfastes sur le développement et les activités métaboliques des organismes. À cause de sa toxicité, plusieurs techniques ont décrit la détection et le traitement de ces dérivés phénoliques.

Nous citons dans le **tableau 4.1** les différents matériaux utilisés comme électrode modifiée pour la détection des composés phénoliques.

Tableau 4.1 : Electrodes modifiées par des matériaux pour la détermination des composés phénoliques.

Auteurs	Matériaux	Technique d'analyse	Limite de détection (μM)	Référence
K. Barman et <i>al.</i>	Cu@4,4'-bpy-Au	Voltampérométrie cyclique	34.10^{-4}	[5]
H. Yin et <i>al.</i>	EVC@HDL	Voltampérométrie cyclique/ Voltampérométrie à onde carré (VC/SWV)	0.005	[6]
M. M. Shahid et <i>al.</i>	GC/Co ₃ O ₄ nanocubes	Voltampérométrie à onde carré (SWV)	0.93	[7]
N. I. Ikhsan et <i>al.</i>	Oxyde de graphène-Ag	Voltampérométrie à onde carré (SWV)	12.10^{-3}	[8]
F. Afzali et <i>al.</i>	Or modifiée avec un amalgame de mercure/Or nanoporeux (Hg/Au)	Voltampérométrie cyclique/ Voltampérométrie à onde carré (VC/SWV)	1	[9]

	[DVD@NP.Au/Hg]			
Chen et <i>al.</i>	Sm ₂ O ₃ NPs@f- CNFs	Voltampérométrie impulsionnelle différentielle	0.026	[10]
A. D. Arulraj et <i>al.</i>	Nano polypyrrole/sulfate de dodécylsulfate de sodium	Voltampérométrie cyclique	10 ⁻⁴	[11]
S. Belhousse et <i>al.</i>	Silicium poreux modifié par polythiophène	Voltampérométrie cyclique	6 10 ⁻³	[12]

I.1.2. Nanomatériaux de carbone pour la détection du mercure

Le mercure est l'un des polluants les plus dangereux dans l'environnement. Il est toxique pour les systèmes cardiovasculaire, urinaire, gastro-intestinal et neurologique [13]. En particulier, l'ion mercurique soluble dans l'eau (Hg^{2+}) est depuis longtemps un sujet de préoccupation en raison de ses effets les plus graves sur la santé. Selon les normes pour la [Hg^{2+}] dans l'eau potable est limitée vers 2 $\mu\text{g/L}$ (10 nmol/L). Un niveau obligatoire aussi bas remettrait certainement en question la sensibilité de son système de détection. Jusqu'à présent, plusieurs méthodes traditionnelles de détection du Hg^{2+} ont été mises au point, notamment la spectrométrie de fluorescence atomique, la spectroscopie d'absorption atomique à vapeur froide, la spectrométrie de masse à plasma induit par induction (ICP-MS) et le dosage immuno-enzymatique par sorption [14]. La plupart de ces systèmes de détection nécessitent une préparation très précise des échantillons, du matériel expérimental coûteux et de longs délais d'exécution, ce qui les rend inadaptés aux applications à distance ou sur site.

Par conséquent, il est nécessaire de développer des méthodes de grande sensibilité pour la détection du Hg^{2+} .

La détection électrochimique est l'une des plus importantes techniques d'analyse du mercure. Dans la littérature, plusieurs travaux ont été effectués sur les matériaux nanocomposites pour élaborer des électrodes à haute préconcentration et ceci dans le but d'atteindre un niveau de sensibilité élevé vis-à-vis du Hg.

Dans le **tableau 4.2**, nous décrivons différents matériaux utilisés comme électrode modifiée pour l'électro-détection du mercure.

Tableau 4.2 : Matériaux utilisés comme électrode modifiée pour l'électro-détection du mercure.

Auteurs	Matériaux	Technique d'analyse	Limite de détection (nM)	Réf
Xu-Cheng Fu et <i>al.</i>	PMBT/AuNPs/SW CNTs/GCE	Voltampérométrie cyclique	0,08	[15]
Shuang Yuan et <i>al.</i>	TNs/GCE	Voltampérométrie cyclique	0,025	[16]
Zhiyong Guo et <i>al.</i>	Acide gamma-polyglutamique, de graphène et de luminol (-PGA-G-luminol)	Chronoampérométrie continue	0,005	[17]
Ece Eksin et <i>al.</i>	AgNP-AF-PGE (AF = Acide folique)	Voltampérométrie cyclique/ Spectroscopie d'impédance électrochimique	0,0843	[18]
Jiehao Guan et <i>al.</i>	L-arginine/AuNRs	Colorimétrie	5	[19]
Y. Zhuang et <i>al.</i>	ZnO/rGO/PPy ZnO/Oxyde de graphène réduit (rGO) polypyrrole (PPy)	Voltampérométrie différentielle par impulsions (DPV)	1,9	[20]

II. Partie expérimentale

II.1.Appareillages

Appareils électrochimiques et électrodes utilisés

Un système électrochimique conventionnel à trois électrodes a été utilisé pour cette étude. La **figure 68** montre qu'il est composé d'un:

D'un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.

- D'une électrode de travail (parfois appelée électrode indicatrice), constituée par l'électrode modifiée utilisée.
- D'une électrode de référence et de contre-électrodes (calomel saturée) reliée à un capillaire de Luggin.
- D'une contre électrode constituée par une plaque de platine.

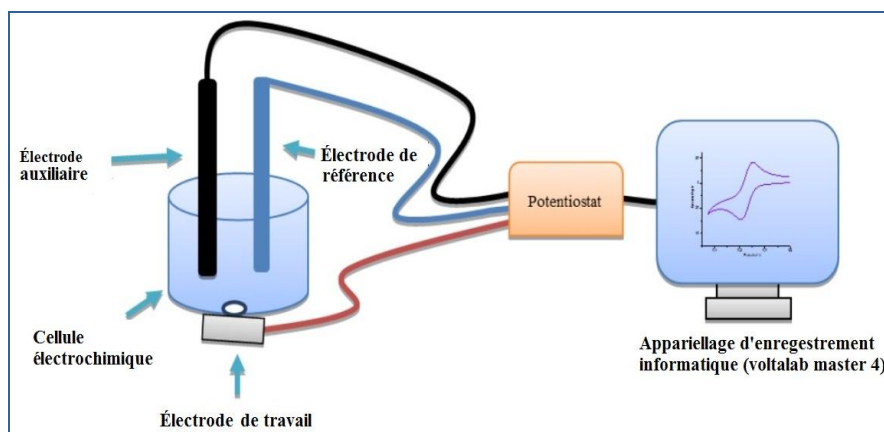


Figure 68: Représentation schématique d'une configuration électrochimique typique d'un système à trois électrodes

II.2.Méthode d'analyses électrochimiques

II.2.1.Analyses voltamétriques

En voltampérométrie, nous appliquons un potentiel dépendant du temps à une cellule électrochimique et nous mesurons le courant résultant en fonction de ce potentiel.

Nous appelons voltampérogramme le tracé résultant du courant en fonction du potentiel appliqué. C'est l'équivalent électrochimique d'un spectre en spectroscopie, qui fournit des informations quantitatives et qualitatives sur les espèces impliquées dans la réaction d'oxydation ou de réduction.

II.2.1.1. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique (VC) est l'une des techniques de base des études électrochimiques, elle permet d'étudier des mécanismes de réactions chimiques et électrochimiques.

Elle est devenue une technique électroanalytique importante et largement utilisée dans de nombreux domaines de la chimie.

Cette technique est rarement utilisée pour des déterminations quantitatives, mais elle est largement utilisée pour l'étude des processus redox, pour comprendre les intermédiaires de réaction et pour obtenir des produits plus stables.

Selon l'analyse, un cycle complet, un cycle partiel ou une série de cycles peut être effectué ; la réponse obtenue à partir d'un VC peut être très simple, comme le montre la figure 69 pour un système redox réversible.

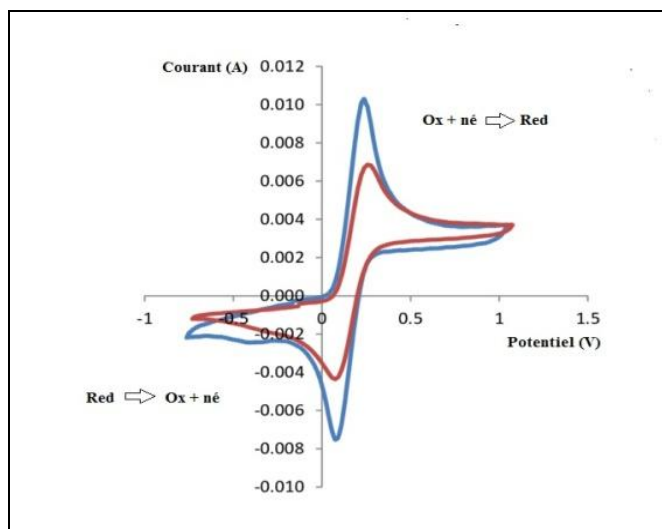


Figure 69: Exemple d'un voltamogramme cyclique typique d'une réaction d'oxydoréduction réversible

II.2.1.2. Voltamétrie à onde carrée (Square wave voltammetry « SWV »)

La voltampérométrie à ondes carrées est une technique électrochimique puissante, plus adaptée aux applications quantitatives.

C'est l'une des techniques électrochimiques les plus rapides et les plus avancées, et qui ne présente que les avantages de la voltampérométrie impulsionnelle (haute sensibilité), de la voltampérométrie cyclique (connaissance des mécanismes des électrodes) et de la spectroscopie d'impédance (information cinétique des processus d'électrodes).

La modulation typique en SWV consiste en une rampe de potentiel d'escalier modifiée par des impulsions de potentiel de forme carrée. A chaque marche de la rampe d'escalier, deux

impulsions de potentiel de hauteur égale et de direction opposée sont imposées pour donner lieu à un seul cycle de potentiel en SWV. Ce dernier est répété à chaque étape de la rampe d'escalier pendant l'expérience voltampérométrique (Figure 70).

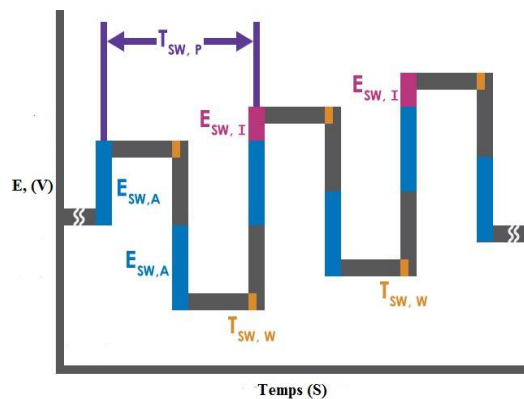


Figure 70: Allure de la tension imposée en escalier en fonction de temps (SWV)

II.3. Préparation de l'électrode à pâte de carbone modifiée par un nanocomposite de type [CPE-*Fe-NPs*@M/Al-HDL (M=Mg, Ni)]

Lors de l'étude électrochimique que nous avons effectuée, deux matériaux nanocomposites *Fe-NPs*@Mg/Al-HDL et *Fe-NPs*@Ni/Al-HDL ont été utilisés pour élaborer des électrodes à pâte de carbone modifiées. Ces dernières ont été préparées en mélangeant dans un petit mortier le nanocomposite avec la poudre du carbone graphite avec une proportion de 2:8 et de l'huile de paraffine. Par la suite, la pâte obtenue est insérée manuellement dans la cavité cylindrique du corps de l'électrode (surface géométrique d'environ 0,1256 cm²). Le contact électrique est établi avec une barre de carbone.

II.3.1. Procédure et conditionnement général

La surface d'électrode obtenue a été lissée par un papier propre et lisse, lavée avec l'eau bidistillée et séchée à température ambiante. L'électrode est par la suite transférée dans une cellule électrochimique, de 20 ml de capacité, contenant la solution électrolytique, 0,3M de NaCl (**Figure 71**). L'électrode de travail a été préconcentré dans une solution contenant l'analyte à un circuit ouvert ; le temps qui permet l'obtention du meilleur pic est retenu et appelé par la suite temps de préconcentration.

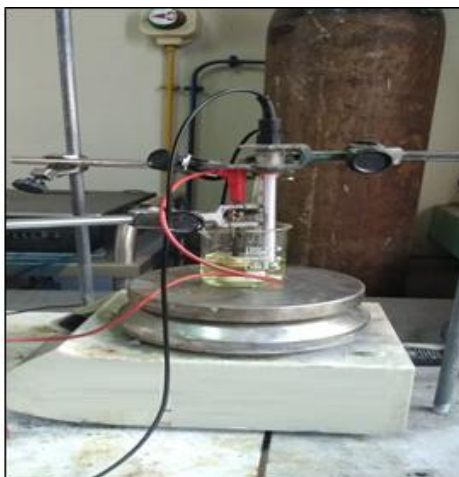


Figure 71 : Cellule électrochimique

Le comportement électrochimique de la substance adsorbée a été étudié par voltamétrie cyclique et voltamétrie à onde carrée à la surface d'électrode à pâte du carbone modifiée (CPE). Les conditions optimales ont été établies en mesurant la variation de l'intensité du courant maximum en fonction des paramètres physicochimiques tels que : le temps de préconcentration, la charge de modificateur et le pH de la solution à température ambiante.

II.3.2. Préparation de l'électrode modifiée

Les performances d'un capteur électrochimique sont étroitement liées aux matériaux d'électrodes utilisés et aux fonctions chimiques présentes en surface de l'électrode. Celles-ci ayant un rôle important sur la sélectivité et la sensibilité des capteurs.

L'objectif de cette étude est d'utiliser de nouveaux nanocomposites de type $Fe-NPs@M/Al-HDL$ ($M=Mg, Ni$) et des nanoparticules de carbone comme détecteurs électrochimiques des polluants : le para-Nitrophenol et le mercure.

II.4. Analyse électrochimique des micropolluants

II.4.1. Détection du 4-nitrophénol par CPE- $Fe-NPs@Mg/Al-HDL$

II.4.1.1. Caractérisation voltampérométrique

L'oxydation du 4-nitrophénol sur l'électrode CPE- $Fe-NPs@Mg/Al-HDL$ a été étudiée par la voltamétrie cyclique (**Figure 72**).

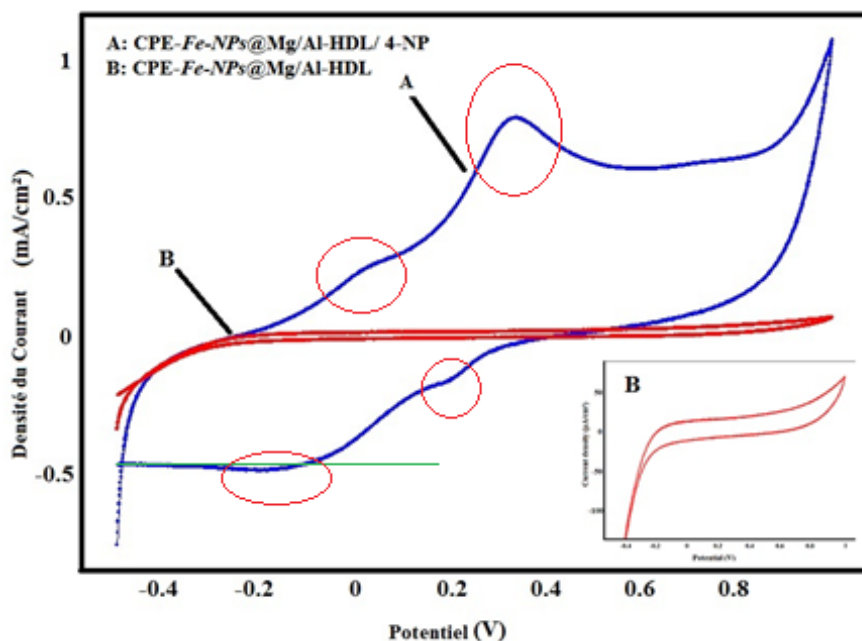


Figure 72 : Voltamogrammes cycliques obtenus par CPE-Fe-NPs@Mg/Al-HDL en absence (a) et en présence (b) du 4-nitrophénol (2,8 mM) dans 0,3M de NaCl (pH = 3) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s

Les voltamogrammes cycliques ont été enregistrés sur CPE-Fe-NPs@Mg/Al-HDL, avec une vitesse de balayage égale 100 mVs^{-1} dans une plage potentiel comprise entre -0,5 V à 1V et dans une solution NaCl (0,3M) à pH=3, en présence (A) ou en absence (B) de 2,8 mM de 4-nitrophénol.

On constate qu'en présence du par-nitrophénol, le voltamogramme cyclique présente deux pics anodiques ($i_d = 0,25$ et $i_d = 0,74 \text{ mA/cm}^2$) vers environ 0,08V et 0,32V correspondent à l'oxydation du 4-NP. On note également, deux pics cathodiques ($i_d = -0,205$ et $i_d = -0,44 \text{ mA/cm}^2$) vers environ -0,2 V et 0,2 V correspondent à la réduction du 4-NP.

II.4.1.2. Optimisation des conditions expérimentales

Les conditions optimales de la réaction électrochimique ont été établies en mesurant le courant de crête et en prenant en compte les paramètres suivants : le temps de la préconcentration, le pH et le solvant.

II.4.1.2.1. Influence du temps d'accumulation.

Cette étude a été effectuée par voltamétrie à onde carrée (SWV). Dans un premier temps, on commence par une optimisation du temps de la préconcentration du 4-NP en solution sur la surface de l'électrode CPE-Fe-NPs@Mg/Al-HDL (**Figure 73**).

L'étape de l'accumulation du polluant est déterminante pour la cinétique d'oxydoréduction à la surface de CPE-Fe-NPs@Mg/Al-HDL. En effet, la variation du temps d'accumulation a été

examinée pour la solution contenant 2,8 mM du 4-nitrophénol dans un intervalle du temps compris entre 5 et 10 min.

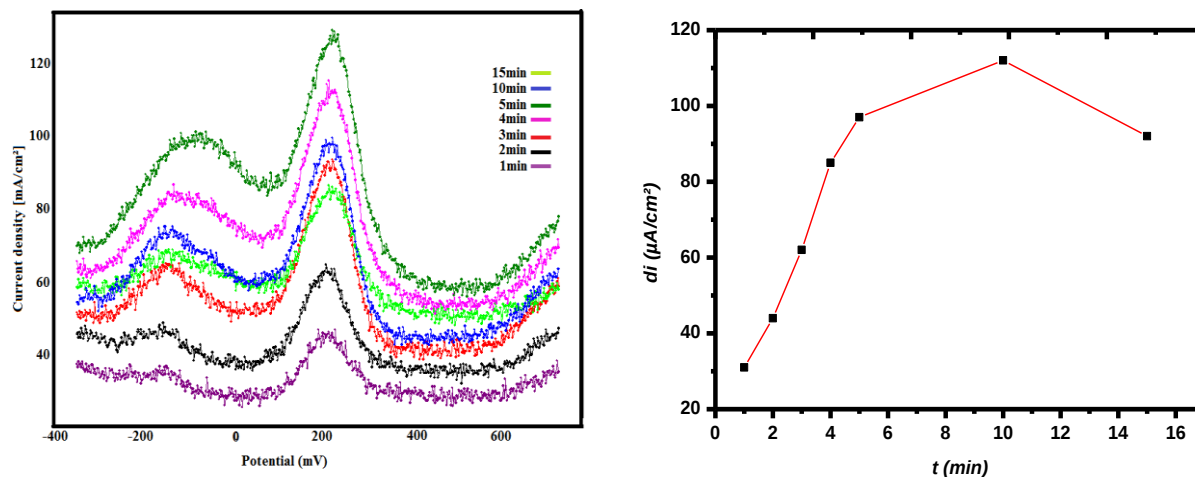


Figure 73: Influence du temps de préconcentration sur l'intensité du pic d'oxydation

La **figure 73** montre l'influence du temps d'accumulation sur la densité de courant du pic d'oxydation du para-nitrophénol. Nous constatons que la densité de courant d'oxydation augmente progressivement durant les 5 premières minutes, puis une augmentation lente avec une petite pente (entre 5 et 10 minutes). Au-delà de ce temps, nous observons une légère diminution de la courbe, ce qui montre la saturation d'électrode. Ce phénomène peut être expliqué par la saturation de la surface de l'électrode. Le temps de préconcentration qui sera retenu pour la suite des manipulations est donc égal à 10 minutes.

II.4.1.2.2. Influence du pH

La figure 74 illustre l'effet du pH de la solution électrolytique NaCl (0,3mM) contenant le para-nitrophénol (2.8 mM). L'évolution de la densité du courant des pics anodiques, en fonction du pH de la solution se caractérise par la présence de trois phases bien distinctes:

- A pH compris entre 3 et 5 une diminution proportionnelle de la densité du courant en fonction du pH est observée.
- A pH compris entre 5 et 7, une légère diminution de la densité de courant est observée.
- A pH compris entre 7 et 9, une diminution importante de la densité de courant est observée.

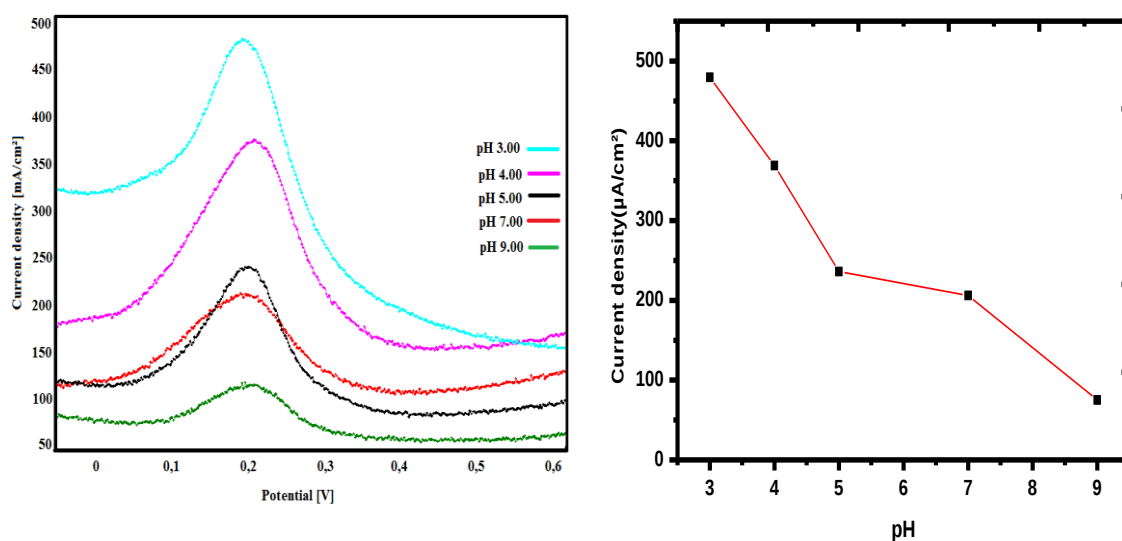


Figure 74: Influence du pH sur l'intensité du pic d'oxydation du 4-nitrophénol obtenu par VC sur CPE-Fe-NPs@Mg/Al-HDL

Ces résultats montrent qu'au pH acide, la densité de courant du pic anodique atteint son maximum ; par contre l'augmentation du pH entraîne une diminution importante de cette densité, ce qui s'explique par la diminution de la sensibilité de l'électrode. Ces résultats confirment que l'électrode élaborée possède une bonne sensibilité à pH = 3.

II.4.1.2.3. Effet de la concentration du 4-Nitrophénol

La variation de l'intensité des pics anodiques en fonction de la concentration du 4-nitrophénol a été suivie par voltamétrie à onde carrée. Nous avons établi la courbe de calibration par addition progressive du 4-nitrophénol dans la solution électrolytique, cette courbe est présentée sur la **figure 75** et elle montre que le courant du pic anodique augmente linéairement avec la concentration du 4-nitrophénol.

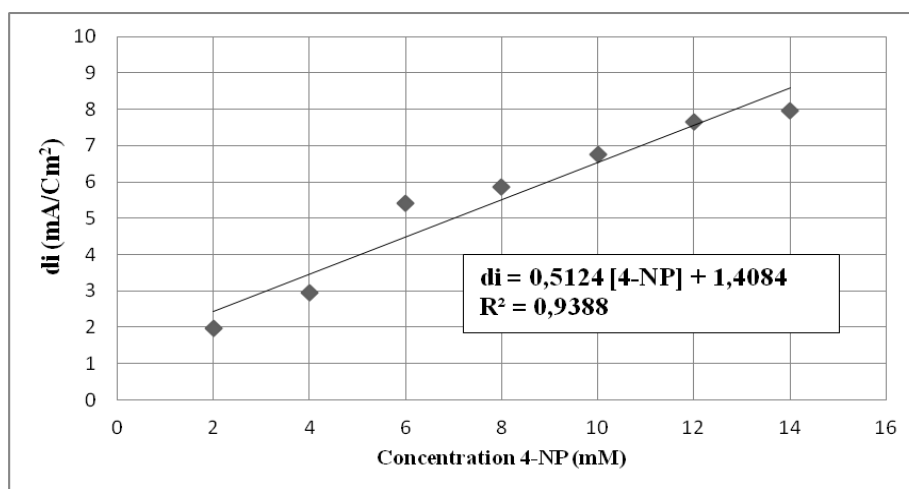


Figure 75: Effet de la concentration du 4-Nitrophénol sur l'intensité du pic d'oxydation sur CPE-Fe-NPs@Mg/Al-HDL, $V = 50\text{mVs}^{-1}$, $\text{pH} = 7$

II.4.1.2.4. Calcul de la limite de détection (DL)

La limite de détection est calculée à partir des relations suivantes :

$$LD = (3 \times SD) / \text{pente}$$

$$SD = \frac{1}{(n-2)} \sum_{j=0}^n (i_j - I_j)^2$$

SD : Standart déviation

i_j : est la valeur expérimentale du courant calculée à la manipulation j .

I_j : est la valeur correspondante recalculée à la même concentration en utilisant l'équation de calibration.

$n = 7$: nombre d'expériences.

Le tableau suivant regroupe les valeurs expérimentales et recalculées du courant à la même concentration du 4-Nitrophénol.

Tableau 4.3 : les valeurs expérimentales et recalculées du courant à la même concentration du 4-NP.

C (mM)	0,002	0,004	0,006	0,008	0,01	0,012	0,014
i_j (mA/cm ²)	0,2991	0,3611	0,6697	0,7149	0,7685	0,7906	0,7916
I_j (mA/cm ²)	1,409	1,410	1,411	1,412	1,413	1,414	1,416
$(i_j - I_j)^2 (\times 10^{-3})$	31,3	58,4	299,5	350,8	408,0	445,8	447,4

Le calcul SD et de la pente permet de déterminer la limite de détection.

$$SD = 1/5 \times 4,261 \cdot 10^{-3} = 0,852 \cdot 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$$

$$\text{Pente} = 0,5124$$

$$LD = (3 \times 0,852 \cdot 10^{-3}) / 0,5124 = 4,98 \cdot 10^{-3} \text{ mM}$$

Donc la limite de détection est égale 4,98 μM

II.4.1.2.5. Mécanisme de réduction du 4-NP par *Fe-NPs@Mg/Al-HDL*

Le mécanisme que nous avons proposé pour la réduction de 4-NP est dans la figure suivante.

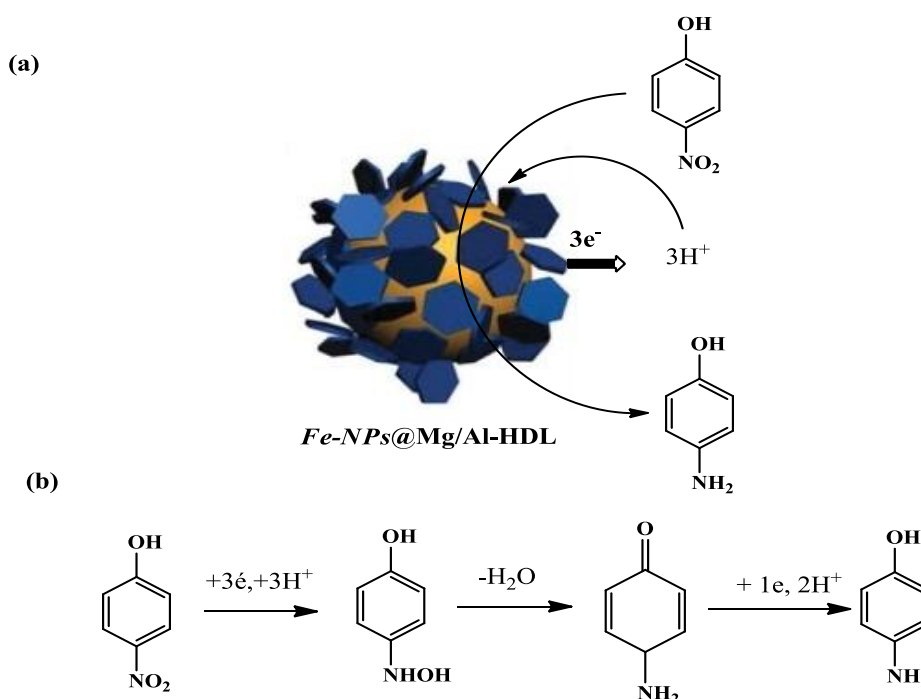


Figure 76 : (a) Représentation schématique de la réduction électrocatalytique du 4-NP par CPE-*Fe-NPs@Mg/Al-HDL*, (b) mécanisme proposé pour la réduction de 4-NP

II.4.2. Détection du mercure Hg par CPE-*Fe-NPs@Ni/Al-HDL*

II.4.2.1. Caractérisation voltampérométrique

Les performances analytiques de CPE-*Fe-NPs@Ni/Al-HDL* pour la détection du mercure (Hg) dans un milieu basique ont été évaluées. La **figure 77** montre le voltamogramme obtenu en milieu électrolytique enrichi par le mercure (0.01g). Le voltamogramme présente un pic de réduction ($di = -0.25 \text{ mA/cm}^2$) à -0.22 V , caractéristique de la réduction des ions Hg^{2+} . Le balayage anodique suivant révèle un pic correspondant à l'oxydation du mercure ($di = -0.52 \text{ mA/cm}^2$) métallique à 0.1 V . Les deux pics, d'oxydation et de réduction, sont suffisamment éloignés pour écarter l'hypothèse de la réversibilité

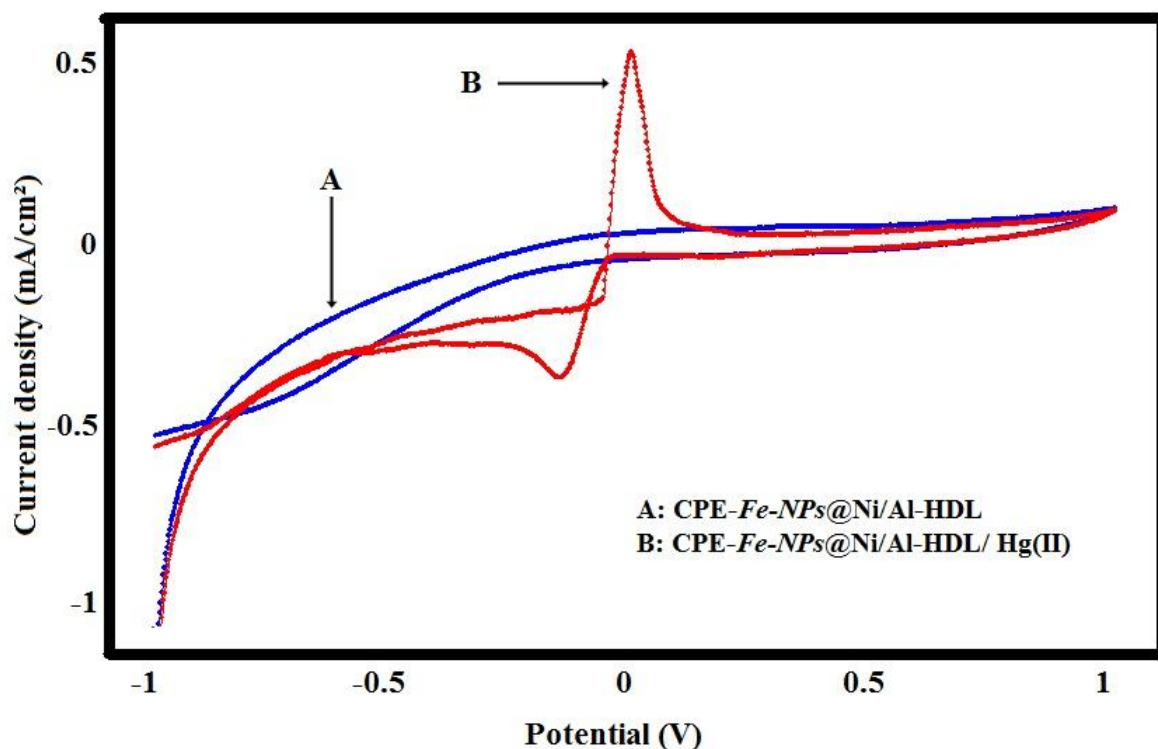


Figure 77 : Voltamogramme réalisé dans 0.3mM de NaCl à la surface de CPE-Fe-NPs@Ni/Al-HDL, respectivement (A) et (B) en absence et en présence de 0,01g de Hg^{2+} (pH=7), $t_p=5\text{min}$, $V=100\text{ mV s}^{-1}$

Après imprégnation dans une solution contenant les ions de mercure, l'électrode CPE-Fe-NPs@Ni/Al-HDL est caractérisée en milieu électrolytique 0.3 mM de NaCl, par l'enregistrement du voltammogramme cyclique (**Figure 77**). Le voltammogramme présente deux pics, le premier dans le sens de balayage anodique à 0,1V et le second dans le sens cathodique apparaît à -0,25 V qui correspondent respectivement à l'oxydation du mercure, adsorbé lors du séjour de l'électrode dans la cellule électrochimique, et le deuxième est attribué à la réduction des ions de mercure.

II.4.2.2. Optimisation des paramètres.

II.4.2.2.1. Effet de la vitesse de balayage

L'influence de la vitesse de balayage a été étudiée, après 5 min de contact de l'électrode avec une solution à 0.01 g de Hg^{2+} (**Figure 78-a**). Les intensités des pics d'oxydation et de réduction varient linéairement avec la vitesse de balayage dans la gamme située entre 20 et 240 mV s^{-1} (**Figure 78-b**).

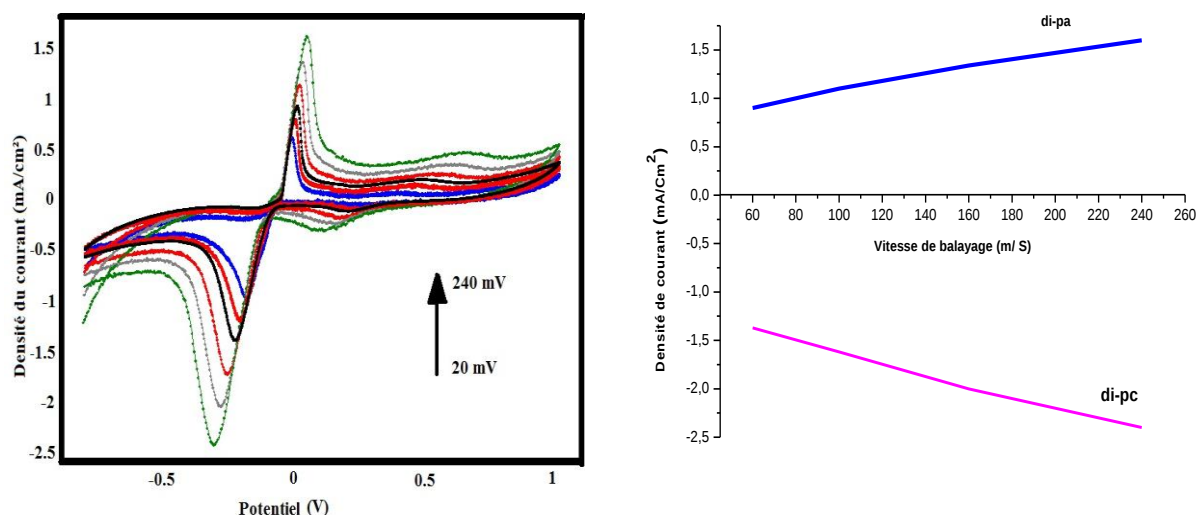


Figure 78: Voltamogrammes enregistrés par CPE-Fe-NPs@Ni/Al-HDL avec 0.01 g de Hg^{2+} dans 0.3 mM de NaCl à différentes vitesses de balayage de 20 à 240 mV.s^{-1} (a), variation des intensités des pics anodiques et cathodiques en fonction du potentiel (b)

Sur la **figure 78**, nous présentons les voltamogrammes cycliques, enregistrées pour l'électrode de carbone graphite modifiée par CPE-Fe-NPs@Ni/Al-HDL, à différentes vitesses de balayage, en milieu électrolytique contenant le mercure.

Les pics anodiques se déplacent vers les potentiels positifs, au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente, alors que, les pics cathodiques se déplacent vers les potentiels négatifs à hautes vitesses de balayage. En effet l'allure est linéaire ce qui suggère que le système est réversible.

II.4.2.2.2. Effet du pH du milieu

Le pH de la solution de préconcentration joue un rôle important pour l'optimisation des conditions d'étude. L'étape de préconcentration à circuit ouvert a été réalisée à partir d'une solution de 0.01 g de mercure. Les différents pH de cette solution ont été ajustés avec une solution concentrée de NaOH (**Figure 79**).

Les expériences sont effectuées dans l'intervalle de pH variant de 3 à 9.

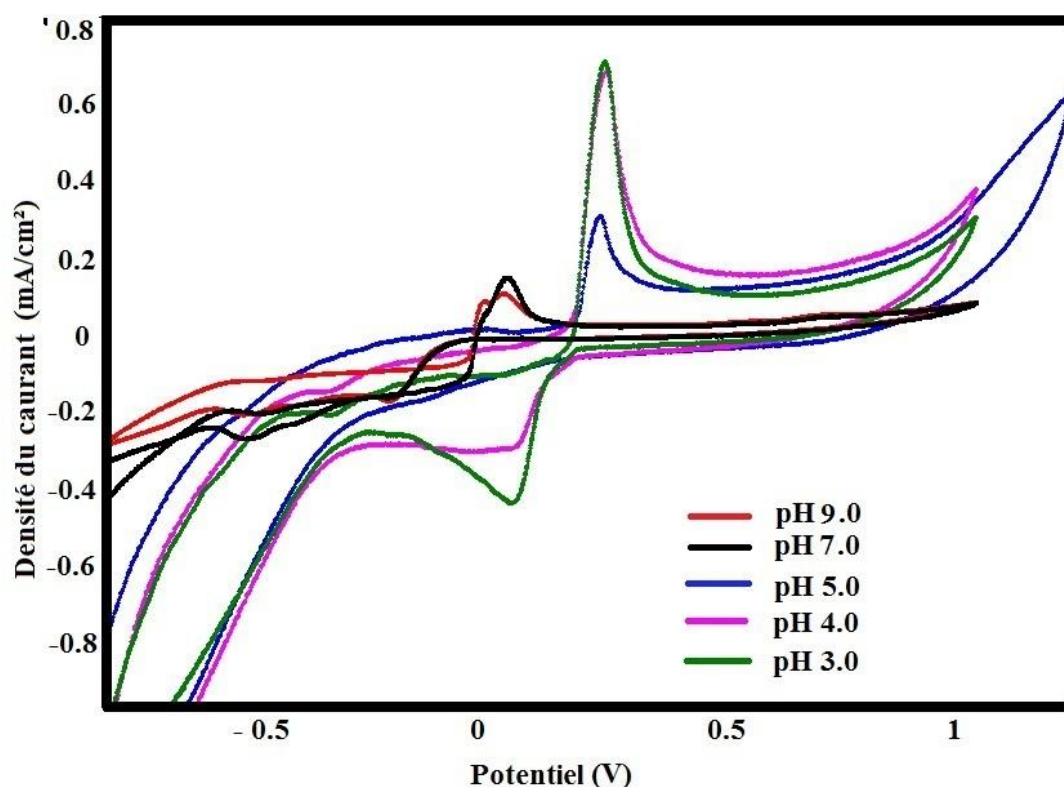


Figure 79 : Effet du pH sur l'intensité des pics d'oxydoréduction du mercure obtenus par VC pour CPE-Fe-NPs@Ni/Al-HDL

L'effet du pH sur la réponse voltamétrique de l'électrode, à pâte de carbone modifiée par *Fe-NPs@Ni/Al-HDL*, a été étudié dans l'intervalle de pH compris entre 3 et 9, dans une solution 0,3 mM NaCl contenant 3 mmol^{-1} de mercure. Nous constatons que l'intensité de courant de pic anodique diminue quand le pH augmente, ce qui influence sur la sensibilité de l'électrode. Ceci peut être expliqué par la formation des hydroxydes à des pH basiques. De même, on a pu confirmer qu'à pH acide pH=3, l'électrode possède une bonne sensibilité pour l'électro-oxydation des ions de mercure.

II.4.2.2.3. Effet de la concentration du merucure

La variation de l'intensité des pics anodiques en fonction de la concentration du merucure a été suivie par voltamétrie cyclique. Nous avons établi la courbe de calibration par addition progressive d'Hg dans la solution électrolytique, cette courbe est présentée sur la **figure 80**.

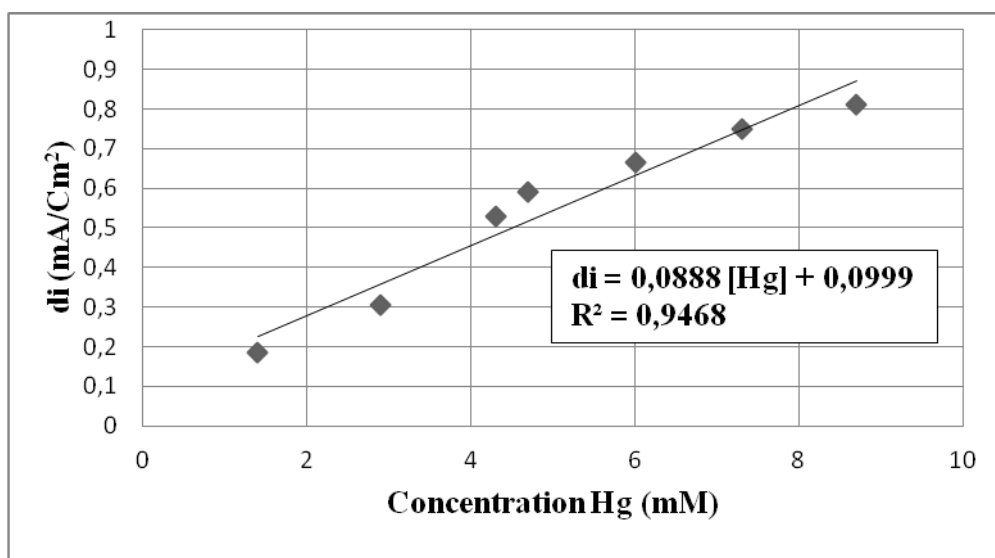


Figure 80: Effet de la concentration du mercure sur l'intensité des pics d'oxydation sur CPE-Fe-NPs@Ni/Al-HDL, $V = 100 \text{ mVs}^{-1}$, $\text{pH} = 7$

Les courants de pics anodiques augmentent linéairement avec la concentration d'Hg.

II.4.2.2.4. Calcul de la limite de détection (DL)

Tableau 4.4 : les valeurs expérimentales et recalculées du courant à la même concentration d'Hg

C (mM)	1,4	2,9	4,3	4,7	6	7,3	8,7
$i_j (\text{mA/cm}^2)$	0,185	0,305	0,530	0,590	0,664	0,750	0,810
$I_j (\text{mA/cm}^2)$	0,224	0,357	0,365	0,517	0,632	0,748	0,872
$(i_j - I_j)^2 (\times 10^{-3})$	1,521	2,704	27,225	5,329	1,024	2,00	3,844

Le calcul de SD et de la pente permet de calculer la limite de détection.

$$SD = 1 / 5 \times 43,899 \times 10^{-3} = 8,77 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$$

$$\text{Pente} = 0,0888$$

$$LD = (3 \times 8,77 \times 10^{-3}) / 0,0888 = 0,29 \text{ mM}$$

Donc la limite de détection est égale 0,29 mM.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons greffé avec succès le *Fe-NPs@Mg/Al-HDL* et le *Fe-NPs@Ni/Al-HDL*, sur une électrode à pâte de carbone (CPE).

Les CPE fonctionnalisées par le *Fe-NPs@Mg/Al-HDL* et le *Fe-NPs@Ni/Al-HDL* ont été utilisées respectivement pour la détection du para-Nitrophenol (p-NP) et du mercure (Hg).

Le para-Nitrophenol et le mercure étudiés ont été reconnus par les électrodes préparées, avec des sensibilités remarquables. Les méthodes voltamétriques que nous avons utilisées sont avérées efficaces pour des études cinétiques et analytiques.

Les conditions expérimentales électrochimiques ont été également optimisées, en faisant varier le temps de préconcentration, la constitution de la pâte de carbone, la nature et le pH de la solution de préconcentration. L'intensité du pic correspondant à l'électroactivité de l'élément analysé augmente avec la durée d'accumulation, dans la plus part des cas, jusqu'à atteindre une limite à partir de laquelle le profil du pic change. Il devient plus large et l'intensité de son maximum diminue ou reste constante.

Références

- [1] Wiebke, W.; Tobias, L.; Karsten, N. *Science of the Total Environment*. **2019**, 686, 75–89.
- [2] Zhaokun, X.; Heng, Z.; Wenchao, Z.; Bo, L.; Gang, Y. *Chemical Engineering Journal*. **2019**, 359, 13–31.
- [3] Zhenli, S.; Jingjing, D.; Chuanyong, J. *Journal of Environmental Sciences*. **2016**, 39, 134–143.
- [4] Ya-nan, Z.; Qiongyan, N.; Xiaotong, G.; Nianjun, Y.; Guohua, Z. *Nanoscale*. **2019**, 11, 11992–12014.
- [5] Koushik, B.; Bishwajit, C.; Jasimuddin, Sk. *Electroanalysis*. **2017**, 29, 1–9
- [6] Huanshun, Y.; Lin C.; Shiyun, A.; Hai, F.; Lusheng, Z. *Electrochimica Acta*. **2010**, 55, 603–610.
- [7] Shahid, M.M.; Rameshkumar, P.; Huang, N.M. *Ceram. Int.* **2015**, 41, 13210.
- [8] Nurul, I.I.; Perumal, R.; Nay, M.H. *Electrochimica Acta*. **2016**, 192, 392–399.
- [9] Fahimeh, A.; Mohammad, H.A.Z.; Gholamhossein, R.; Narges, A., *Electrochimica Acta*. **2016**, 209, 654–660.
- [10] Tse-Wei, C.; Umamaheswari, R.; Shen-Ming, C.; Jothi Ramalingam, R.; Xiaoheng, L. *Ultrasonics – Sonochemistry*. **2019**, 58, 104595.
- [11] Daniel, A. A.; Vijayan, M.; Sivasamy, V. *Analytica Chimica Acta*. **2015**, 899, 66–74.
- [12] Belhousse, S.; Belhaneche-Bensemra, N.; Lasmi, K.; Mezaache, I.; Sedrati, S.; Sam, F.; Tighilta, Z.; Gabouze, N. *Materials Science and Engineering B*. **2014**, 189, 76–81.
- [13] Daniel, M.Y.; Agustín, C.G. *Current Opinion in Electrochemistry*. **2017**, 3, 91–96.
- [14] Meseret, A.; Yongguang, Y.; Dan, Z.; Jingfu, L. *Chemical Speciation & Bioavailability*. **2016**, 28, 51–65
- [15] Xu-Cheng, F.; Ju, W.; Li, N.; Cheng, G.X.; Jin, H.L.; Xing, J.H., *Analytica Chimica Acta*. **2012**, 720, 29–37.
- [16] Shuang, Y.; Dinghua, P.; Dandan, S.; Jingming, G. *Sensors and Actuators B*. **2013**, 181, 432–438.
- [17] Zhiyong, G.; Beibei, C.; Zebo, W.; Xiaohua, J. *Sensors and Actuators*. **2015**, B 209, 579–585.
- [18] Ece, E.; Arzum, E.; Tugce, F.; Bijen, K. *Electroanalysis*. **2019**, 31, 1–9.
- [19] Jiehao, G.; Yi-Cheng, W.; Sundaram, G. *Journal of Food Science*. **2015**, 4, p80.
- [20] Yunpeng, Z.; Minggang, Z.; Yan, He.; Frank, C.; Shougang, C. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2018**, 826, 90–95.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de synthétiser des matériaux à base des métaux Mg, Ni, Al, Mn, Zn et Fe, et de les appliquer en catalyse hétérogène et à la détection électrochimique des micropolluants. Dans ce contexte, que ces matériaux ont été utilisés comme catalyseurs dans la réaction de Biginelli ; quatre types de réactions de condensation ont ainsi été réalisées avec succès :

- ✓ Condensation d'un arylaldéhyde, un composé 1,3-dicarbonylé (acétoacetate d'éthyl) et de l'urée pour la synthèse des composés 3,4-dihydropyrimidinones.
- ✓ Condensation de l'amino-1-phényl-2-pyrazolin-5-one avec des aldéhydes aromatiques, qui donne une nouvelle molécule pyrazolique.
- ✓ Condensation de dicéto-*N*-phénylpyrazole avec des aldéhydes aromatiques.

Après avoir donné une synthèse bibliographique sur des matériaux mésoporeux de type HDL (Propriétés structurale, procédés de synthèse, techniques de caractérisation et d'analyse et domaine d'application), nous avons synthétisé une série de catalyseurs (HDL, spinelle et nanocomposites issus de l'assemblage des oxydes bimétalliques avec d'une phase HDL) par coprécipitation à pH constant. Dans l'objectif de contrôler la cristallinité, taille des particules, surface spécifique en ajustant certaines paramètres de comme la température, la vitesse d'ajout des solutions. La majorité des échantillons que nous avons synthétisés ont été caractérisés par : méthodes thermiques (ATG /dTG), spectroscopique (FT-IR), structurale (DRX), morphologique (MEB), analyse chimique élémentaire (EDX), texturale (BET /BHJ) et magnétique (Spectroscopie mossbauer).

Dans la dernière partie de notre travail, nous avons étudié les propriétés catalytiques des matériaux élaborés vis-à-vis de la réaction vis-à-vis de la réaction de Biginelli. Ces matériaux ont montré une bonne activité catalytique en termes de rendement et de temps. Certains, nous ont permis d'aboutir à la synthèse des nouvelles molécules hétérocycliques.

Enfin, des études électrochimiques ont également été effectuées pour la détection des polluants le 4-Nitrophenol et le mercure à l'aide des électrodes modifiées à base de la phase HDL. Ces électrodes ont montré une haute sensibilité à la détection du 4-Nitrophenol et du mercure.

Perspectives

Dans les futurs projets de recherche, nous souhaitons :

- ☐ préparer des nouveaux matériaux à base des métaux de transitions
- ☐ Assembler des matériaux lamellaires avec d'autres oxydes mixtes
- ☐ Intercaler des matériaux lamellaires par de composés organiques et inorganiques
- ☐ Effectuer un échange anionique dans l'espace interlamellaire de la phase HDL
- ☐ Evaluer le pouvoir catalytique dans d'autres réactions chimiques
- ☐ Effectuer des tests biologiques pour les molécules synthétisées
- ☐ Appliquer nos matériaux synthétiques dans d'autres champs de recherche
- ☐ Synthèse des dérivés indolines par condensation des arylamines, groupement méthylène actif et l'isatine catalysé par MgAl_2O_4 (Schéma 5.1 et 5.2), on utilise aussi les nanocomposites élaborés NPs@HDL comme catalyseurs hétérogènes (**Schéma 5.3**).

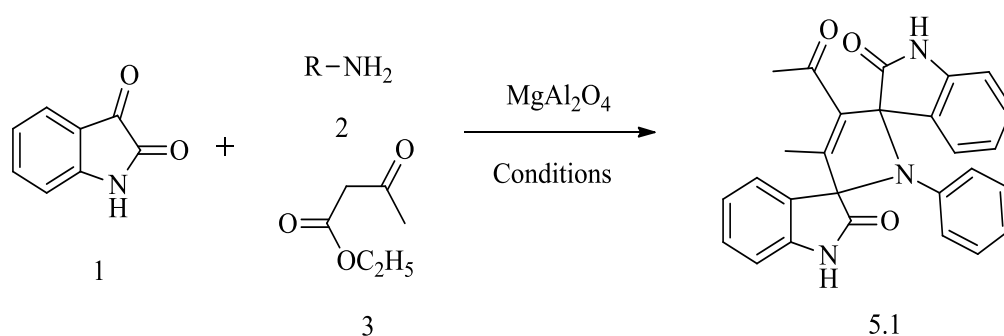


Schéma 5.1

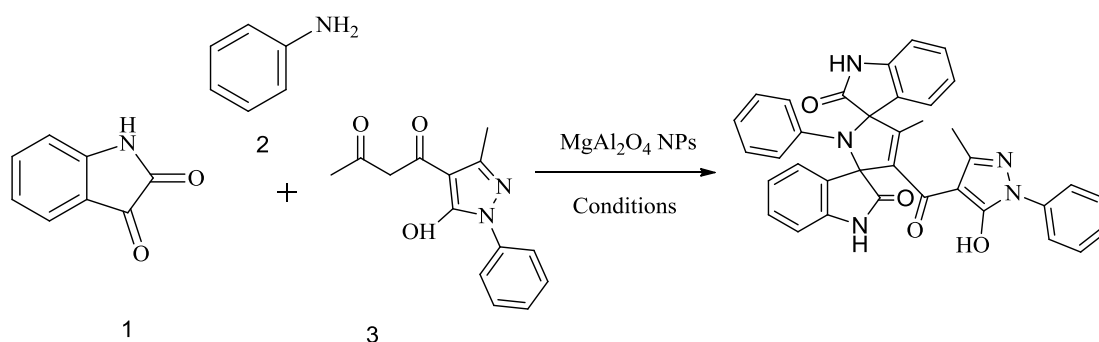


Schéma 5.2

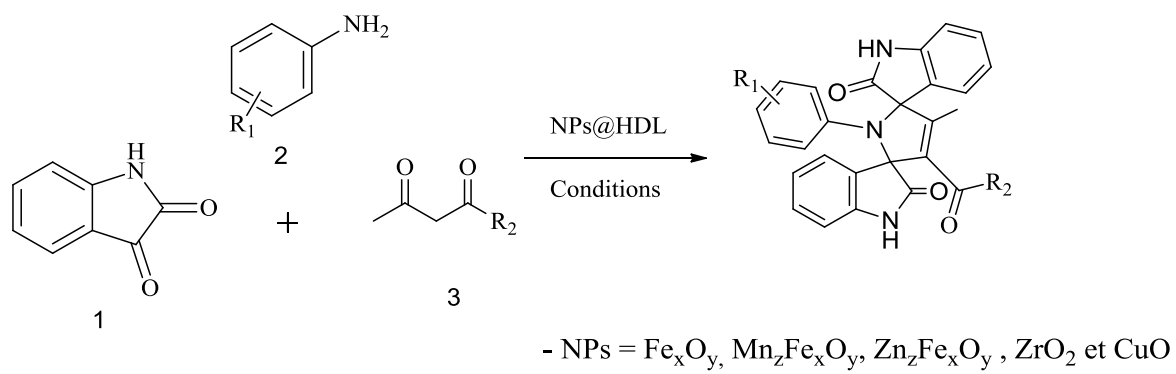


Schéma 5.3

ANNEXES

Annexe 1

Cette annexe décrit brièvement les principales techniques et quelques données supplémentaires de produits chimiques utilisés dans ce travail de thèse.

Analyse structurale par DRX

La caractérisation structurale des matériaux a été réalisée au centre d'analyse de l'Université Sultan Moulay Slimane, Béni Mellal et au centre de recherche de l'université Cadi Ayad, Marrekech. Nous avons utilisé un diffractomètre de marque Burker D8 Advance équipé d'une anticathode de cuivre $\lambda_{\text{cu}}=1.718 \text{ \AA}$ et connecté à un ordinateur par le logiciel d'exploitation «Diffract Measurement». Les diffractogrammes sont alors obtenus en ajustant les paramètres suivants :

Voltage/Intensité : 40 kV/40mA et domaine Angulaire : 2θ : 5-70° ; 2θ :10-90°

Spectroscopie IR

Les spectres IR ont été obtenus dans le domaine 400-4000 cm^{-1} sur un appareil Bruker Tensor 27 (LNCM-Rabat).

Analyse thermique par ATG-dTG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée à l'aide d'un appareil SETARAM. La vitesse de montée de la température est constante, fixée à 10°C par minute, en débutant de la température ambiante pour atteindre la température finale de 900 °C. (FP Béni-Mellal)

Microscopie électronique à Balayage (MEB)

L'observation au MEB a été réalisée par l'obtention des images de microscopie électronique, utilisant un microscope électronique à balayage JEOL /JSM-IT 100. Les échantillons ont été collés sur du " scotch " carbone double-face, sous forme de poudre ensuite revêtu par une couche d'or pour les immobiliser avant la visualisation. (Centre d'analyse, FST-Béni-Mellal).

Analyse texturale par BET

Les mesures de surface (BET) et de porosité des matériaux élaborés par un Micromeritics ASAP 2010, ont été réalisées à l'aide d'un procédé d'adsorption-désorption d'azote gazeux (théorie de Brunauer-Emmett et Teller) à 77,35 K.

(Les analyses de nos échantillons ont été effectuées au centre de recherche à la faculté des Sciences de Meknes, ainsi à l'université de Lille, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS)).

Potentiostat voltalab master 4

Les expériences électrochimiques ont été menées par un potentiostat voltalab (PGSTAT 100 modèle, Eco Chemie B.V., Utrecht, The Netherlands) contrôlé par le logiciel voltalab master 4. L'électrode à pâte du carbone modifiée par le nanocomposite a été utilisée comme électrode de travail ; l'électrode au calomel saturée comme électrode de référence et une plaque de platine a été utilisée comme contre électrode. Le pH mètre (Copenhagen, PHM210, Tacussel, French) a été utilisé pour ajuster les valeurs du pH. (LEMMI –FST Béni-Mellal).

Spectromètre de masse

La spectrométrie de masse est une méthode destructive, qui permet à la fois d'accéder à la mesure de la masse moléculaire d'une substance ainsi que d'obtenir des données structurales : la substance ionisée se trouve dans un état excité qui provoque sa fragmentation. L'analyse de ces fragments informe sur la structure de la molécule. Chacun des ions formés est caractérisé par son rapport masse/charge (m/z) et l'appareil est capable de séparer ces ions (par un champ magnétique) et de les détecter/caractériser (qualitativement et quantitativement).

Les analyses par SM ont été réalisées à l'aide d'un Waters Xevo Spectromètre de masse G2-XS QTOF à l'université de Nante (France).

Caractérisation par spectroscopie de masse (HRMS)

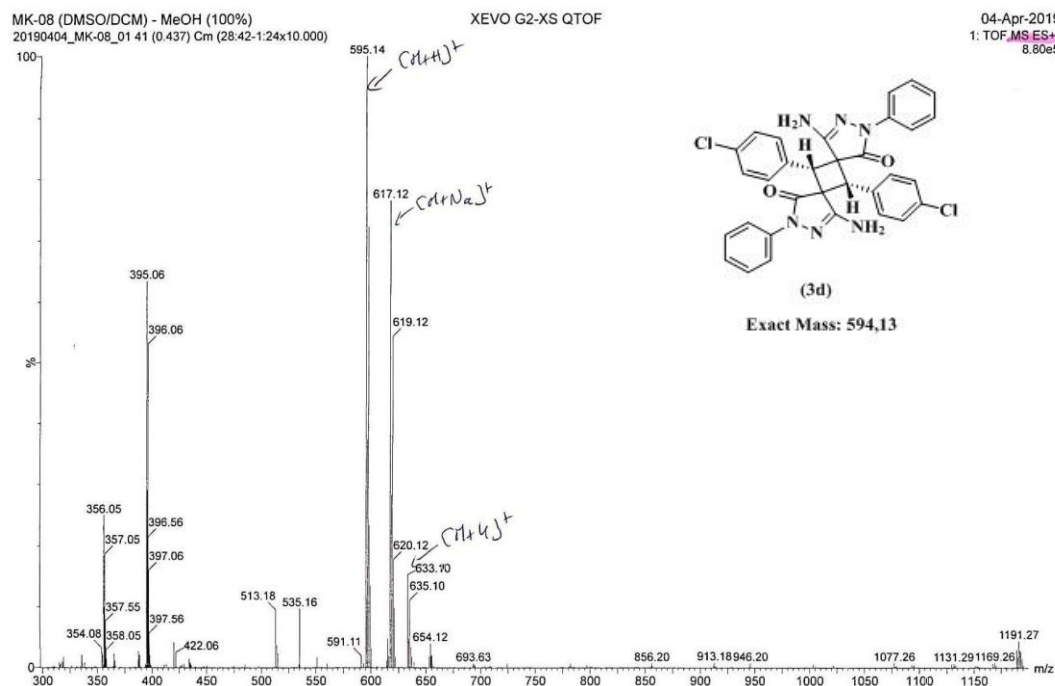
Produit (3.7b) :

Figure 81 : Spectre de masse de composé 3.7b

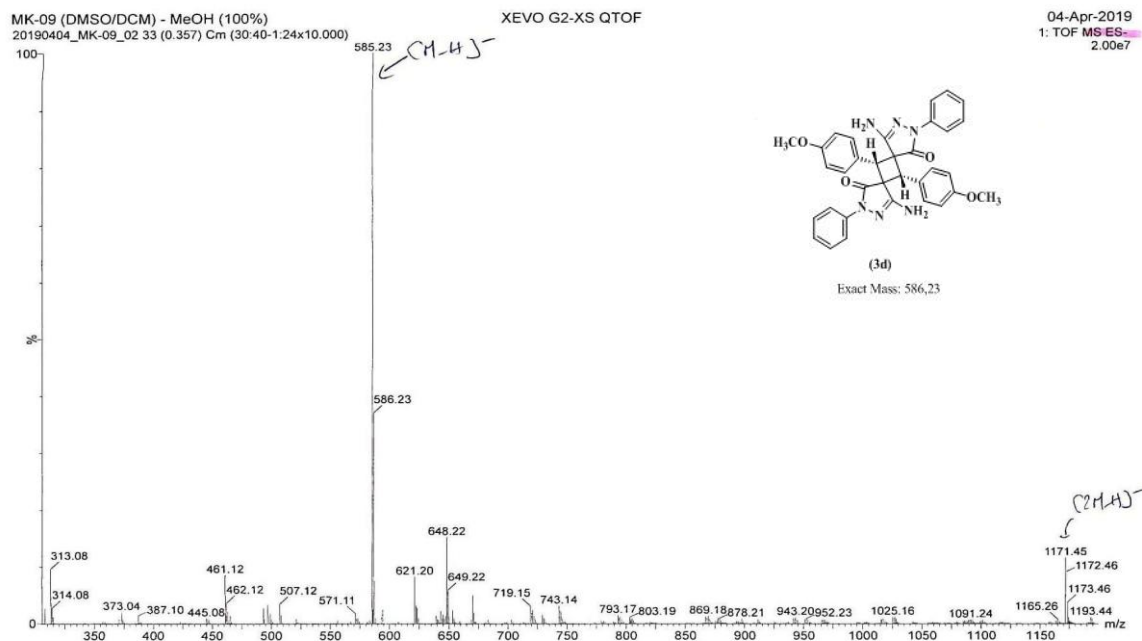
Produit (3.7d) :

Figure 82 : Spectre de masse de composé 3.7d

Caractérisation par spectroscopie par IR

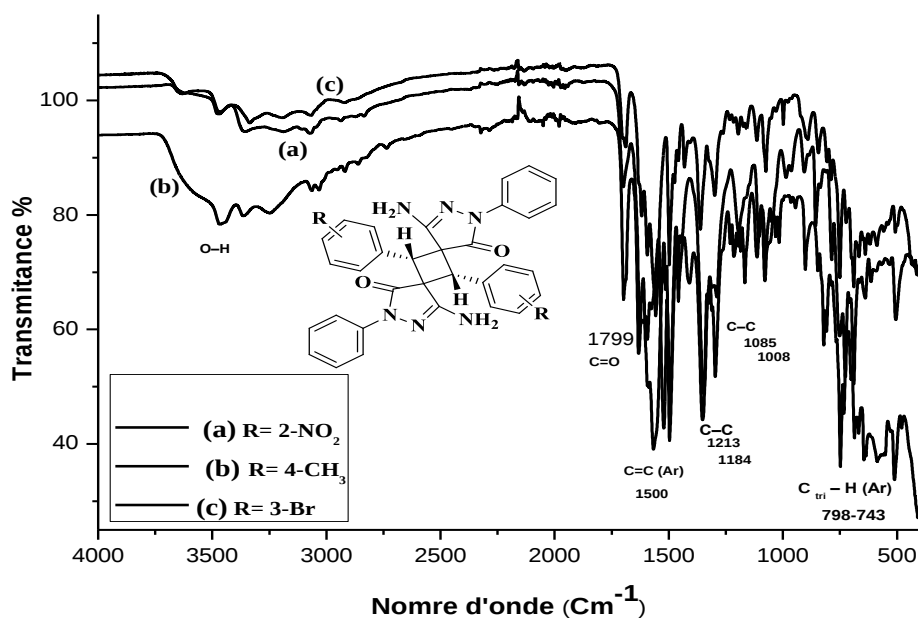


Figure 83 : Spectres IR de composés [(a) 3.7f, (b) 3.7e, (c) 3.7c]

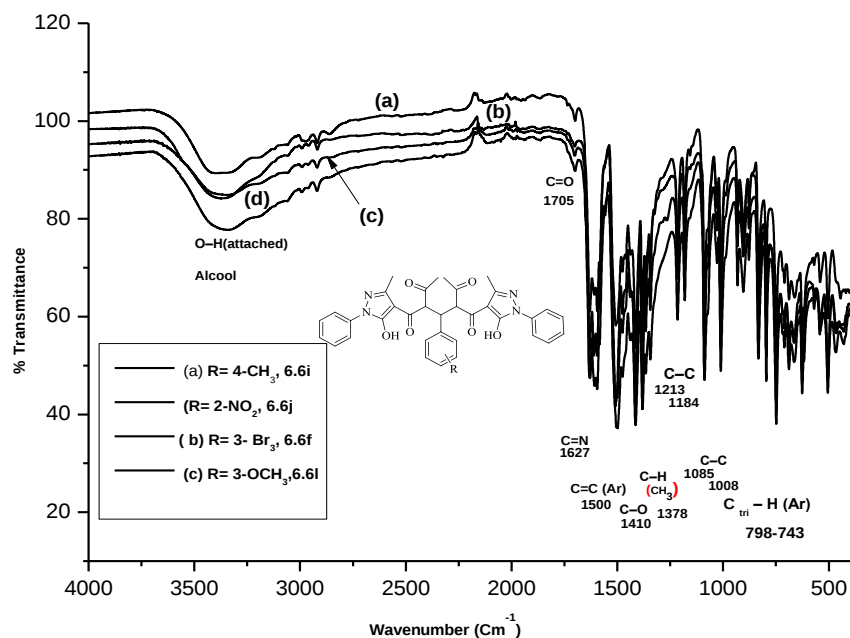
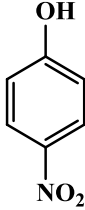


Figure 84 : Spectres IR de composés [(a) 6.6i, (b) 6.6j, (c) 6.6f, (d) 6.6l]

Propriétés physico-chimiques du 4-Nitrophénol

Les propriétés physico-chimiques du 4-Nitrophénol sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau. 5 .1 : Propriétés physico-chimiques du 4-Nitrophénol

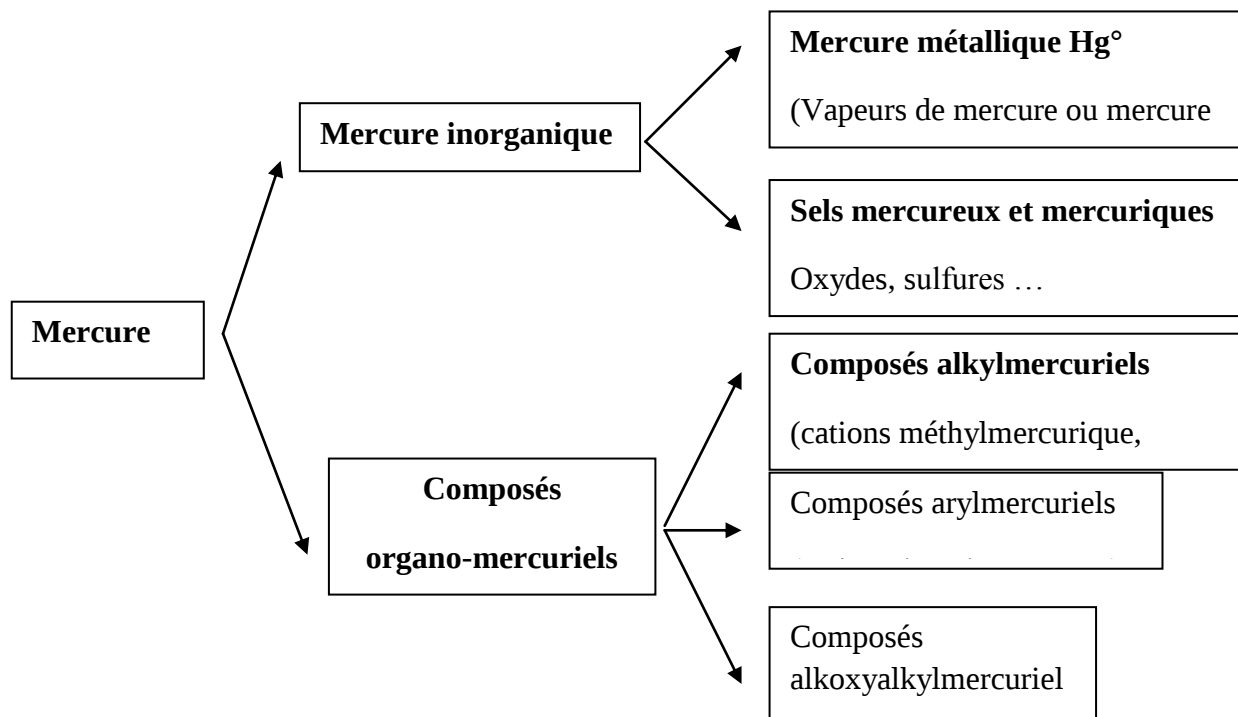
Nom	4-Nitrophénol, p-Nitrophénol (4-NP, p-NP)
Formule brute	$C_6H_5NO_3$
Structure chimique	
État physique	Solide cristallin
Couleur	Jaune pâle
Masse molaire (g/mol)	139,11
Densité (à 20°C)	1,48
Solubilité dans l'eau à $T \approx 20^\circ C$ (mg.L-1)	11600
pKa	7,15
Température d'ébullition ($T_{éb}$)	279°C
Température de fusion (T_f)	169°C

Principales formes chimiques du mercure et propriétés physico-chimiques

Le mercure est un métal aux propriétés exceptionnelles, classé historiquement, avec le plomb et le cadmium, parmi les métaux lourds.

Cet élément fait partie du groupe II B dans la classification périodique des éléments ; Pearson le classe dans la catégorie des acides mous (Picot et Proust, 1995, 1998) : il a donc une grande affinité pour une base molle comme le soufre.

Principales formes chimiques du mercure :



Les propriétés physico-chimiques du mercure diffèrent selon sa forme chimique.**Mercure inorganique****Mercure métallique**

- ♦ Le mercure est le seul métal connu qui est **liquide** à 0°C.
- ♦ **Le mercure métallique émet des vapeurs** dès 0°C : c'est, là encore, une propriété originale du mercure. Le taux de vapeurs émises augmente avec la température. A température ordinaire, la quantité de vapeurs émises est loin d'être négligeable (INRS, 1999).

Par exemple, 1 m³ d'air saturé par des vapeurs de mercure contient environ 15 mg de mercure à 20°C, et 68 mg à 40°C (Lauwerys, 2000).

- ♦ **Le mercure métallique est très faiblement soluble dans l'eau** ; sa solubilité augmente légèrement avec la température.

Un équilibre s'établit entre le mercure non dissous, le mercure en solution et les vapeurs de mercure, si bien que l'eau ne constitue pas une protection contre les vapeurs de mercure (INRS, 1999) :



Annexe 2

Cette annexe est une notice de titres et travaux, donnant le détail de tout ce qui est paru durant les années de préparation de cette thèse :

Communications scientifiques

- ✓ **Mustapha Dib**, Hajiba Ouchetto, Abdellatif Essoumhi, Khadija Ouchetto, Abderrafia Hafid, Mohammed Sajieddine, Mostafa Khouili. Synthesis and characterization of Ni/Al-Layered double hydroxides with a uniform crystallite size and high specific surface area, *International Conference on Advanced Materials, Nanosciences and Applications (ICAMANA 2019)* & Training school in Spectroscopies for Environment and Nanochemistry, December 10th-13th, **2019, Oujda-Morocco**. ID 513
- ✓ **Mustapha Dib**, Hajiba Ouchetto, Abdellatif Essoumhi, Soufiane Akhramez, Hicham Fadili, Khadija Ouchetto, Abderrafia Hafid, Mohammed Sajieddine, Mostafa Khouili, An efficient and green reaction of isatin, ethyl acetate and substituted aniline using $MgAl_2O_4$ Nanocrystalline as heterogeneous catalyst. *Journées Scientifiques Internationales*, “Chimie Moléculaire, Matériaux & Perspectives”, FST **Béni-Mellal**, 31 Octobre- 31 Novembre **2019**. CO12.P23
- ✓ S. Akhramez, H. Fadili, **M. DIB**, C. Zanane, H. Ayad. A. HAFID, N. El-Abbadi, M. KHOULI, “Efficient one-pot synthesis of pyrazolo-enaminones, bispyrazoles and bipyrazolopyridines and their biological properties. “ *Chimie Moléculaire, Matériaux & Perspectives*”, FST **Béni-Mellal**, 31 Octobre- 31 Novembre **2019**. CO : 03.P15.
- ✓ Amal EL Khanchaoui, Mohamed Sajieddine, **Mustapha Dib**, Mohammed Mansori and Abdellatif Essoumhi, From layered double hydroxides to spinel ferrites : Characterization , and magnetic properties of nanoparticles, *International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM 2019)*, June 25-27, **2019, Cappadocia, Turkey**. CO1.
- ✓ Amal EL Khanchaoui, Mohamed Sajieddine, **Mustapha Dib**, and Abdellatif Essoumhi, synthesis and characterization of spinel ferrites MFe_2O_4 (M=Mg,Co and Ni) derived from layered double hydroxides. *International Congress: Applied Materials for the Environment*, **Agadir 2018**, Decembre 5-7, CA26.p148
- ✓ **Mustapha Dib**, Hajiba Ouchetto, Soufiane Akhramez , Hicham Fadili , Khadija Ouchetto, Abderrafia Hafid, Abdellatif Essoumhi, Mohammed Sajieddine and Mostafa Khouili, “Synthesis and Characterization of Mg/Al- Carbonate Layered Double Hydroxides and

their Catalytic Application”, 2^{ème} édition de l'Ecole de Printemps : Matériaux, Propriétés & Applications (MPA-2) ; **Nador**, 17 et 18 Avril **2017**, CO2.

- ✓ **Mustapha Dib**, Hajiba Ouchetto, Soufiane Akhramez , Hicham Fadili , Khadija Ouchetto, Abderrafia Hafid, Abdellatif Essoumhi, Mohammed Sajieddine and Mostafa Khouili, Magnesium-Aluminum Carbonate Layered double Hydroxides : Solid base catalysts for synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-one, *ICMES 2016*, December **2016**, **Oujda**, Morocco, pp.446.
- ✓ **Mustapha Dib**, Hajiba Ouchetto, Soufiane Akhramez, Hicham Fadili , Khadija Ouchetto, Abderrafia Hafid, Abdellatif Essoumhi, Mohammed Sajieddine and Mostafa Khouili, “Magnesium-Aluminum Mixed Oxide Catalyst for Biginelli Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-one”, *6th International Meeting on Chemometrics, Quality and Molecular Chemistry*, April 21-23, **2016**, **Beni Mellal**, Morocco, PP.26
- ✓ **Mustapha Dib**, Soufiane Akhramez, Hajiba Ouchetto, Khadija Ouchetto, Abderrafia Hafid, Abdellatif Essoumhi, and Mostafa Khouili “Synthesis and Characterization of Mg-Al-CO₃-LDH: A Highly Efficient Catalyst for the Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones and Thiones analogs by Biginelli Reaction under Solvent-Free Conditions , - *3rd International Chemical Engineering and Chemical Technologies Conference*, Nov.30-Dec.1.**2015 Istanbul**, Turkey, pp. 55.

Articles publiés

- ✓ **Mustapha Dib**, Hajiba Ouchetto, Khadija Ouchetto, Abderrafia Hafid, Mostafa Khouili, *Current Organic Synthesis*, 2020, 17, 00. DOI : [10.2174/1570179417666201216162055](https://doi.org/10.2174/1570179417666201216162055)
- ✓ Soufiane Akhramez, Youness Achour, **Mustapha Dib**, Lahoucine Bahsis, Hajiba Ouchetto, Abderrafia Hafid, Mostafa Khouili, Mohammadine El Haddad, *Current Chemical Biology*, **2020**, Vol 14, N° 2, **00**.

[DOI: 10.2174/2212796814999200918175018](https://doi.org/10.2174/2212796814999200918175018)
- ✓ **Mustapha Dib**, Hajiba Ouchetto, Soufiane Akhramez, Hicham Fadili, Abdellatif Essoumhi, Khadija Ouchetto, Abderrafia Hafid, Mohammed Sajieddine, Mostafa Khouili, *Materials Today: Proceedings* 22 (**2020**) 104–107 (Elsevier).

- ✓ **Mustapha Dib**, Hajiba Ouchetto, Soufiane Akhramez, Hicham Fadili , Khadija Ouchetto, Abderrafia Hafid, Abdellatif Essoumhi, Mohammed Sajieddine and Mostafa Khouili , *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research.*, **2018**, 10 (8), 106-116.

Articles en cours de rédaction

- ⊕ Assembly of iron oxide and metal iron oxide nanoparticles by layered double hydroxides: Structural and magnetic properties study.
- ⊕ Synthesis and characterization of Ni/Al-LDH mesoporous materials with a uniform crystallite size and high specific surface area.
- ⊕ Preparation of MgAl₂O₄ Nanocrystalline as a heterogeneous catalyst for green and facile one-step multicomponent synthesis of spiro-indole compounds at ambient temperature
- ⊕ *Iron oxide-NPs@Mg/Al-LDH* mesoporous magnetic modified carbone electrode for efficient electrochemical detection of 4-nitrophenol
- ⊕ New efficient modified carbon paste electrode by *Fe₂O₃@Ni/Al-LDH* mesoporous nanocomposite for the electrochemical detection of mercury Hg (II)