



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Organique

Par :

**Melle KISSI Hidayet**

Sur le thème

---

## **Réaction de condensation, Aldolisation et crotonisation catalysée par des argiles modifiées**

---

Soutenu publiquement le 02 juin 2026 à Tlemcen devant le jury composé de :

|                         |                     |                       |               |
|-------------------------|---------------------|-----------------------|---------------|
| Mr Ziani Cherif Houcine | Professeur          | Université de Tlemcen | Président     |
| Mme Rekkab Ilhem        | Professeure         | Université de Tlemcen | Examinatrice  |
| Mme Berrahou            | Maitre assistante B | Université de Tlemcen | Encadrante    |
| Harchaoui Ghezlane      |                     |                       |               |
| Mme Bedrane Soumeiya    | Professeure         | Université de Tlemcen | Co-encadrante |

*Année Universitaire : 2025 ~ 2026*

# DÉDICACE

## **À mes chers parents**

Aucun mot ne saurait exprimer ma profonde gratitude pour votre amour inconditionnel, vos sacrifices et votre soutien infini. Vous avez toujours été mes piliers, ma lumière dans l'ombre et ma force dans les épreuves. Vous m'avez appris la valeur de l'effort, du courage et de la persévérance. Que ce travail soit le reflet de votre éducation, le fruit de vos prières et votre plus grande fierté.

## **À mes frères et sœur**

Merci pour votre soutien, vos encouragements et votre présence constante. Vous êtes mes repères au quotidien, ceux qui m'ont permis d'avancer avec confiance, ténacité et détermination.

## **À mes amies**

Merci pour vos mots, votre écoute et votre réconfort dans les moments d'incertitude et de fatigue. Votre présence m'a aidé à garder le cap et à rester fidèle à mes objectifs.

## Remerciements :

Avant tout, je remercie Dieu le Tout-Puissant de m'avoir accordé la force, la volonté et la patience nécessaires pour mener à bien ce travail de recherche.

Mes plus vifs et profonds remerciements s'adressent tout particulièrement à Monsieur **Ziani Cherif Chewki**, Professeur et directeur du laboratoire de catalyse et de synthèse chimie organique (LCSCO). Je lui exprime ma reconnaissance la plus sincère pour son soutien indéfectible, ses précieux conseils, ses constants encouragements et son immense savoir-faire. Son accompagnement, tant sur le plan professionnel que personnel, a été déterminant tout au long de mon parcours, et c'est grâce à lui que j'ai trouvé l'inspiration et le courage de m'engager dans cette spécialité.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon encadrante, Madame **Berrahou-Harchaoui Ghezlane**, pour avoir encadré ce mémoire de recherche.

Mes remerciements s'adressent aussi à Madame la Professeure **Rekkab Ilhem** pour l'intérêt qu'elle porte à ce travail en acceptant de siéger parmi les membres de mon jury.

J'exprime ma profonde considération à Monsieur **Ziani Cherif Houcine**, membre de mon jury et professeur tout au long de mon parcours universitaire, que je considère comme un véritable modèle de rigueur et un exemple à suivre.

Je remercie Monsieur le Professeur **Mostfa Kara Bachir** pour son soutien, son professionnalisme exemplaire et son précieux savoir-faire qu'il a toujours partagé avec bienveillance.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur **Benabdellah Mohamed**. C'est grâce à lui, à sa pédagogie et à sa transmission rigoureuse des techniques de laboratoire que j'ai pu acquérir l'autonomie nécessaire pour mener à bien mes travaux. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je salue également Madame la Professeure **Bedrane Soumeiya** pour ses enseignements et son accompagnement durant mon cursus.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance à l'ensemble des professeurs et enseignants qui ont contribué à ma formation tout au long de mon parcours universitaire, ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

## Table des matières

**Introduction Générale :** .....Error! Bookmark not defined.

**CHAPITRE 01 :** .....Error! Bookmark not defined.

**État de l'art sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) ...**Error! Bookmark not defined.

**1. Introduction :** .....Error! Bookmark not defined.

**2. Architecture cristallographique : du modèle de la brucite aux HDL .....** Error! Bookmark not defined.

2.1. Le socle structural : La brucite..... Error! Bookmark not defined.

2.2. La transition par substitution isomorphe : ..... Error! Bookmark not defined.

2.3 Formulation et modularité : ..... Error! Bookmark not defined.

**3. Propriétés physico-chimiques et réactivité de surface :**.....Error! Bookmark not defined.

**3.1 Propriétés physico-chimiques :** .....Error! Bookmark not defined.

• L'échange anionique : ..... Error! Bookmark not defined.

• Stabilité : ..... Error! Bookmark not defined.

3.2 Réactivité de surface : ..... Error! Bookmark not defined.

**4. Comportement thermique et genèse des oxydes mixtes :**.....Error! Bookmark not defined.

4.1 La calcination : vers des matériaux à haute réactivité : ..... Error! Bookmark not defined.

**5. Le phénomène de reconstruction "effet mémoire" :**.....Error! Bookmark not defined.

**6. Méthodes de synthèse des HDLs :** .....Error! Bookmark not defined.

6.1 La Co-précipitation à pH constant : ..... Error! Bookmark not defined.

6.2 L'échange ionique : ..... Error! Bookmark not defined.

6.3 Méthode hydrothermale urée : ..... Error! Bookmark not defined.

**CHAPITRE 01 :** .....Error! Bookmark not defined.

**Les hydroxydes doubles lamellaires en catalyse de condensation .....** Error! Bookmark not defined.

**1. Introduction :** .....Error! Bookmark not defined.

**2. Mécanisme général de condensation sur catalyseur solide basique :.....** Error! Bookmark not defined.

2.1 Adsorption et déprotonation du composé carbonyle : ..... Error! Bookmark not defined.

2.2 Attaque nucléophile sur le second carbonyle : ..... Error! Bookmark not defined.

2.3 Régénération du site basique par désorption : ..... Error! Bookmark not defined.

**3. Condensation d'Aldol :** .....Error! Bookmark not defined.

3.1 Synthèse de la méthylpseudoionone (Condensation Citral / MEK) : ..... Error! Bookmark not defined.

3.2 Synthèse de biocarburants (Condensation Furfural / Acétone) : ..... Error! Bookmark not defined.

**4. Condensation de Knoevenagel :** .....Error! Bookmark not defined.

**Reference :** .....Error! Bookmark not defined.

**CHAPITRE 02 :** .....Error! Bookmark not defined.

**Partie expérimentale .....**Error! Bookmark not defined.

|                                                                                    |                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| <b>1. Introduction :</b>                                                           | .....Error! Bookmark not defined.  |
| <b>2. Solvant et réactif utilisés :</b>                                            | .....Error! Bookmark not defined.  |
| <b>3. Matériel et méthodes :</b>                                                   | .....Error! Bookmark not defined.  |
| 3.1 Dispositif de synthèse :                                                       | ..... Error! Bookmark not defined. |
| 3.2 Appareillage :                                                                 | ..... Error! Bookmark not defined. |
| <b>4. Préparation et traitement des catalyseurs :</b>                              | .....Error! Bookmark not defined.  |
| 4.1 L'activation thermique (Calcination) :                                         | ..... Error! Bookmark not defined. |
| 4.2 Réhydratation des HDL :                                                        | ..... Error! Bookmark not defined. |
| 4.3 Modification chimique :                                                        | ..... Error! Bookmark not defined. |
| <b>5. Méthodologie des tests catalytiques :</b>                                    | .....Error! Bookmark not defined.  |
| 5.1 Choix des réactions modèles :                                                  | ..... Error! Bookmark not defined. |
| 5.2 Protocole opératoire standard :                                                | ..... Error! Bookmark not defined. |
| 5.3 Calcul des performances catalytiques :                                         | ..... Error! Bookmark not defined. |
| <b>6. Techniques d'analyse et appareillage :</b>                                   | .....Error! Bookmark not defined.  |
| 6.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :                     | ..... Error! Bookmark not defined. |
| 6.2 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) : | ..... Error! Bookmark not defined. |
| <b>Référence</b>                                                                   | .....Error! Bookmark not defined.  |
| <b>1. Introduction :</b>                                                           | .....Error! Bookmark not defined.  |
| <b>2. Condensation de Knoevenagel :</b>                                            | .....Error! Bookmark not defined.  |
| 2.1. Benzaldéhyde et malononitrile :                                               | ..... Error! Bookmark not defined. |
| 2.1.1. Analyse par IFR :                                                           | ..... Error! Bookmark not defined. |
| 2.1.2. Analyse par GC-MS :                                                         | ..... Error! Bookmark not defined. |
| 2.2. Benzaldéhyde cyanoacétate de méthyl :                                         | ..... Error! Bookmark not defined. |
| 2.2.1. Analyse par IFRT :                                                          | ..... Error! Bookmark not defined. |
| 2.2.2. Analyse par couplage GC-MS:                                                 | ..... Error! Bookmark not defined. |
| 2.3. Proposition de mécanisme :                                                    | ..... Error! Bookmark not defined. |
| <b>3. Autocondensation du butanal :</b>                                            | .....Error! Bookmark not defined.  |
| 3.1 Analyse FTIR :                                                                 | ..... Error! Bookmark not defined. |
| 3.2. Analyse par GC-MS:                                                            | ..... Error! Bookmark not defined. |
| <b>4. Réaction d'aldolisation :</b>                                                | .....Error! Bookmark not defined.  |
| 4.1. Analyse par FTIR :                                                            | ..... Error! Bookmark not defined. |
| <b>5. Caractéristiques physico-chimiques des produits synthétisés :</b>            | .....Error! Bookmark not defined.  |
| <b>6. Propriétés texturales et structurales des HDL utilisés :</b>                 | .....Error! Bookmark not defined.  |
| <b>Conclusion générale :</b>                                                       | .....Error! Bookmark not defined.  |

|                                                                                        |                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>Figure 1 :</b> structure de Brucite $Mg(OH)_2$ [8] .....                            | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Figure 2:</b> schéma de structure des HDLs [10] .....                               | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Figure 3:</b> Schéma réactionnel de synthèse de la méthylpseudoionone.....          | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Figure 4:</b> Schéma réactionnel de synthèse de biocarburants [19].....             | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Figure 5:</b> Schéma réactionnel de knoevenagel en présence de CuMgAl-HDL [21]..... | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Figure 6:</b> montage à reflux utilisé [22].....                                    | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Figure 7:</b> Réaction de knoevenagel du benzaldéhyde et malononitrile....          | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Figure 8:</b> schéma réactionnel de l'autocondensation du butana                    | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Figure 9:</b> fragmentation de 2-ethylhex-2-énal .....                              | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Figure 10:</b> schéma réactionnel de l'aldolisation.....                            | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Figure 11:</b> . Caractéristiques physico-chimiques des produits synthétisés        | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Figure 12:</b> Propriétés texturales et structurales des HDL utilisés .....         | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Figure 13:</b> Analyse FTIR de benzylidène-malononitrile.....                       | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Figure 14:</b> Analyse FTIR de Benzaldéhyde cyanoacétate de méthyl .....            | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Figure 15:</b> Analyse FTIR de l'aldolisation.....                                  | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Tableau 1:</b> solvants et réactifs utilisés.....                                   | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Tableau 2:</b> Fragmentation du benzylidène-malononitrile .....                     | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Tableau 3:</b> Conversion de condensation de kn1 .....                              | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Tableau 4:</b> fragmentation du $\alpha$ -cyanoacetate de méthyle.....              | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Tableau 5:</b> Conversion de condensation de kn2 .....                              | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| <b>Tableau 6:</b> récapitulatif des tests catalytiques d'aldolisation .....            | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |

## LISTES DES ABRÉVIATIONS :

**HDL** : hydroxydes double lamellaires

**MEK** : méthyléthylcétone

**MPI** : méthylpseudoionone

**KN1** : Knoevenagel (Série 1)

**KN2** : Knoevenagel (Série 2)

**MgAl-HDL** : hydroxyde double lamellaire brut non calciné

**MgAl-cal** : hydroxyde double lamellaire calciné

**MgFe-HDL** : hydroxyde double lamellaire brut non calciné

**MgFe-cal** : hydroxyde double lamellaire calciné

**NiAl-HDL** : hydroxyde double lamellaire brut non calciné

**MgAl-urée** : hydroxyde double lamellaire brut non calcinés

**MgAl-urée-cal** : hydroxyde double lamellaire calciné

# *Introduction Générale :*



La formation de liaisons carbone-carbone est très importante en chimie organique. Elle permet de créer des molécules complexes qui sont nécessaires pour la synthèse de produits chimiques à haute valeur ajoutée. Ce processus repose principalement sur la génération de carbanions, qui sont obtenus en enlevant un proton d'une liaison C-H avec l'aide d'une base.

Historiquement, les réactions telles que les condensations d'Aldolisation, de Knoevenagel ou l'addition de Michael nécessitaient l'utilisation de bases liquides classiques comme l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou l'hydroxyde de potassium (KOH). Cependant, ces procédés sont aujourd'hui considérés comme problématiques car ils nécessitent souvent des quantités importantes de réactifs, génèrent des volumes importants de déchets et posent des problèmes de corrosion et d'élimination des déchets[1].

La catalyse hétérogène est une alternative stratégique et écologique. L'utilisation de catalyseurs solides basiques, tels que les oxydes alcalino-terreux, les zéolites ou les hydrotalcites, transforme la dynamique de synthèse. Contrairement aux bases liquides, ces solides sont non corrosifs et permettent une séparation et une récupération simplifiées du catalyseur et des solvants. Par exemple, l'utilisation des hydrotalcites permettent d'obtenir des rendements élevés et une sélectivité élevée dans diverses réactions de condensation et d'addition[2].

En minimisant l'impact environnemental et en optimisant les coûts opératoires, la catalyse hétérogène représente désormais un enjeu majeur pour le développement d'une chimie durable et économiquement viable[3]. Dans cette optique, les hydrotalcites ou hydroxydes double lamellaires (HDL), décrits comme des argiles anioniques synthétiques, apparaissent comme des candidats d'exception. Leur structure modulable permet d'ajuster finement la densité et la force des sites basiques nécessaires aux étapes de déprotonation lors de la condensation[2].

L'objectif de ce travail de recherche est d'évaluer l'efficacité de ces argiles modifiées en tant qu'alternatives vertes. Nous visons à corréliser leurs propriétés physico-chimiques avec leurs performances catalytiques dans les réactions de condensation. Notre but est de comprendre comment les hydrotalcites peuvent être utilisées pour créer une chimie plus durable et plus respectueuse de l'environnement.

***CHAPITRE 01 :***  
***État de l'art sur les Hydroxydes***  
***Doubles Lamellaires (HDL)***

## 1. Introduction :

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) se distinguent comme une catégorie d'exception parmi les nanomatériaux structurés. Souvent qualifiés de structures « sur mesure », ils se définissent par une organisation en feuillets bidimensionnels capable d'héberger , par intercalation, une grande variété d'anions au sein de leur espace interlamellaire [4].

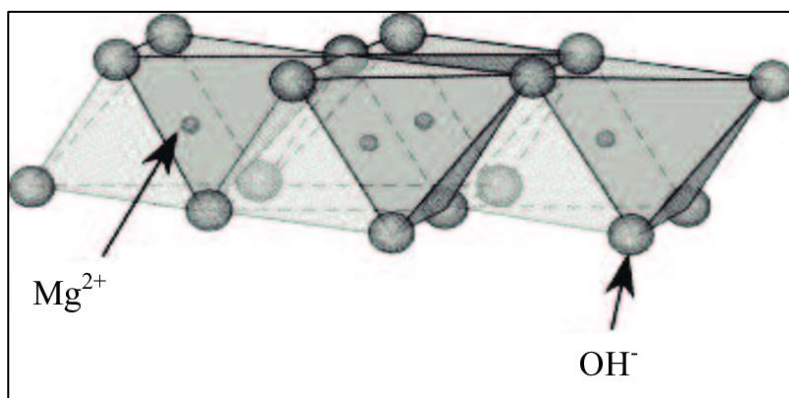
Cette flexibilité structurale et chimique ouvre la voie à des applications technologiques majeures ; si leur rôle est déjà bien établi dans le secteur pharmaceutique notamment comme vecteurs intelligents pour la délivrance ciblée de médicaments[1], ou dans la restauration environnementale pour l'élimination et le piégeage des polluants[5]. C'est en catalyse hétérogène qu'ils révèlent tout leur potentiel, offrant des solutions innovantes et modulables pour la synthèse chimique[4].

## 2. Architecture cristallographique : du modèle de la brucite aux HDL

La structure cristalline de la brucite est très importante pour comprendre la géométrie des hydrotalcites. Nous allons voir, ici, comment utiliser ce modèle minéral simple pour comprendre les hydrotalcites et comment cela conduit à des changements structuraux complexes dans ces matériaux qui ont une structure en couches.

### 2.1. Le socle structural : La brucite

La structure des HDL s'inspire directement de celle de la brucite,  $Mg(OH)_2$  (figure1)[6]. Dans ce minéral, les cations magnésium ( $Mg^{2+}$ ) occupent le centre d'octaèdres coordonnés par six groupements hydroxyle ( $OH^-$ ). Ces unités structurales s'assemblent par le partage de leurs arêtes pour constituer des feuillets plans infinis. Dans sa forme pure, la brucite présente des couches électriquement neutres, puisque la charge positive des cations est rigoureusement compensée par celle des anions hydroxyles [4].



**Figure 1** : structure de Brucite  $Mg(OH)_2$  [7]

## 2.2. La transition par substitution isomorphe :

Le passage de ce modèle neutre à l'édifice complexe des HDL repose sur un mécanisme de substitution isomorphe [8].

- **L'insertion des cations trivalents :** Une partie des cations divalents, comme le magnésium ( $Mg^{2+}$ ), dans le feuillet est remplacée par des cations trivalents, comme l'aluminium ( $Al^{3+}$ ), qui ont un rayon ionique similaire [8].
- **La rupture de l'équilibre électrique :** Ce remplacement partiel crée un excès de charges positives dans le feuillet [8].
- **La compensation interlamellaire :** Pour rétablir la neutralité de la structure, des anions de compensation ( $An^-$ ) et des molécules d'eau s'insèrent dans l'espace entre les couches, formant une structure en "sandwich"[8].

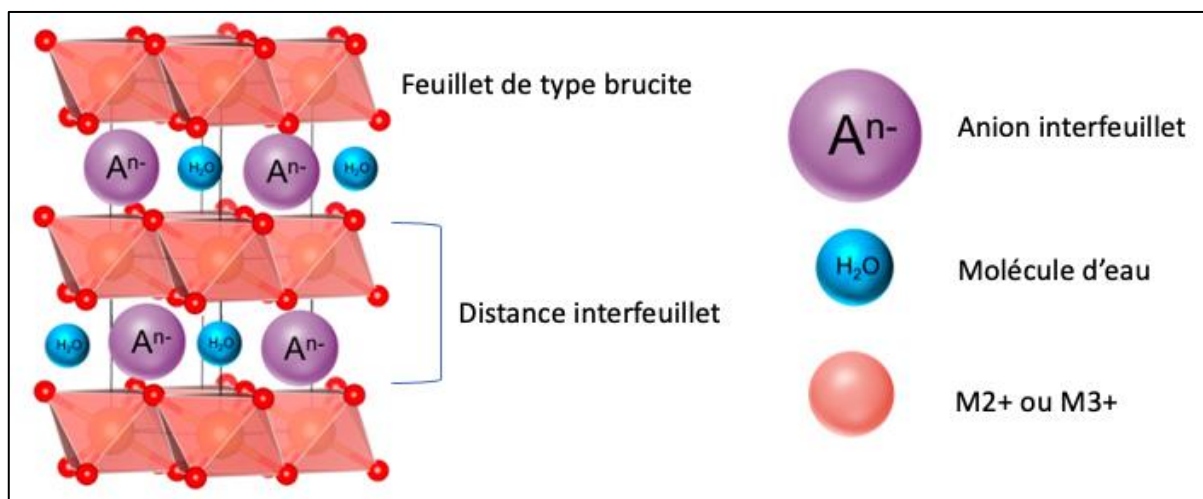
## 2.3 Formulation et modularité :

Cette architecture modifiée suit une formulation chimique générale qui est la suivante :



- Le paramètre  $x$  représente le taux de substitution : défini comme le ratio molaire du cation trivalent  $M^{3+}$  par rapport à la somme des cations  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$ [6] .
- $M^{2+}$  et  $M^{3+}$  désignent respectivement les métaux divalents et trivalents qui constituent les feuillets.
- $An^{n-}$  représente l'anion compensateur interfeuillet de charge  $n$ , garant de l'électroneutralité de la structure.

Cette grande flexibilité structurale permet d'ajuster finement la nature de ces métaux et de ces anions en fonction des besoins, faisant des HDL des matériaux hautement personnalisables pour diverses applications [7].



**Figure 2:** schéma de structure des HDLs [9]

### 3. Propriétés physico-chimiques et réactivité de surface :

#### 3.1 Propriétés physico-chimiques :

Les propriétés physico-chimiques des hydroxydes doubles lamellaires dépendent directement de la variabilité de leurs composition chimique et de l'architecture en feuillets.

- La surface spécifique :

La surface spécifique élevée de ces matériaux est une caractéristique importante dans leurs rôles d'adsorbants ou de catalyseurs. En effet la densité de charge des feuillets influe considérablement sur la réactivité de surface ; plus la densité de charge sera élevée, plus les feuillets s'attireront et plus l'espace interfeuillet sera réduit et donc la surface spécifique [1] [12]. Ce phénomène influe sur la présence des sites actifs des HDL et diminue donc leurs réactivités.

- L'échange anionique :

Les anions situés entre les feuillets peuvent être échangés avec d'autres anions présents en solution. Cette propriété est fondamentale et permet d'utiliser les hydrotalcites pour l'élimination des polluants et la restauration environnementale [1].

- Stabilité :

Les HDL sont stables en milieu basique à neutre, ce caractère permet l'utilisation de ces matériaux dans le domaine médical comme diffuseurs de médicaments et antibiotiques [10]. et dans le développement des biocapteurs.

### 3.2 Réactivité de surface :

Les hydroxydes doubles lamellaires sont très efficaces en tant que catalyseurs basiques [1]. Ces composés sont très performants pour des réactions qui créent des liaisons entre atomes de carbone, comme les condensations de Knoevenagel, les additions de Michael et la condensation aldolique [11]. La présence d'ions hydroxyde dans la structure est la raison pour laquelle les HDL sont très utiles. Ils peuvent remplacer les bases solubles classiques dans certaines réactions chimiques.

## 4. Comportement thermique et genèse des oxydes mixtes :

### 4.1 La calcination : vers des matériaux à haute réactivité :

La transformation thermique des composés de type hydrotalcites en oxydes mixtes est un processus complexe. Il dépend fortement de la nature des cations et des conditions opératoires. Cette décomposition implique de profonds réarrangements structuraux à l'échelle atomique. Ce phénomène se déroule principalement en deux étapes, qui combinent des phénomènes de déshydratation, de migration cationique et d'effondrement structural.

- **Déshydratation et réarrangement cationique local :**

La première étape de la calcination a lieu à basse température, généralement inférieure 200°C. Elle est principalement causée par l'évaporation de l'eau physisorbée et de l'eau présente entre les feuillets [12]. Lors de cette phase, il se produit une légère modification de la structure. L'arrangement global en feuillets est brièvement préservé. Cependant, l'environnement proche des cations trivalents subit de profonds changements. Ces cations, initialement situés dans les sites octaédriques des feuillets, se déplacent en partie hors du plan structural. Ils occupent alors l'espace interfeuille et adoptent temporairement une coordination tétraédrique [12]. Ce déplacement précoce des atomes est une étape cruciale, il prépare le réseau cristallin à sa restructuration tridimensionnelle qui aura lieu plus tard.

- **Effondrement structural et genèse de la phase oxyde mixte :**

Lorsque la température atteint une plage comprise entre 300°C et 400°C, la décomposition thermique devient définitive [12]. Cette deuxième étape se caractérise par deux phénomènes qui se produisent en même temps et qui nécessitent de l'énergie :

La perte d'hydroxyle (groupements OH<sup>-</sup>) des feuillets octaédriques, qui sont libérés sous forme de vapeur d'eau. Puis la décomposition des anions qui se trouvent entre les feuillets, notamment la libération de dioxyde de carbone dans le cas où des carbonates sont présents [12].

La disparition simultanée des hydroxyles et des anions entre les feuillets entraîne l'effondrement de la structure à deux dimensions initiales. Les feuillets se rapprochent et s'imbriquent pour former un oxyde mixte à trois dimensions qui est très désorganisé. Les cations sont alors répartis de manière aléatoire dans les espaces entre les atomes d'oxygène, qui forment un réseau cubique à faces centrées[12].

## 5. Le phénomène de reconstruction "effet mémoire" :

En raison de la structure désordonnée et ouverte des oxydes calcinés, ils manifestent une réactivité extrêmement élevée vis-à-vis de l'humidité et du dioxyde de carbone ambiants. Ils tendent à se réhydrater instantanément pour reformer la structure hydrotalcites initiale par "effet mémoire " [13]. Cette propriété impose des précautions rigoureuses de conservation sous atmosphère inerte ou le recours à des caractérisations in-situ pour appréhender la véritable nature de la phase active[13].

## 6. Méthodes de synthèse des HDLs :

### 6.1 La Co-précipitation à pH constant :

La co-précipitation à pH constant s'impose comme la technique de référence pour l'élaboration des structures de type hydrotalcites. Elle repose sur l'ajout en goutte à goutte et de manière contrôlée d'une solution contenant des sels métalliques ( $M^{2+}$  et  $M^{3+}$ ) sur la solution contenant l'anion à intercaler (en général  $Na_2CO_3$ ) dans un réacteur [6]. Le pH est maintenu à une valeur cible optimale souvent entre 8 et 10 tout au long de la synthèse grâce à un système de régulation précis qui utilise une base de type NaOH. Cette stabilité du pH permet d'aligner la vitesse de précipitation des différents cations métalliques, ce qui garantit l'homogénéité chimique des feuillets et empêche la formation de phases d'hydroxydes simples isolées[6].

### 6.2. L'échange ionique :

L'échange d'ions est privilégié lorsque les méthodes directes s'avèrent inopérantes, notamment lorsque les anions cibles présentent une instabilité en milieu fortement basique ou une faible affinité intrinsèque pour la structure lamellaire[14]. Cette méthode de post-synthèse consiste à substituer des anions labiles (tels que les nitrates ou les chlorures) par les entités souhaitées. Cette technique fait de l'échange ionique un outil indispensable pour la fonctionnalisation des HDL[14].

### 6.3. Méthode hydrothermale urée :

Contrairement à la méthode classique de co-précipitation à pH constant, la synthèse des HDL par l'urée repose sur une libération contrôlée et in-situ de la base. En chauffant le milieu entre 85°C et 100°C, l'hydrolyse lente du précurseur ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) induit une hausse parfaitement homogène du pH. Ce processus limite drastiquement le phénomène de nucléation rapide. La croissance des cristaux s'en trouve ainsi privilégiée, ce qui permet d'obtenir des plaquettes hexagonales d'une grande pureté et hautement cristallines.[15,16]



## ***CHAPITRE 01 :***

### ***Les hydroxydes doubles lamellaires en catalyse de condensation***

## 1. Introduction :

Les carbanions sont des intermédiaires importants dans de nombreuses réactions organiques pour la synthèse de produits chimiques à haute valeur ajoutée. Ils sont formés par l'abstraction d'un proton d'une liaison C-H d'une molécule organique par une base.

## 2. Mécanisme général de condensation sur catalyseur solide basique :

Le mécanisme de condensation sur catalyseur solide basique est similaire à celui observé en milieu basique homogène[2]. Les sites actifs sont principalement des atomes d'oxygène de surface qui agissent comme des accepteurs de protons.

Ces sites interagissent avec les réactifs en synergie avec les cations métalliques adjacents[2].

### 2.1 Adsorption et déprotonation du composé carbonyle :

La réaction commence par l'arrachement d'un proton du réactif par le site basique de la surface catalytique [2]. Cela conduit à la formation d'un intermédiaire anionique. Cette étape est fondamentale pour générer l'espèce réactive nécessaire à la suite du cycle[2].

### 2.2 Attaque nucléophile sur le second carbonyle :

L'interaction forte entre les sites basiques et les réactifs augmente la nucléophilie des espèces adsorbées[2]. L'intermédiaire activé peut alors effectuer une attaque nucléophile sur le groupement carbonyle d'une seconde molécule[2]. Cela permet la formation de la liaison carbone-carbone aboutissant à la structure de l'aldol.[2]

### 2.3 Régénération du site basique par désorption :

Le cycle se termine par la libération des produits. Les molécules sont désorbées de la surface selon la force de leur interaction avec les sites actifs[2]. Cette désorption libère les centres actifs, les rendant disponibles pour de nouveaux cycles catalytiques[2]. La régénération efficace de la surface dépend souvent de la température de prétraitement [2].

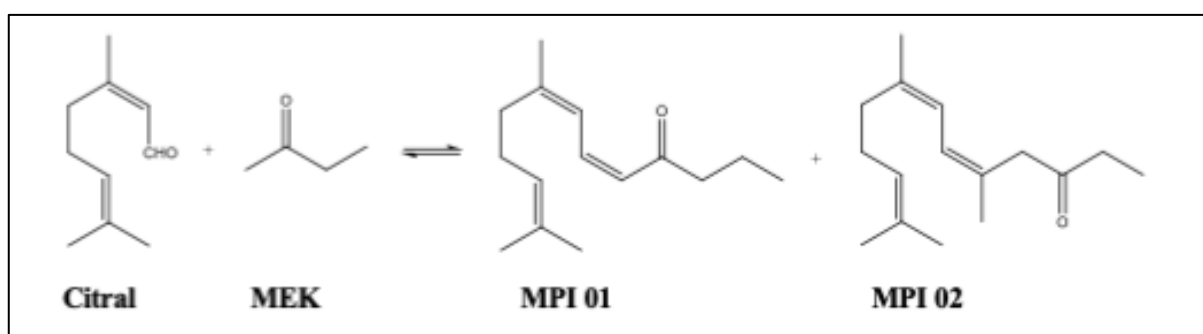
### 3. Condensation d'Aldol :

La condensation aldolique constitue l'une des réactions modèles les plus étudiées pour évaluer et caractériser les propriétés catalytiques basiques des composés hydrotalcites.

Plusieurs travaux de la littérature illustrent la polyvalence de ces matériaux sur diverses réactions d'intérêt académique et industriel :

#### 3.1 Synthèse de la méthylpseudoionone (Condensation Citral / MEK) :

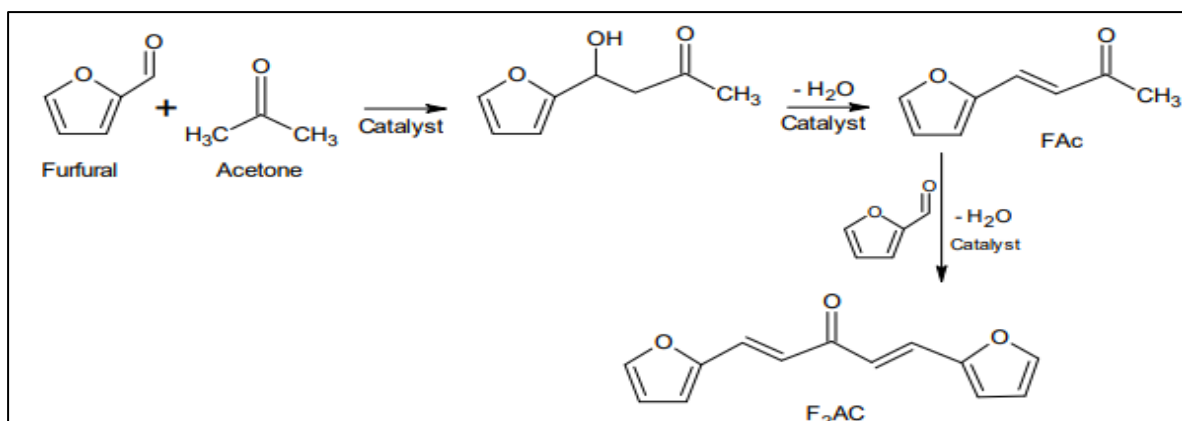
Ce procédé met en évidence l'efficacité des structures MgAl-HDL calcinées ou réhydratées pour la production de précurseurs de parfums. L'ajustement du rapport molaire Mg/Al permet d'équilibrer la densité des sites actifs [17]. Cela favorise une excellente régiosélectivité lors de l'attaque de la méthyléthylcétone (MEK) sur le citral, tout en bloquant les réactions parasites d'autocondensation du réseau d'aldéhydes [17].



**Figure 3:** Schéma réactionnel de synthèse de la méthylpseudoionone

#### 3.2 Synthèse de biocarburants (Condensation Furfural / Acétone) :

Un exemple marquant est la condensation aldolique du furfural avec l'acétone, étape clé pour la production de précurseurs de carburants de type diesel [18]. Ce système montre que les méthodes de synthèse des HDL influencent directement la répartition et l'accessibilité des sites actifs. En effet, après la calcination, la reconstruction de la structure en couches induite par l'eau régénère les sites de Brönsted ( $\text{OH}^-$ ), ce qui accroît considérablement l'activité catalytique et oriente la sélectivité vers les monocondensats ou dicondensats selon les exigences du procédé [18].



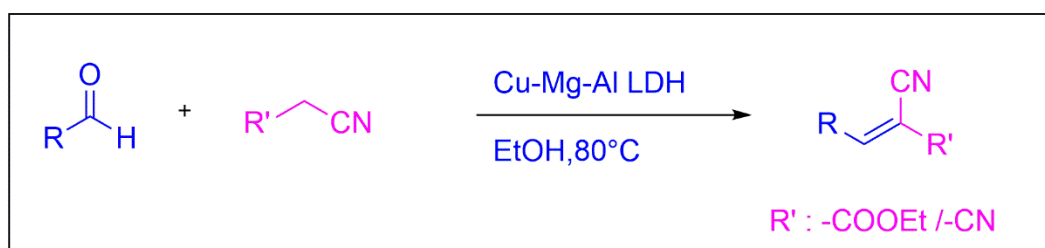
**Figure 4:** Schéma réactionnel de synthèse de biocarburants [18].

#### 4. Condensation de Knoevenagel :

La condensation de Knoevenagel correspond aux réactions entre une cétone ou un aldéhyde et des composés à méthylène actif et se déroule sur une variété de catalyseurs faiblement basiques [19]. Les composés hydrotalcites sont connus pour donner des rendements quantitatifs pour une variété de condensations de Knoevenagel.

Des travaux récents mettent en évidence qu'un système tris-métallique de type CuMgAl-HDL synthétisé par co-précipitation affiche une activité catalytique remarquable pour le couplage du benzaldéhyde avec le cyanoacétate d'éthyle dans l'éthanol [20].

L'insertion contrôlée du cuivre dans les feuillets de hydrotalcites améliore la synergie entre les sites acides et basiques de la surface sans altérer la stabilité de l'édifice cristallin [20].



**Figure 5:** Schéma réactionnel de Knoevenagel en présence de CuMgAl-HDL [20].

## Références :

- [1] Y. Ono, « Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals », *J. Catal.*, vol. 216, n° 1-2, p. 406-415, mai 2003, doi: 10.1016/S0021-9517(02)00120-3.
- [2] H. Hattori, « Heterogeneous Basic Catalysis », *Chem. Rev.*, vol. 95, n° 3, p. 537-558, mai 1995, doi: 10.1021/cr00035a005.
- [3] R. A. Sheldon, « Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design », *Chem Soc Rev*, vol. 41, n° 4, p. 1437-1451, 2012, doi: 10.1039/C1CS15219J.
- [4] N. Ballot, « Matériaux nanométriques à base de métaux 3d (Fe, Co, Ni): Nouvelles voies de synthèse et caractérisations ».
- [5] Z. Shami, S. M. Amininasab, et P. Shakeri, « Structure–Property Relationships of Nanosheeted 3D Hierarchical Roughness MgAl–Layered Double Hydroxide Branched to an Electrospun Porous Nanomembrane: A Superior Oil-Removing Nanofabric », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 42, p. 28964-28973, oct. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b07744.
- [6] F. Cavani, F. Trifirb, et A. Vaccari, « Hydrotalcite-type anionic clays : preparation, properties and applications. », *Catal. Today*, vol. 11, n° 2, p. 173-301, 1991.
- [7] D. H. E. Murr, « Steam reforming of Methane and Ethanol over », Thèse de doctorat en Chimie, Université de Balamand (Faculté des Sciences) & Université du Littoral Côte d'Opale (Unité de Chimie Environnementale et Interaction sur le Vivant).
- [8] M. Ogawa et K. Inomata, « Preparation of layered double hydroxides », vol. 15, p. 131-137, 2011.
- [9] R. (Ploy) Wijitwongwan, S. (Grace) Intasa-ard, et M. Ogawa, « Preparation of Layered Double Hydroxides toward Precisely Designed Hierarchical Organization », *ChemEngineering*, vol. 3, n° 3, p. 68, août 2019, doi: 10.3390/chemengineering3030068.
- [10] M. Badar *et al.*, « Controlled drug release from antibiotic-loaded layered double hydroxide coatings on porous titanium implants in a mouse model », *J. Biomed. Mater. Res. A*, vol. 103, n° 6, p. 2141-2149, juin 2015, doi: 10.1002/jbm.a.35358.
- [11] Y. Ono et T. Baba, « Selective reactions over solid base catalysts », vol. 38, p. 321-337, 1997.
- [12] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, et E. Elkaïm, « Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A Clue to the Structure and Reactivity of Spinel-like Mixed Oxides », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n° 20, p. 8535-8542, janv. 1996, doi: 10.1021/jp960040i.
- [13] M. F. L. Abdallah ILLAIK, « Synthèse Et Caractérisation De Nanocomposites Polymères / Hydroxydes Doubles Lamellaires (hdl) », BLAISE PASCAL, Ecole doctorale des sciences fondamentales N°: 579, 2008.
- [14] K.-H. Goh, T.-T. Lim, et Z. Dong, « Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review », *Water Res.*, vol. 42, n° 6-7, p. 1343-1368, mars 2008, doi: 10.1016/j.watres.2007.10.043.
- [15] A. Di Michele, E. Boccalon, F. Costantino, M. Bastianini, R. Vivani, et M. Nocchetti, « Insight into the synthesis of LDH using the urea method: morphology and intercalated anion control », *Dalton Trans.*, vol. 53, n° 30, p. 12543-12553, 2024, doi: 10.1039/D4DT01529K.

- [16] C. Jaramillo-Hernández, V. Oestreicher, M. Mizrahi, et G. Abellán, « Upscaling the urea method synthesis of CoAl layered double hydroxides », *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 14, p. 927-938, sept. 2023, doi: 10.3762/bjnano.14.76.
- [17] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, et A. Velty, « Synthesis of methylpseudoionones by activated hydrotalcites as solid base catalysts », *Green Chem.*, vol. 4, n° 5, p. 474-480, oct. 2002, doi: 10.1039/b205532p.
- [18] A. Parejas *et al.*, « Aldol Condensation of Furfural with Acetone Over Mg/Al Mixed Oxides. Influence of Water and Synthesis Method », *Catalysts*, vol. 9, n° 2, p. 203, févr. 2019, doi: 10.3390/catal9020203.
- [19] M. B. Smith et J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 1<sup>re</sup> éd. Wiley, 2006. doi: 10.1002/0470084960.
- [20] S. S. Gholap, A. K. Yadav, et P. D. Vaidya, « Cu–Mg–Al LDH: An Efficient Catalyst for Knoevenagel Condensation », *ChemistrySelect*, vol. 10, n° 19, p. e00876, mai 2025, doi: 10.1002/slct.202500876.
- [21] Driss LAHCENE, « Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes type MXOY-TiO<sub>2</sub> (M = V, Zr et Si) par voie Sol-Gel. Application à l'époxydation du cyclohexène. », Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, 2006.
- [22] S. Abelló *et al.*, « Aldol Condensations Over Reconstructed Mg–Al Hydrotalcites: Structure–Activity Relationships Related to the Rehydration Method », *Chem. – Eur. J.*, vol. 11, n° 2, p. 728-739, janv. 2005, doi: 10.1002/chem.200400409.

## ***CHAPITRE 02 :***

### ***Partie expérimentale***

## 1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons décrire de manière détaillée les protocoles opératoires, les produits chimiques et les outils d'analyse instrumentale que nous avons utilisés dans nos travaux de laboratoire.

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) mis en jeu dans cette étude ont été utilisés sous leur forme déjà synthétisée, reportant nos efforts sur leurs phases d'activation thermique et l'évaluation de leurs propriétés hétérogènes. Nous détaillerons ainsi les procédures de traitement de ces solides avant d'exposer les conditions opératoires standardisées des réactions modèles de création de liaisons (C–C), suivies par spectroscopie FTIR et couplage GC-MS.

## 2. Solvant et réactif utilisés :

L'ensemble des produits chimiques utilisés lors des tests d'activité a été utilisé sans purification supplémentaire. Le tableau suivant récapitule les caractéristiques de ces réactifs :

**Tableau 1:** solvants et réactifs utilisés

| Produit                 | Formule chimique | Fournisseur              | Caractéristiques physico-chimiques                                           |
|-------------------------|------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Benzaldéhyde            | $C_6H_5CHO$      | Sigma-Aldrich            | M=106,12 g/mol<br>$T_f = -26\text{ °C}$<br>$T_{eb} = 178\text{ °C}$          |
| Malononitrile           | $CH_2(CN)_2$     | Sigma-Aldrich            | M= 66,06 g/mol<br>$T_f = 30\text{-}32\text{ °C}$<br>$T_{eb} = 220\text{ °C}$ |
| Cyanoacétate de méthyle | $C_4H_5NO_2$     | Sigma-Aldrich            | M= 99,09 g/mol<br>$T_{eb} = 204\text{-}207\text{ °C}$                        |
| Ethanol 96°             | $C_2H_5OH$       | VWR chemicals            | M= 46,07 g/mol<br>$T_{eb} = 78\text{ °C}$                                    |
| DCM                     | $CH_2Cl_2$       | Honeywell Riedel de Haën | M= 84,93 g/mol<br>$T_{eb} = 39,6\text{ °C}$                                  |
| Cyclohexane             | $C_6H_{12}$      | VWR chemicals            | M=84,16 g/mol<br>$T_f = 6,5\text{ °C}$<br>$T_{eb} = 80,7\text{ °C}$          |
| Acétate d'éthyle        | $C_4H_8O_2$      | Carlo Erba Reagents      | M= 88,11 g/mol<br>$T_{eb} = 77,1\text{ °C}$                                  |
| Acetone                 | $C_3H_6O$        | Honeywell Riedel de Haën | M=58,08 g/mol<br>$T_{eb} = 55\text{-}57\text{ °C}$<br>$T_f = -95\text{ °C}$  |

[Date]



### 3. Matériel et méthodes :

La mise en œuvre des protocoles expérimentaux a nécessité l'utilisation d'un matériel de laboratoire standard complété par des dispositifs de mesure de précision pour le suivi des conditions opératoires

#### 3.1. Dispositif de synthèse :

Les réactions ont été conduites dans des ballons tricol de 25 mL, équipés d'un agitateur magnétique chauffant et d'un système de réfrigération à eau sous courant de gaz inerte (Argon ou azote) pour les tests sous reflux et un bain de sable.

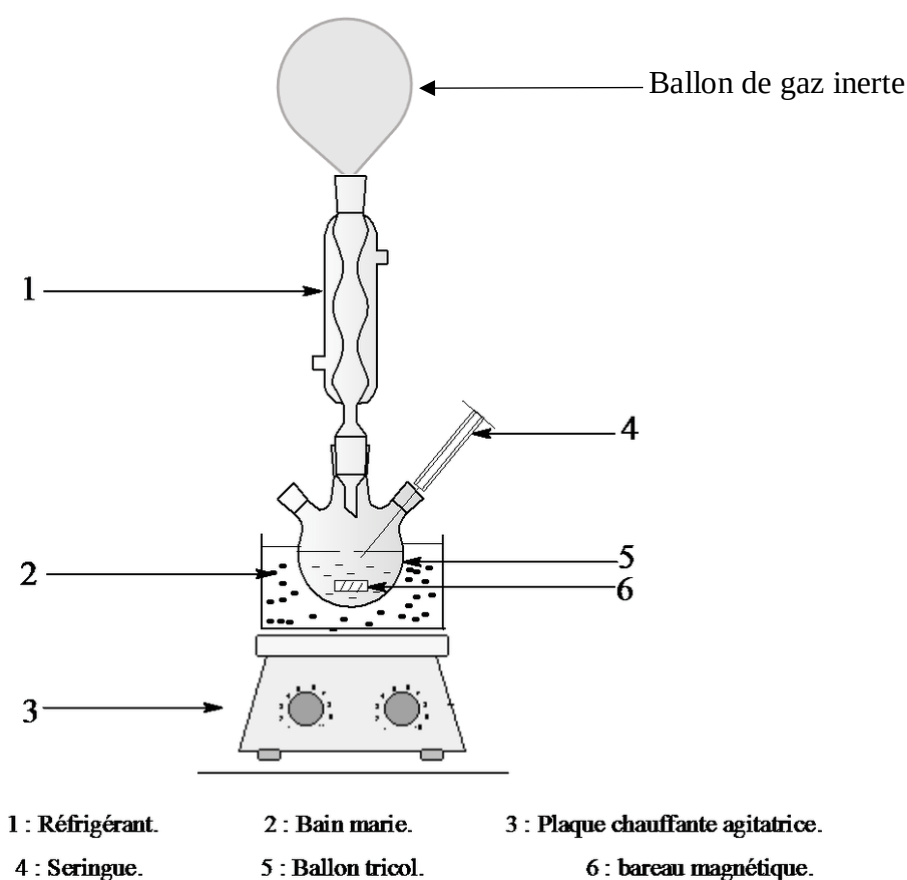


Figure 6: montage à reflux utilisé [21]

#### 3.2. Appareillage :

- **Balance analytique** : OHAUS de précision 10<sup>-4</sup> g.
- **Étuve** : Memmert
- **Four à moufle** : Carbolite Gero
- **Un évaporateur rotatif** : Heidolph Hei-VAP

## 4. Préparation et traitement des catalyseurs :

Dans le cadre de ce travail, nous avons exploré plusieurs familles d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) basées sur des combinaisons de métaux divalents et trivalents de type :

- MgAl/uree et MgAl/cop : préparé par l'urée et coprécipitation
- NiAl/cop : préparé par coprécipitation
- MgFe/cop : préparé par coprécipitation

### 4.1. L'activation thermique (Calcination) :

L'activation thermique du précurseur synthétisé a été réalisée par calcination à une température de 450°C sous air pendant 2 heures, avec une rampe de montée en température de 5°C/min.

Le choix de cette température s'appuie sur les travaux de **Bellotto et al** [12], qui ont démontrés par des analyses structurales approfondies (XRD et EXAFS) que le seuil de 450 °C est optimal pour induire la décomposition totale de la structure hydrotalcite.

À cette température, la déshydroxylation des feuilletts et la décarbonatation de l'espace interlamellaire conduisent à l'effondrement de la structure lamellaire initiale au profit d'une phase oxyde mixte métastable de type périclase ( $M_2O$ ). Ce traitement thermique permet non seulement de développer une surface spécifique élevée, mais assure également la genèse de sites basiques de Lewis, indispensables à l'activité catalytique de nos matériaux pour les réactions de condensation[2].

### 4.2. Réhydratation des HDL :

La réhydratation de l'oxyde obtenu après calcination a été effectuée selon le protocole suivant : sous flux d'azote dans une solution aqueuse décarbonatée afin d'exploiter la propriété de "**l'effet mémoire**" caractéristique de ces matériaux[13].

La phase oxyde formée à 450 °C conserve une mémoire structurelle de la distribution des cations  $Mg^{2+}$  et  $Al^{3+}$ . Cette organisation permet, lors du contact avec l'eau, la réincorporation de groupements hydroxyles et d'anions dans l'espace interlamellaire, conduisant à la reconstruction de la structure brucite originelle [12].

### 4.3. Modification chimique :

Nous avons également procédé à des échanges anioniques, notamment sur le MgAl-HDL traité avec une solution de NaOH (1M/2M), dans le but de renforcer la basicité de l'espace interfeuillet. Le fait de plonger le catalyseur calciné dans une solution de NaOH permet de reconstruire sa structure d'origine grâce à l'effet mémoire[6]. Ce traitement en milieu basique empêche les carbonates de revenir et favorise plutôt l'insertion des ions  $\text{OH}^-$  entre les feuillets. Cela permet d'augmenter le nombre de sites basiques actifs à la surface du matériau, ce qui améliore ses performances pour les réactions de couplage carbone-carbone[22].

## 5. Méthodologie des tests catalytiques :

Cette section décrit les protocoles expérimentaux mis en œuvre pour évaluer l'efficacité de nos matériaux dans les réactions de formation de liaisons carbone-carbone (C-C). L'objectif est de définir un cadre opératoire standardisé permettant de comparer l'influence des différents paramètres (nature des métaux, calcination, solvant et température) sur les rendements.

### 5.1. Choix des réactions modèles :

Afin d'explorer la polyvalence de nos matériaux, nous avons sélectionné trois types de condensations basées sur l'activation de groupements carbonyles :

- **L'Aldolisation** : entre le benzaldéhyde et l'acétone.
- **La condensation de Knoevenagel (Série 1)** : Entre le benzaldéhyde et le Malononitrile.
- **La condensation de Knoevenagel (Série 2)** : Entre le benzaldéhyde et le cyanoacétate de méthyle.

### 5.2. Protocole opératoire standard :

Toutes les réactions ont été conduites selon une procédure rigoureuse pour garantir la reproductibilité des essais :

- **Mise en charge** : Les réactifs (aldéhyde et donneur de proton) sont introduits dans un ballon de 25 mL avec ou sans solvant (éthanol), selon les conditions définies dans les tableaux de tests (3,5 et 6)
- **Activation du catalyseur** : Une masse précise de catalyseur est ajoutée au mélange réactionnel sous agitation. Dans le cas des catalyseurs calcinés, l'ajout s'effectue

immédiatement après la sortie du four pour éviter la réhydratation par l'humidité ambiante.

- **Contrôle thermique** : Les réactions sont menées soit à température ambiante (25°C), soit sous chauffage contrôlé variant entre 40 et 80°C sous reflux à l'aide d'un bain de sable.

### 5.3. Calcul des performances catalytiques :

Pour quantifier l'efficacité de nos HDL, le rendement a été retenu, calculé après isolation du produit ou par analyse comparative, selon la relation suivante :

$$R(\%) = \left( \frac{\text{masse expérimentale}}{\text{masse théorique}} \right) \times 100\%$$

## 6. Techniques d'analyse et appareillage :

Afin de confirmer la structure des molécules obtenues lors des réactions de condensation Knoevenagel et Aldolisation et de s'assurer de la pureté des produits synthétisés en présence des matériaux HDL, deux techniques analytiques ont été déployées.

### 6.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie FTIR a été exploitée pour suivre de manière qualitative l'évolution des fonctions chimiques au cours des réactions de condensation. Cette méthode repose sur l'absorption des rayonnements infrarouges par les liaisons chimiques, provoquant des transitions entre leurs niveaux d'énergie vibrationnelle [23] .

Dans le cadre de notre étude, les analyses ont été enregistrées sur un spectrophotomètre de marque **Agilent Cary 640 FTIR** dans une gamme de nombres d'ondes s'étendant de 4000 cm<sup>-1</sup> à 400 cm<sup>-1</sup>.

- **Pour les solides** : les échantillons ont été finement broyés et pastillés en présence de bromure de potassium (KBr), un sel chimiquement inerte dans cette région du spectre.
- **Pour les phases liquides** : les analyses ont été conduites soit par dépôt direct entre deux pastilles de NaCl, soit en mode réflexion totale atténuée (ATR).

### 6.2. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) :

Nous avons mis en œuvre la technique GC-MS, qui associe le pouvoir séparateur exceptionnel de la chromatographie en phase gazeuse à la spécificité d'identification du spectromètre de masse.

L'appareil utilisé lors de nos essais est un ensemble **Agilent Technologies**. Avant l'injection, chaque échantillon issu de la phase organique filtrée a été dilué dans un solvant volatil de qualité analytique. Le processus analytique s'est déroulé en deux étapes séquentielles :

- **Séparation chromatographique (GC) :**

Le mélange injecté est vaporisé dans un injecteur maintenu à une température élevée, puis entraîné par un gaz vecteur inerte (l'hélium) à travers une colonne capillaire [23]. La séparation des constituants : solvant, benzaldéhyde n'ayant pas réagi, donneurs de protons et produits formés, s'effectue selon leur température d'ébullition et leur affinité avec la phase stationnaire de la colonne, suivant une rampe thermique rigoureusement programmée [23]. Chaque constituant émerge alors à un temps précis, appelé temps de rétention ( $t_r$ ) [23].

- **Identification par Spectrométrie de Masse (MS) :**

À la sortie de la colonne, les molécules isolées pénètrent dans la chambre d'ionisation où elles subissent un bombardement électronique permanent (impact électronique sous une énergie standard de 70 eV) [23]. Ce traitement fragmente les molécules en ions de rapports masse/charge ( $m/z$ ) distincts. Le détecteur enregistre alors un spectre de masse propre à chaque pic chromatographique [23].

## Références :

- [1] Y. Ono, « Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals », *J. Catal.*, vol. 216, n° 1-2, p. 406-415, mai 2003, doi: 10.1016/S0021-9517(02)00120-3.
- [2] H. Hattori, « Heterogeneous Basic Catalysis », *Chem. Rev.*, vol. 95, n° 3, p. 537-558, mai 1995, doi: 10.1021/cr00035a005.
- [3] R. A. Sheldon, « Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design », *Chem Soc Rev*, vol. 41, n° 4, p. 1437-1451, 2012, doi: 10.1039/C1CS15219J.
- [4] N. Ballot, « Matériaux nanométriques à base de métaux 3d (Fe, Co, Ni): Nouvelles voies de synthèse et caractérisations ».
- [5] Z. Shami, S. M. Amininasab, et P. Shakeri, « Structure–Property Relationships of Nanosheeted 3D Hierarchical Roughness MgAl–Layered Double Hydroxide Branched to an Electrospun Porous Nanomembrane: A Superior Oil-Removing Nanofabric », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 42, p. 28964-28973, oct. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b07744.
- [6] F. Cavani, F. Trifirb, et A. Vaccari, « Hydrotalcite-type anionic clays : preparation, properties and applications. », *Catal. Today*, vol. 11, n° 2, p. 173-301, 1991.
- [7] D. H. E. Murr, « Steam reforming of Methane and Ethanol over », Thèse de doctorat en Chimie, Université de Balamand (Faculté des Sciences) & Université du Littoral Côte d'Opale (Unité de Chimie Environnementale et Interaction sur le Vivant).
- [8] M. Ogawa et K. Inomata, « Preparation of layered double hydroxides », vol. 15, p. 131-137, 2011.
- [9] R. (Ploy) Wijitwongwan, S. (Grace) Intasa-ard, et M. Ogawa, « Preparation of Layered Double Hydroxides toward Precisely Designed Hierarchical Organization », *ChemEngineering*, vol. 3, n° 3, p. 68, août 2019, doi: 10.3390/chemengineering3030068.
- [10] M. Badar *et al.*, « Controlled drug release from antibiotic-loaded layered double hydroxide coatings on porous titanium implants in a mouse model », *J. Biomed. Mater. Res. A*, vol. 103, n° 6, p. 2141-2149, juin 2015, doi: 10.1002/jbm.a.35358.
- [11] Y. Ono et T. Baba, « Selective reactions over solid base catalysts », vol. 38, p. 321-337, 1997.
- [12] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, et E. Elkaïm, « Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A Clue to the Structure and Reactivity of Spinel-like Mixed Oxides », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n° 20, p. 8535-8542, janv. 1996, doi: 10.1021/jp960040i.
- [13] M. F. L. Abdallah ILLAIK, « Synthèse Et Caractérisation De Nanocomposites Polymères / Hydroxydes Doubles Lamellaires (hdl) », BLAISE PASCAL, Ecole doctorale des sciences fondamentales N°: 579, 2008.
- [14] K.-H. Goh, T.-T. Lim, et Z. Dong, « Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review », *Water Res.*, vol. 42, n° 6-7, p. 1343-1368, mars 2008, doi: 10.1016/j.watres.2007.10.043.
- [15] A. Di Michele, E. Boccalon, F. Costantino, M. Bastianini, R. Vivani, et M. Nocchetti, « Insight into the synthesis of LDH using the urea method: morphology and intercalated anion control », *Dalton Trans.*, vol. 53, n° 30, p. 12543-12553, 2024, doi: 10.1039/D4DT01529K.

- [16] C. Jaramillo-Hernández, V. Oestreicher, M. Mizrahi, et G. Abellán, « Upscaling the urea method synthesis of CoAl layered double hydroxides », *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 14, p. 927-938, sept. 2023, doi: 10.3762/bjnano.14.76.
- [17] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, et A. Velty, « Synthesis of methylpseudoionones by activated hydrotalcites as solid base catalysts », *Green Chem.*, vol. 4, n° 5, p. 474-480, oct. 2002, doi: 10.1039/b205532p.
- [18] A. Parejas *et al.*, « Aldol Condensation of Furfural with Acetone Over Mg/Al Mixed Oxides. Influence of Water and Synthesis Method », *Catalysts*, vol. 9, n° 2, p. 203, févr. 2019, doi: 10.3390/catal9020203.
- [19] M. B. Smith et J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 1<sup>re</sup> éd. Wiley, 2006. doi: 10.1002/0470084960.
- [20] S. S. Gholap, A. K. Yadav, et P. D. Vaidya, « Cu—Mg—Al LDH: An Efficient Catalyst for Knoevenagel Condensation », *ChemistrySelect*, vol. 10, n° 19, p. e00876, mai 2025, doi: 10.1002/slct.202500876.
- [21] Driss LAHCENE, « Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes type MXOY-TiO<sub>2</sub> (M = V, Zr et Si) par voie Sol-Gel. Application à l'époxydation du cyclohexène. », Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, 2006.
- [22] S. Abelló *et al.*, « Aldol Condensations Over Reconstructed Mg—Al Hydrotalcites: Structure—Activity Relationships Related to the Rehydration Method », *Chem. – Eur. J.*, vol. 11, n° 2, p. 728-739, janv. 2005, doi: 10.1002/chem.200400409.
- [23] R. M. & F. X. WEBSTER, *spectrometric identification of organic compounds*, State University of New York, 6<sup>eme</sup> édition.

## ***CHAPITRE 03 :***

### ***Résultats et discussions***



## 1. Introduction :

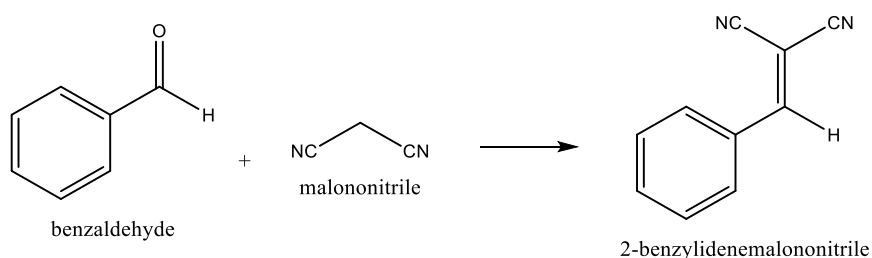
Ce chapitre est dédié aux essais des performances de nos différents hydroxydes doubles lamellaires en tant que catalyseurs hétérogènes de nature basique. Nous avons choisi de tester ces structures sur des réactions clés permettant de créer des liaisons carbone-carbone (C–C).

L'évaluation des capacités catalytiques des matériaux HDL est portée sur la condensation de Knoevenagel : en utilisant comme donneurs le malononitrile et le cyanoacétate de méthyle. Aussi une manipulation complémentaire d'autocondensation du butanal a été réalisée.

## 2. Condensation de Knoevenagel :

### 2.1. Benzaldéhyde et malononitrile :

Le test de la réaction de Knoevenagel entre le benzaldéhyde et le malononitrile en présence des matériaux HDL bruts ou calcinés et sans solvant conduit à la formation du benzylidène-malononitrile (Figure 7).



**Figure 7:** Réaction de Knoevenagel du benzaldéhyde et malononitrile

#### 2.1.1. Analyse par IFR :

Le spectre infra-rouge (figure 1 annexe) démontre le succès de cette transformation ; en effet nous remarquons l'apparition d'une bande d'absorption très fine, pointue et intense à  $2221\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande caractéristique de la fonction nitrile ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ) signe de façon incontestable la présence des deux groupements  $\text{–CN}$  présents dans le produit.

La formation de l'insaturation ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ) est confirmée par la bande vers  $1593\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la double liaison conjuguée avec le noyau aromatique. La disparition des bandes caractéristiques du benzaldéhyde confirme l'efficacité des matériaux HDL à catalyser la réaction.

### 2.1.2. Analyse par GC-MS :

L'introduction de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) a permis d'apporter une certitude absolue quant à la pureté et la nature de la phase obtenue.

Le spectre de masse confirme l'identité de la molécule cible : le benzylidène-malononitrile se caractérise par son pic parent au poids moléculaire de  $m/z=154$  g/mol.

Les principaux fragments obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

**Tableau 2:** Fragmentation du benzylidène-malononitrile

| Rapport $m/z$ | Abondance relative (%) | Attribution structurale / Fragment proposé                                       |
|---------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 154           | 100 % (Pic de base)    | $[M]^+\bullet$ : Ion moléculaire radicalaire ( $M_{th} = 154$ g/mol)             |
| 127           | ~ 75 %                 | $[M - HCN]^+\bullet$ ou $[M - C\equiv N]^+$ : Perte d'un groupement nitrile      |
| 103           | ~ 60 %                 | $[C_7H_5N]^+\bullet$ : Perte du deuxième fragment cyano (squelette benzonitrile) |
| 76            | ~ 25 %                 | $[C_6H_4]^+\bullet$ : Fragment aromatique déhydrobenzène (benzyne)               |
| 51 / 39       | < 15 %                 | Fragments caractéristiques de la coupure du cycle phényle                        |

Le tableau suivant regroupe les conditions et conversion de la réaction :

**Tableau 3:** Conversion de condensation de knoevenagel série 1.

| Réactifs                              | Conditions                 | HDL utilisés          | Produit |
|---------------------------------------|----------------------------|-----------------------|---------|
| 1ml benzaldéhyde<br>0,66g malonitrile | Sans solvant<br>T ambiante | 33mg MgAl-HDL         | 40%     |
| 1ml benzaldéhyde<br>0,66g malonitrile | Sans solvant<br>T ambiante | 33mg MgFe-cal<br>R= 3 | 36%     |
| 1ml benzaldéhyde<br>0,66g malonitrile | Sans solvant<br>T ambiante | 33mg MgFe-HDL<br>R= 3 | 30%     |

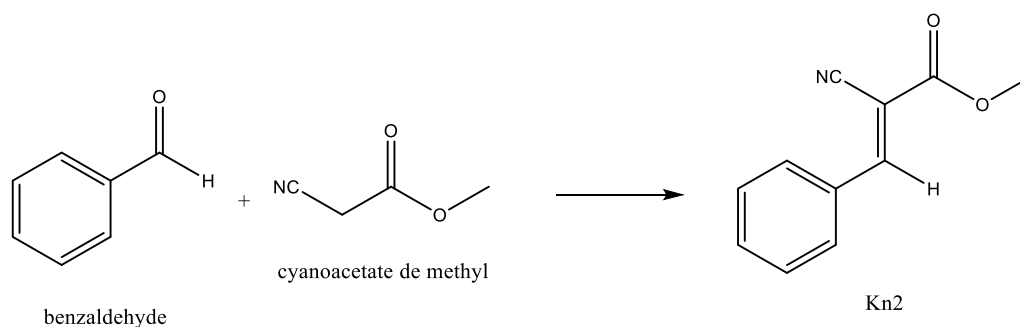
Nous constatons que matériau MgAl-HDL donne le rendement le plus élevé (36 %). Cela s'explique par le fait que le système MgAl-HDL possède une basicité plus forte.

Les résultats des analyses texturales mettent en avant la phase MgAl-HDL avec une surface spécifique supérieure ( $97 \text{ m}^2/\text{g}$ ) à celle de MgFe-HDL ( $51 \text{ m}^2/\text{g}$ ), ce qui peut expliquer une meilleure dispersion des sites actifs. De plus, la diffraction des rayons (DRX) révèle une distance interfeuille (C) plus grande pour le composé MgAl-HDL ( $24,98^\circ \text{A}$ ) par rapport au composé au MgFe-HDL ( $23,34^\circ \text{A}$ ), offrant ainsi une meilleure accessibilité locale aux molécules de réactifs. D'autre part, l'effet bénéfique du traitement thermique se traduit par une augmentation nette du rendement lorsque l'on passe du MgFe-HDL au MgFe-Cal, la conversion passe de 30 % à 40 %.

Cette amélioration découle directement de l'effondrement de la structure lamellaire lors de la calcination, ce processus libère les sites actifs et génère une phase d'oxyde mixte poreuse dotée d'une surface spécifique considérablement accrue, rendant les sites basiques immédiatement accessibles aux réactifs.

## 2.2. Benzaldéhyde cyanoacétate de méthyl :

Le couplage sans solvant entre le benzaldéhyde et le cyanoacétate de méthyle en présence des matériaux HDL brut ou calcines est décrit par la figure suivante :



**Figure 6 :** Réaction de Knoevenagel du benzaldéhyde et cyanoacétate de méthyle

### 2.2.1. Analyse par IFRT :

Le spectre infra-rouge (figure 2 annexe) du produit de réaction obtenu présente la double signature attendue pour cette structure asymétrique, la bande caractéristiques du groupement nitrile ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ) est nette mais d'intensité modérée à  $2218 \text{ cm}^{-1}$ . La signature du groupement carbonyle de l'ester ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ) est visible par la bande d'absorption prédominante et

très intense à  $1731\text{ cm}^{-1}$ , cette dernière baisse d'intensité par la conjugaison avec la double liaison centrale ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  repérée à  $1608\text{ cm}^{-1}$ ).

### 2.2.2. Analyse par couplage GC-MS:

Le produit de réaction issu du cyanoacetate de méthyle est formellement identifié par son pic parent à  $m/z=187$ . Les principaux fragments obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 4:** Fragmentation du  $\alpha$ -cyanoacetate de méthyle

| Rapport $m/z$ | Abondance relative (%) | Attribution structurale / Fragment proposé                                                    |
|---------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 187           | ~ 45 %                 | $[\text{M}]^{+\bullet}$ : Ion moléculaire radicalaire (Mth = 187 g/mol)                       |
| 156           | 100 % (Pic de base)    | $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$ : Perte du groupement méthoxy de l'ester                        |
| 128           | ~ 80 %                 | $[\text{M} - \text{COOCH}_3]^+$ : Perte complète de la fonction ester carboxylique            |
| 101           | ~ 40 %                 | $[\text{C}_8\text{H}_5]^+$ : Fragment issu de la dégradation de la chaîne insaturée conjuguée |
| 77            | ~ 35 %                 | $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ : Cation phényle aromatique                                        |

Le tableau 4 regroupe les résultats des réactions de condensation du benzaldéhyde, obtenus par analyse GC-SM.

**Tableau 5:** Conversion de condensation de knoevenagel série 2.

| Réactifs                                         | Conditions              | HDL utilisés       | Produit |
|--------------------------------------------------|-------------------------|--------------------|---------|
| 1ml benzaldéhyde<br>1ml cyanoacetate-de methyl   | Sans solvant<br>T= 40°C | 30mg MgAl-cal      | 16%     |
| 1 ml benzaldéhyde<br>1ml cyanoacetate-de methyl  | Sans solvant<br>T= 40°C | 50mg MgAl-cal      | 43%     |
| 1,1ml benzaldéhyde<br>1ml cyanoacetate-de methyl | Sans solvant<br>T= 60°C | 20mg MgAl-urée     | 35%     |
| 1,1ml benzaldéhyde                               | Sans solvant            | 20mg MgAl-urée-cal | 45%     |

[Date]

|                            |            |  |  |
|----------------------------|------------|--|--|
| 1ml cyanoacetate-de methyl | T= 50-80°C |  |  |
|----------------------------|------------|--|--|

Le cyanoacétate de méthyle dispose de protons en position  $\alpha$  nettement plus labiles et acides, sous l'effet des groupements attracteurs  $-\text{CN}$  et  $-\text{COOCH}_3$ . La basicité des matériaux HDL est, dans ce cas, idéalement calibrée pour provoquer la déprotonation et induire l'addition nucléophile sur le benzaldéhyde.

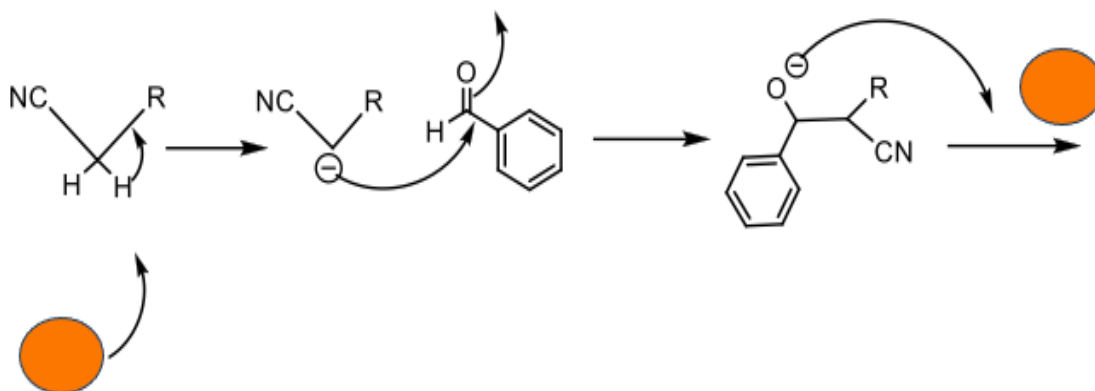
Le test de l'effet de la masse du de l'hydrotalcite à une température constante de  $40^\circ\text{C}$ , on observe une nette amélioration des performances : le rendement passe de 16 % à 43 % lorsque la charge en MgAl-cal augmente de 30 mg à 50 mg ; cette hausse logique du rendement s'explique par l'augmentation du nombre de sites basiques actifs disponibles dans le milieu réactionnel, ce qui accélère la déprotonation du cyanoacétate.

D'autre part, les solides préparés par la méthode à l'urée se distinguent par d'excellents résultats. Sous sa forme brute (non calcinée), le MgAl-urée permet d'atteindre un rendement satisfaisant de 35 %.

Les analyses BET confirment que les HDL préparés par voie de l'urée génère une structure très ouverte et une surface spécifique exceptionnelle de  $123 \text{ m}^2/\text{g}$  et un diamètre de pores optimal de 32,3 nm, ce qui multiplie le nombre de sites basiques de type  $\text{OH}^-$  accessibles (vibration de valence  $\nu_{\text{OH}}$  identifiée en FTIR à  $3466 \text{ cm}^{-1}$ ). Toutefois, c'est le traitement thermique combiné au traitement ionique qui s'avère le plus efficace : la phase MgAl-urée- cal fournit le rendement maximal de cette série avec 45 % de conversion.

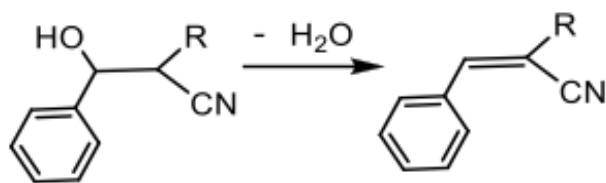
### 2.3. Proposition de mécanisme :

Dans notre travail nous proposons le schéma réactionnel qui mets en avant la réactivité des substrats avec le catalyseur MgAl.



HDL

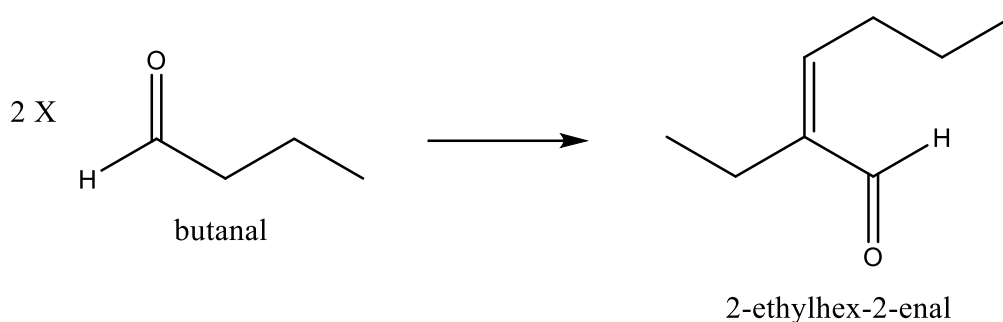
[Date]



R= CN, COOCH<sub>3</sub>

### 3. Autocondensation du butanal :

Le test de la réaction de l'autocondensation du butanal en présence de matériau MgAl-HDL calciné sous atmosphère inerte d'argon a permis de générer un rendement de **51,7%** en 2-éthylhex-2-énal :



**Figure 8:** schéma réactionnel de l'autocondensation du butana

#### 3.1 Analyse FTIR :

Le spectre infra-rouge (figure 3 annexe) mets en avant l'apparition d'une bande d'absorption intense, à **1700 cm<sup>-1</sup>**. Cette bande caractéristique de la fonction carbonyle de l'aldéhyde C=O nitrile. La bande de la liaison C=C conjuguée est remarquée vers 1600cm<sup>-1</sup>, et des bandes vers **2900 cm<sup>-1</sup>** du groupement C–H aliphatique.

#### 3.2. Analyse par GC-MS :

L'analyse (GC-MS) a permis d'apporter une certitude absolue quant à la nature de la phase obtenue.

**Figure 9:** Fragmentation de 2-ethylhex-2-énal

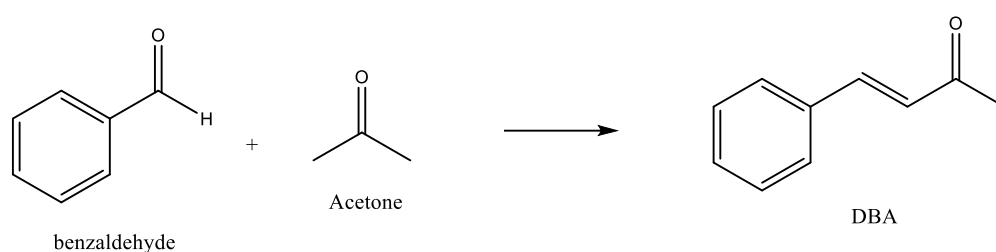
| Rapport m/z | Abondance relative (%) | Attribution structurale / Fragment proposé                                                                |
|-------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 126         | ~ 15 %                 | [M] <sup>+</sup> • : Ion moléculaire radicalaire (Mth = 126 g/mol)                                        |
| 111         | ~ 20 %                 | [M - CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> : Perte d'un groupement méthyle terminal                              |
| 97          | 100 % (Pic de base)    | [M - CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> : Perte du groupement éthyle en α (Clivage allylique) |
| 83          | ~ 45 %                 | [M - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup> : Perte du groupement propyle linéaire                  |
| 55 / 41     | ~ 65 %                 | Fragments d'alkyles secondaires et d'ions réarrangés                                                      |

[Date]

Ce résultat montre que l'autocondensation d'un aldéhyde aliphatique linéaire (le butanal), s'accorde de façon optimale avec l'équilibre poreux et basique des oxydes mixtes dérivés des hydroxydes doubles lamellaires.

#### 4. Réaction d'aldolisation :

L'interaction attendue entre le benzaldéhyde et l'acétone correspond à l'équation chimique suivante :



**Figure 10:** schéma réactionnel de l'aldolisation

##### 4.1. Analyse par FTIR :

L'analyse FTIR de ce tracé révèle l'échec des essais hétérogènes « Pas de produit ». En effet, on observe la superposition exacte des bandes des molécules initiales :

- **Bandes du benzaldéhyde :** Le doublet très net correspondant aux vibrations de valence  $\nu_{C-H}$  de la fonction aldéhyde est toujours présent à **2815  $\text{cm}^{-1}$**  et **2739  $\text{cm}^{-1}$** . De plus, la bande vers **1708  $\text{cm}^{-1}$**  du carbonyle  $\nu_{C=O}$  aldéhydique reste intacte.
- **Bande de l'acétone libre :** La vibration du groupement carbonyle de l'acétone non activée est visible aux alentours de **1715  $\text{cm}^{-1}$** .
- **Absence des bandes de la DBA :** On constate une absence totale de la bande conjuguée  $\nu_{C=O}$  vers **1650  $\text{cm}^{-1}$**  ainsi que de la vibration éthylénique  $\nu_{C=C}$  (normalement située entre **1600  $\text{cm}^{-1}$**  et **1620  $\text{cm}^{-1}$** ). Ces données confirment qu'aucune déshydratation n'a eu lieu : les réactifs sont restés intacts dans le milieu.

Les données du Tableau 4 montrent que l'aldolisation reste infructueuse en présence de nos catalyseurs solides, contrastant avec la réussite immédiate du témoin homogène (NaOH).

Sur le plan mécanistique, l'acétone possède un pKa élevé (voisin de 20). Pour initier la réaction, le catalyseur doit posséder des sites basiques suffisamment forts pour arracher un proton en  $\alpha$  afin de générer l'ion énolate.

Nos matériaux, NiAl-HDL, MgAl-HDL, MgFe-HDL qu'ils soient bruts ou modifiés par traitement thermique, présentent une basicité de surface (portée par les ions  $\text{OH}^-$  ou les anions

interfeuillets) qui s'avère trop faible pour franchir cette barrière énergétique à température ambiante ou au reflux. Les modifications apportées (augmentation de la masse ou traitement ionique n'ont pas permis de modifier ce comportement en catalyse hétérogène).

**Tableau 6:** récapitulatif des tests catalytiques d'aldolisation

| Réactifs                                                                                                       | Conditions                                    | Catalyseur                                                | Produit           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------|
| <b>2,5ml benzaldéhyde</b><br><b>0,9ml acetone</b>                                                              | 20ml ethanol<br>(solvant)<br>T ambiante       | Solution NaOH<br>(2M)                                     | DBA               |
| <b>2,5ml benzaldéhyde</b><br><b>0,9ml acetone</b>                                                              | 10ml ethanol<br>(solvant)<br>Reflux (70-80C°) | 30mg NiAl-HDL<br>R=4                                      | Pas de<br>produit |
| <b>2,5ml benzaldéhyde</b><br><b>0,9ml acetone</b>                                                              | Sans solvant<br>T ambiante                    | 30mg NiAl-HDL<br>R=4                                      | Pas de<br>produit |
| <b>2,5ml benzaldéhyde</b><br><b>0,9ml acetone</b>                                                              | Sans solvant<br>T ambiante                    | 50mg NiAl-HDL<br>R=4<br>Echange ionique<br>avec NaOH (2M) | Pas de<br>produit |
| <b>2,5ml benzaldéhyde</b><br><b>(traité pour éliminer</b><br><b>l'acide benzoïque)</b><br><b>0,9ml acetone</b> | Sans solvant<br>T ambiante                    | 30mg NiAl-HDL<br>R=4                                      | Pas de<br>produit |
| <b>2,5ml benzaldéhyde</b><br><b>0,9ml acetone</b>                                                              | 5ml ethanol<br>(solvant)<br>T ambiante        | 30mg MgAl-HDL                                             | Pas de<br>produit |
| <b>2,5ml benzaldéhyde</b><br><b>0,9ml acetone</b>                                                              | 5ml ethanol<br>(solvant)<br>T ambiante        | 30mg MgFe-HDL<br>R=3                                      | Pas de<br>produit |
| <b>2,5ml benzaldéhyde</b><br><b>0,9ml acetone</b>                                                              | Sans solvant<br>T ambiante                    | 33mg MgFe-cal<br>R=3                                      | Pas de<br>produit |

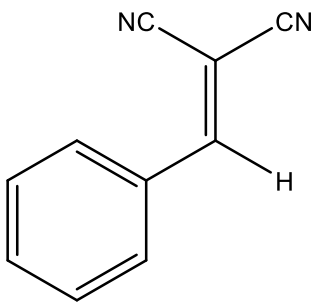


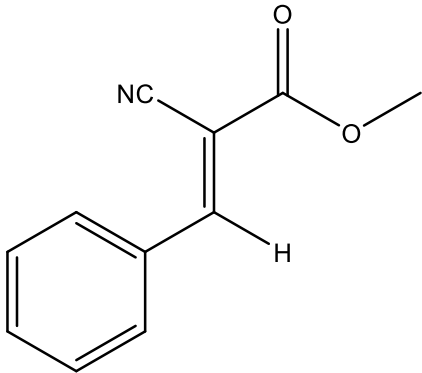
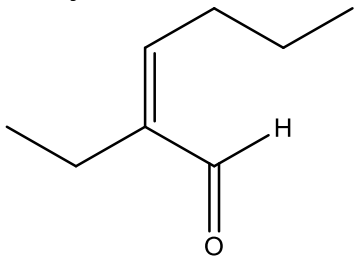
|                                                   |                               |                                        |                   |
|---------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------|-------------------|
| <b>2,5ml benzaldéhyde</b><br><b>0,9ml acetone</b> | Sans solvant<br>T= 50c°       | 35mg MgAl-cal<br>traité avec l'éthanol | Pas de<br>produit |
| <b>2,5ml benzaldéhyde</b><br><b>0,9ml acetone</b> | Sans solvant<br>T= 50c° -80c° | 20mg MgAl-urée-cal<br>Echange ionique  | Pas de<br>produit |

## 5. Caractéristiques physico-chimiques des produits synthétisés :

Le tableau ci-dessous rassemble l'aspect physique, le point de fusion expérimental et le rapport frontal (Rf) déterminés pour chaque produit isolé. Ces caractéristiques confirment la structure, l'isomérisie et la bonne pureté des molécules obtenues par rapport aux données de la littérature.

**Figure 11:** Caractéristiques physico-chimiques des produits synthétisés

| Produits synthétisés                                                                                                   | Aspect physique                      | Point de Fusion exp (°C) | Éluant (CCM)                         | Rapport frontal (Rf) |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| <b>Benzylidènemalononitrile</b><br> | Cristaux solides de couleur blanche  | 83                       | Cyclohexane / Acétate d'éthyle (8/2) | 0,45                 |
| <b>(E)-2-cyano-3-phénylacrylate de méthyle</b>                                                                         | Solide cristallin de couleur blanche | 91                       | Cyclohexane / Acétate d'éthyle (8/2) | 0,38                 |

|                                                                                                               |                  |  |                                                      |                                            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--|------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
|                              |                  |  |                                                      |                                            |
| <b>2-éthylhex-2-énal</b><br> | Liquide<br>jaune |  | Cyclohexane<br>/ Acétate<br>d'éthyle<br><b>(9/1)</b> | 4 taches :<br>0,75<br>0,60<br>0,40<br>0,20 |

Le suivi par chromatographie sur couche mince (CCM) de l'auto-condensation du butanal (éluant Cyclohexane / Acétate d'éthyle 9:1 v/v) a révélé un profil complexe constitué de **quatre taches distinctes**.

- **Tache 1 (Rf= 0,75)** : Située le plus haut sur la plaque en raison de sa faible polarité, elle correspond au **butanal résiduel** n'ayant pas réagi.
- **Tache 2 (Rf= 0,60)** : Elle est attribuée au produit majoritaire ciblé, le **2-éthylhex-2-énal**
- **Tache 3 et Tache 4 (Rf= 0,20 à 0,40)** : Ces deux taches hautement polaires, qui migrent peu, témoignent de la formation de **sous-produits de condensation secondaire**. Ce profil multi taches confirme que si le catalyseur hétérogène est très actif pour cette réaction, il favorise également des voies de polymérisation successives propres aux aldéhydes aliphatiques linéaires.

## 6. Propriétés texturales et structurales des HDL utilisés :

Les paramètres des propriétés texturales telles que la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores, ainsi que les paramètres cristallographiques des matériaux utilisés sont résumés dans le tableau 12.

**Figure 12:** Propriétés texturales et structurales des HDL utilisés

| Matériaux HDL | S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g | Diamètre des pores nm | Distance interfeuille C °A | Distance M-M °A |
|---------------|------------------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------|
| MgAl-urée     | 123                                | 32.3                  | 24.23                      | 3.06            |
| NiAl-urée     | 166                                | 19.03                 | 25.42                      | 3.09            |
| MgFe-HDL      | 51                                 | 18.98                 | 23.34                      | 3.10            |
| MgAl-HDL      | 97                                 | 18.95                 | 24.94                      | 3.09            |
| NiAl-HDL      | 53                                 | 18.99                 | 25.60                      | 3.10            |

### Conclusion :

En somme, ce travail de recherche confirme le très fort potentiel des hydroxydes doubles lamellaires en tant qu'alternatives écologiques aux bases liquides homogènes traditionnelles. Nos résultats expérimentaux mettent en évidence une dépendance directe entre la structure de surface de nos solides et la nature des réactifs engagés.

D'une part, si nos HDL s'avèrent insuffisants pour activer des molécules peu acides comme l'acétone en raison des contraintes liées à son pKa élevé, ils valident magnifiquement leur efficacité en catalyse hétérogène pour les condensations fines de Knoevenagel et l'autocondensation d'aldéhydes aliphatiques. Les analyses de caractérisation soutiennent rigoureusement ces tendances : la phase brute Mg<sub>3</sub>Al-copre surpasse le Mg<sub>3</sub>Fe-copre grâce à sa basicité plus forte, consolidée par une **surface spécifique** supérieure (97 m<sup>2</sup>/g) et un plus grand espace interfeuille (C=24,98 °A).

D'autre part, en ouvrant des perspectives prometteuses pour le développement de procédés éco-compatibles à haute valeur ajoutée, ce mémoire démontre qu'en ajustant finement les traitements thermiques, nous pouvons lever les limitations de diffusion et optimiser l'accès aux sites actifs. L'effondrement structural induit par la calcination génère des phases d'oxydes mixtes hautement poreuses, un phénomène brillamment illustré par la méthode à l'urée (Mg<sub>4</sub>Al-urée) qui développe une surface remarquable de 123 m<sup>2</sup>/g pour des cristallites très fins (60,13 °A), maximisant ainsi les conversions et ouvrant la voie à une chimie de spécialité durable.

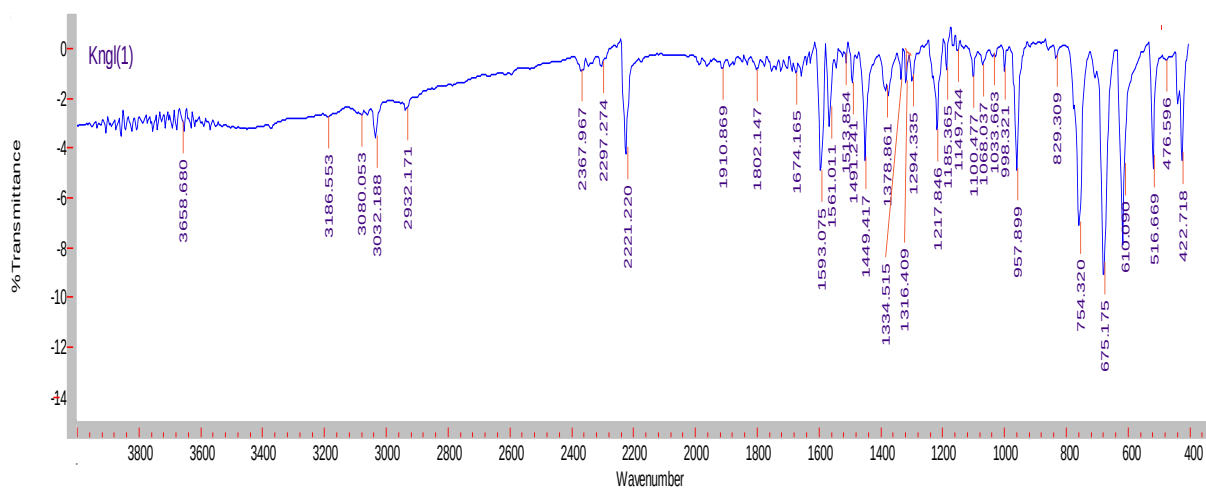
***Conclusion générale :***

## Conclusion générale :

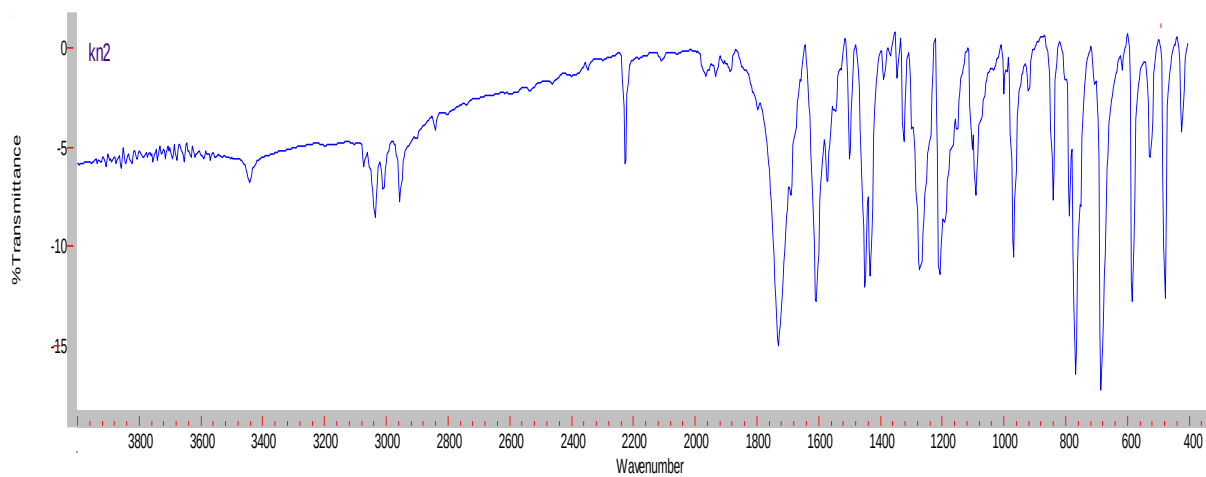
Ce travail de recherche a été consacré à l'évaluation des performances catalytiques de différentes phases d'hydroxydes doubles lamellaires (MgAl, MgFe et NiAl) dans des réactions clés de formation de liaisons carbone-carbone (C-C). Les résultats expérimentaux obtenus mettent en évidence une dépendance directe entre la structure de surface de nos solides et la nature des réactifs engagés.

D'une part, les essais d'aldolisation croisée entre le benzaldéhyde et l'acétone se sont soldés par une absence totale de réactivité sur l'ensemble des HDL testés, ce que la spectroscopie FTIR a confirmé par la superposition exacte des signaux des réactifs initiaux. Ce résultat négatif s'explique par le pKa élevé de l'acétone ( $\sim 20$ ), dont l'activation requiert des sites basiques plus forts que ceux disponibles sur nos supports. À l'inverse, l'auto-condensation du butanal, un aldéhyde aliphatique linéaire moins encombré, a été réalisée avec succès sur la phase MgAl calcinée sous atmosphère d'argon, enregistrant un rendement de 51,7 %.

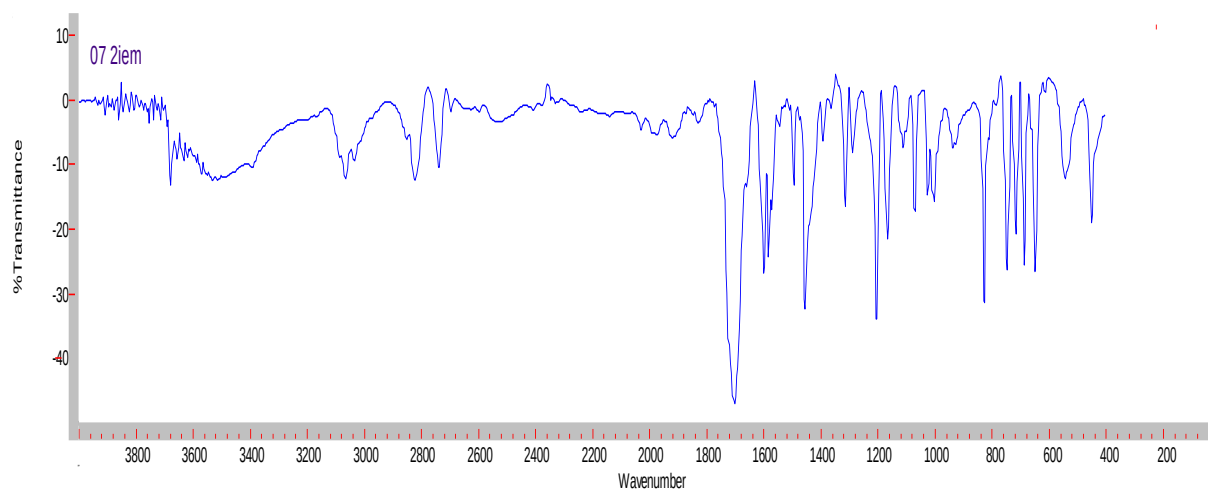
D'autre part, les condensations de Knoevenagel ont validé l'efficacité de nos matériaux en catalyse hétérogène, grâce à la plus grande acidité des protons du malononitrile et du cyanoacétate de méthyle. L'étude comparative montre que le système MgAl possède une basicité intrinsèque plus forte que le système MgFe, conduisant à de meilleurs rendements à l'état brut. De plus, le traitement thermique par calcination s'est révélé être le levier d'optimisation majeur : en provoquant l'effondrement de la structure feuilletée, il génère des oxydes mixtes poreux dotés d'une surface spécifique considérablement accrue. Ces remaniements texturaux suppriment les limitations de diffusion et rendent les sites basiques immédiatement accessibles, améliorant ainsi nettement les conversions. En ouvrant des perspectives prometteuses pour le développement de procédés éco-compatibles, ce mémoire confirme le potentiel des HDL en tant qu'alternatives écologiques aux bases liquides homogènes traditionnelles.



**Figure 13:** Analyse FTIR de benzylidène-malononitrile



**Figure 14:** Analyse FTIR de Benzaldéhyde cyanoacétate de méthyl



**Figure 15:** Analyse FTIR de l'aldolisation