



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCE

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

SAIDI FATIMA ZAHRA

Sur le thème

Préparation et caractérisations de catalyseurs à base de cuivre. Application dans la condensation de Knoevenagel.

Soutenu publiquement le 15 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Président	Mr CHOUKCHOU-BRAHAM Nouredine	Professeur	Université de Tlemcen
Encadrant	Mme BERRICHI Amina	MCB	Université d'AïnTémouchent.
Examineur	Mr BACHIR Redouane	Professeur	Université de Tlemcen
Examinatrice	Mlle KHALDI Khadidja	MRB	CRAPC

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicace

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études, Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir.

A mes chères sœurs, assia, khadidja, et à ma belle sœur soumia, pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A mes chers frères, Zakaria et Amine, et beau frère Mohamed, pour leur appui et leur encouragement,

A mon très cher neveu lakhdar a mes très chères nièces Rokia, Meriem et Amina

A mon fiancé hamza qui m'a beaucoup soutenu.

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

A tous ceux qui me sont chers...

Remerciement

Mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) à l'université de Tlemcen,

Je tiens à exprimer mon sincère remerciement à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire et au bon déroulement de ce stage de fin d'études.

Monsieur Nouredine CHOUKCHOU-BRAHAM, professeur a l'université de Tlemcen et directeur du LCSCO, pour d'effectuer mon stage au sein de son laboratoire et qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de ce travail.

Je tiens également à remercier vivement Mr BACHIR Redouane, Professeur à l'Université de Tlemcen de m'avoir accueilli dans son équipe.

Madame Berrichi Amina, Maitre de conférences « B » au centre CU AIN TEMOUCHENT pour son encadrement, ses encouragements, ses précieux conseils et disponibilité et la confiance qu'elle ma accordées.

Monsieur BACHIR Redouane professeur à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté de juger ce travail.

Mademoiselle BOUDJEMAA Souheyla Maitre de conference « A » de l'université de Ouargla, d'avoir accepté de juger ce travail.

A Mr Bachir Redouane, Mme Bedrane Sumeya, Mme Bendahou Karima, Mme cherif Leila , Mr CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim, Mme Rekkab Ilham ,Mme Elkorso Sanaa et tous mes enseignants qui m'ont aidé jusqu' à ici toutes les années de ma formation.

A tous les membres du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique « LCSCO », Khadidja Khaldi, Soumia Oumiloud, Mr Negadi Sofiane, Meriem Bensaid et Nawel Mehiaoui, Brahim khetar, qui m'ont aidé, par leurs paroles,

leurs conseils, leurs critiques et réponse à mes questions durant mes recherches.

Egalement un grand merci a Melle Fatima Mokri Ingénieure de LCSCO pour sa gentillesse, sa disponibilité, sa patience, son aide précieuse durant mon stage.

Enfin, A toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction Générale.....	01
Chapitre 1 : Etude Bibliographique	
I-Introduction	02
II-La condensation de Knoevenagel.....	02
II-1- Définition.....	02
II- 2- Les catalyseurs utilisés dans la condensation de Knoevenagel.....	03
II- 2-1-Les catalyseurs à base de fer et de cuivre.....	03
II- 3-Mécanisme de la condensation de Knoevenagel catalysé par le cuivre.....	06
III- Les Catalyseurs FeMPO_4	07
III-1- Les méthodes de préparation.....	07
III-1-1- La méthode hydrothermale.....	07
III-1-2- Préparation par précipitation.....	07
III-1-3- Préparation par gel d'ammoniac.....	08
III-1-4- La méthode électrochimique.....	08
III-2- Utilisation des catalyseurs FeMPO_4 dans les réactions organiques.....	08
IV-Conclusion.....	10
V-Reference.....	10
Chapitre 2 : Technique Expérimentale	
I.....	-
Introduction.....	13
II-Caractéristiques des produits utilisés.....	13
II-1-Les propriétés des réactifs.....	13
II-2-Préparation de FeCuPO_4	14
III- Méthodes de caractérisations de catalyseur.....	14
III-1-Diffraction des rayons X (DRX).....	15
III-1 -1-Appareillage.....	15

Sommaire

III-1 -2-Principe.....	15
III-1- 3-Conditions de mesure.....	16
III-2-Adsorption d'azote.....	16
III-2 -1-Principe.....	16
III-2-3-Protocol.....	17
III-3-Spectroscopie infrarouge on transformée de Fourier (IRTF).....	17
III-3-1-Principe.....	17
III-3-2-Appareillage.....	17
III-4- la microscopie électronique à balayage couplée à Microanalyse X (MEB /EDX).....	18
III-4-1-Principe.....	18
IV- Condensation de Knoevenagel.....	18
IV-1- Mode Opérateur.....	18
IV -2- Optimisation des Conditions de la réaction.....	19
V-Caractérisation des alcènes.....	19
V-1-Chromatographie sur couche mince.....	19
V-2-Spectroscopie infrarouge ont transformée de Fourier (IRTF).....	20
V-3-La résonance magnétique nucléaire (RMN).....	20
VI-synthèse de différents alcènes.....	20
VII-Références bibliographiques.....	21
Chapitre 3 : Résultats et Discussions :	
I-Introduction.....	22
II-Caractérisations des catalyseurs.....	22
II-1- Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	22
II-2-Caractérisation par Adsorption d'azote(BET).....	22
II-3-Caractérisation par Spectroscopie infrarouge on transformée de Fourier(IRTF).....	23
II-4-Caractérisation par MEB-EDX.....	24
III-La condensation des knoevenagl catalysé par FeCuPO ₄	25

Sommaire

III- 1- Effet de température.....	25
III-2-Effet de catalyseur.....	26
III-3- Effet de masse de catalyseur.....	26
III- 4- Effet de solvant.....	27
III- 5- Effet de temps.....	28
III- 6 -Différents alcènes préparés.....	28
III -7- Caractérisation des alcènes.....	29
VI- Conclusion.....	30
VII-Référence.....	31
Conclusion Générale.....	32

Liste des abréviations

CH₃CN : Acetonitrile.

DMSO : Diméthylsulfoxyde.

MOF : Métal organique Framework.

Cata 1 : catalyseur préparé par la quantité d'urée : 2,402 g

Cata 2 : catalyseur préparé par la quantité d'urée : 3,402 g

Cata 3 : catalyseur préparé par la quantité d'urée : 4,402 g

h : heure

Min : minute

Introduction Générale

Introduction générale

La catalyse hétérogène est aujourd'hui largement utilisée pour faciliter des réactions organiques dans les milieux académiques et industriels à cause de l'efficacité atomique, stabilité, simplicité de fonctionnement, sélectivité et le recyclage.

Parmi les nombreux catalyseurs hétérogènes, le phosphate de fer a retenu l'attention des chercheurs en raison de leur faible coût, non toxicité, leur grande capacité spécifique et de leurs bonnes performances cycliques.

La condensation de Knoevenagel est une réaction importante utilisée pour produire des liaisons $C = C$ (alcènes). Généralement, les benzyldène-malononitrile « BMN » sont synthétisés par la condensation de Knoevenagel d'aldéhydes aromatique et de malononitrile. Plusieurs procédures ont été rapportés pour la synthèse de dérivés de BMN qui présentent toutefois des inconvénients tels que les conditions qui sont difficile, des temps de réaction prolongés, des rendements indésirables. Par conséquent, des efforts supplémentaires sont nécessaires pour développer et mettre en place des protocoles simples utilisant des catalyseurs efficaces.

Dans cette étude, nous avons préparé un catalyseur à base de cuivre, fer et phosphate ; $FeCuPO_4$, qui est utilisé par la suite dans la synthèse des alcènes par la condensation de Knoevenagel.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique qui présente les différentes réactions de Knoevenagel et les catalyseurs utilisés.
- Le deuxième chapitre décrit dans sa première partie le protocole de synthèse de $FeCuPO_4$, ainsi que les techniques de caractérisations utilisées au cours de cette étude. La deuxième partie présente le mode opératoire de la condensation de Knoevenagel.
- Le Troisième chapitre présente les différents résultats obtenus lors de ce travail.

Et on termine par une conclusion générale

Chapitre 1: Etude Bibliographique

I- Introduction :

L'oléification est l'une des réactions les plus fondamentales dans lesquelles les produits revêtent une importance considérable pour la synthèse organique ¹. Parmi ces réactions ; la réaction de Heck, la réaction de Wittig, la condensation aldolique et la condensation de Knoevenagel.

La réaction de Knoevenagel a une importance primordiale dans de nombreux domaines de recherche. Les produits α , β -insaturés obtenus ont été largement utilisés comme des intermédiaires dans la synthèse de la chimie fine et l'industrie pharmaceutique ^{2,3} tels que les drogues thérapeutiques⁴ et les antibiotiques ⁵ par exemple la prégabaline (Schéma 01), la pioglitazone ⁶ et antagonistes du calcium ⁷.

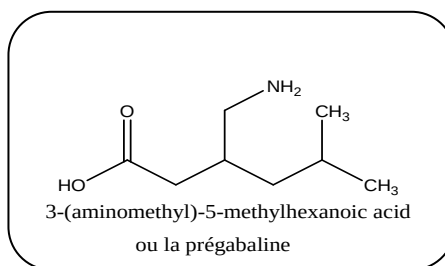


Schéma 01 : La Prégabaline

II- La condensation de Knoevenagel :

II-1- Définition :

La réaction de condensation de Knoevenagel est une méthode cruciale pour produire des oléfines à partir d'un carbonyle (aldéhyde ou cétone) et d'un composé qui a un méthylène actif ⁸ en présence de catalyseurs basiques ou acides (Schéma 2).

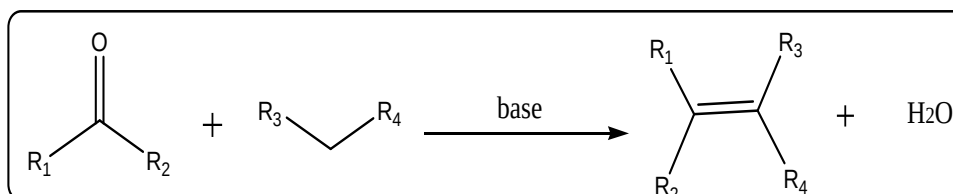


Schéma 02 : la Condensation de Knoevenagel

Emil Knoevenagel a rapporté en 1894, la réaction du formaldéhyde avec le malonate de diéthyle en présence de diéthylamine en tant que catalyseur. Il a obtenu le produit d'addition (1) (Schéma 3).

Deux ans plus tard, il a effectué la réaction de benzaldéhyde et de d'éthyle acetoacétate en présence de pipéridine comme une base pour donner le produit (2) et (3) à une température ambiante et à 0 C° respectivement ⁹. (Schéma 03).

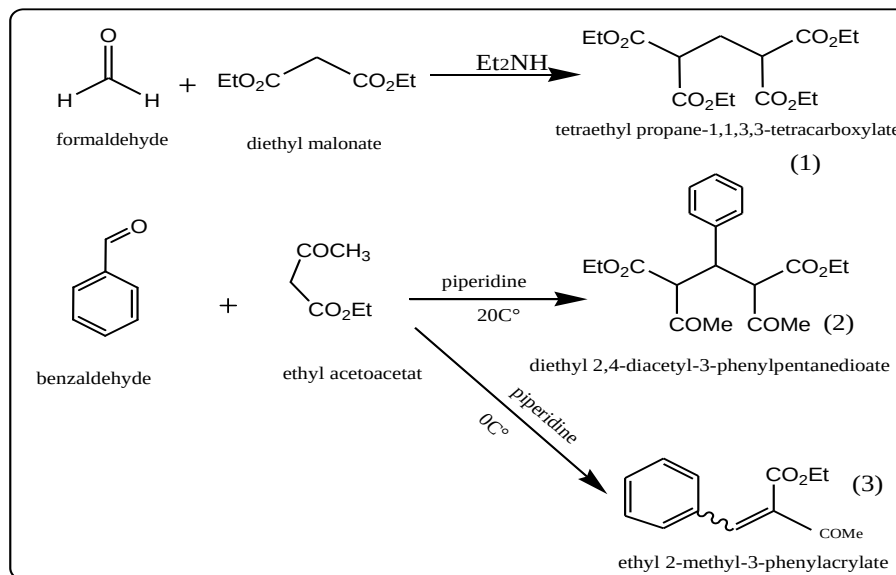


Schéma 03 : La condensation de Knoevenagel

II- 2- Les catalyseurs utilisés dans la condensation de Knoevenagel :

La condensation de Knoevenagel peut être réalisée en phase homogène ou en hétérogène. En homogène nombreux catalyseurs basiques et acide ont été utilisés comme les hydroxydes alcalins ², les acides de Lewis ^{10, 11}, les liquides ioniques ¹², et des composés organiques (comme les amines et l'urée). Cependant, l'utilisation de ces catalyseurs homogènes présente de nombreux inconvénients tels que l'élimination et la régénération du catalyseur. Pour remédier à ces inconvénients, différents catalyseurs hétérogènes ont été utilisés dans cette condensation comme les polyoxométalates fonctionnalisées⁶, les zéolithes ^{13, 14}, les carbones contenant de l'azote ¹⁵, MOF¹⁶, Ni – SiO₂¹⁷, lipase¹⁸, chitosan¹⁹ et d'autres catalyseurs à base de cuivre et de fer.

II- 2-1- Les catalyseurs à base de fer et de cuivre :

- **En homogène :**

Yasuhiro Uozumi et al.²⁰ Ont utilisé la poudre de cuivre(CuBr) comme catalyseur dans la condensation de Knoevenagel pour donner les alcènes correspondants avec des bons rendements (99%).

Wei Jie Ang et al. ²¹ ont étudié la réaction de condensation de Knoevenagel avec le même catalyseur dans l'eau pendant 5 h. Ils ont obtenu un rendement de 79 % (schema 4).

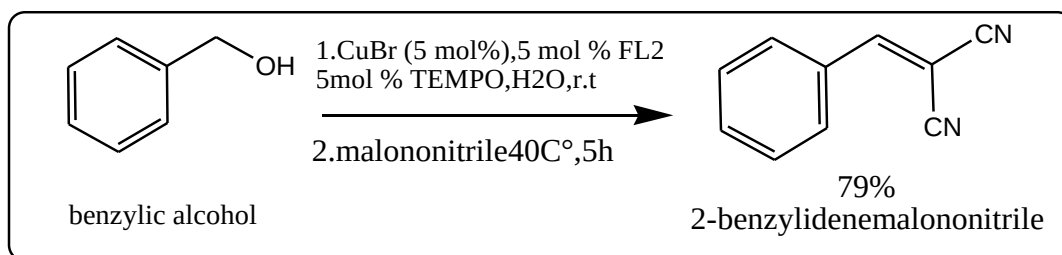


Schéma 04 : La condensation de Knoevenagel catalysée par **CuBr**.

- **En hétérogène :**

Bouhadjar Boukoussa et al. ²² ont utilisé la silice mésoporeuse dans la condensation de acétophénone et éthyle cyanoacetate, ils ont trouvé un rendement de 96 % (schema 5).

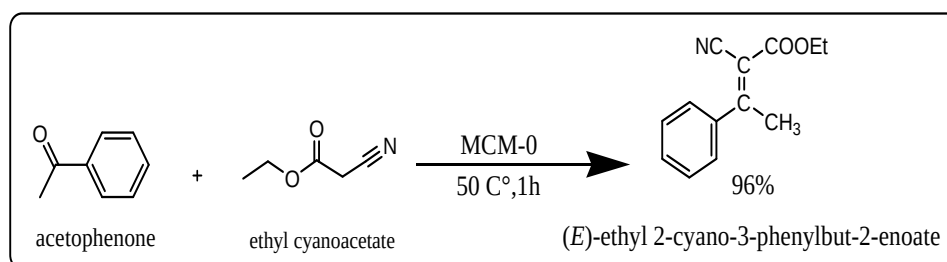


Schéma 05: La condensation de Knoevenagel catalysée par **MCM-0**

En 2016, le CuHTaeBpy_HT (nouveau polymère de coordination 1D avec des atomes de cuivre) a été testé en tant que catalyseur hétérogène pour les réactions de condensation de Knoevenagel par Edurne Larrea et al. ²³ (Schéma 06).

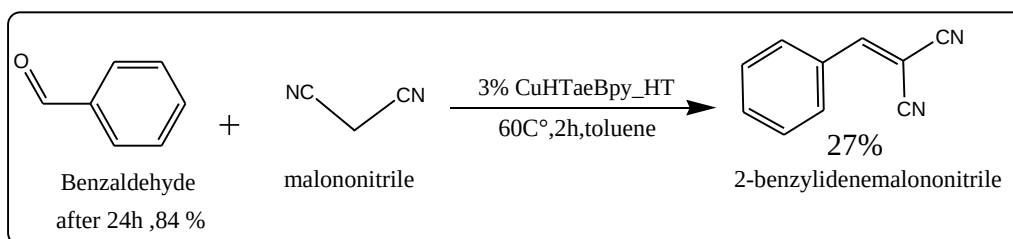


Schéma 06: La condensation de Knoevenagel catalysée par CuHTaeBpy_HT.

En 2017, Jianyun Yu et al. ²⁴ ont développé une méthode simple avec des conditions douces pour préparer un catalyseur de papaine / Cu₃(PO₄)₂, ce catalyseur a été utilisé dans la

condensation des benzaldéhydes substitués avec le pentane-2,4-dione, des rendements obtenu entre 9-53% (Schéma 07).

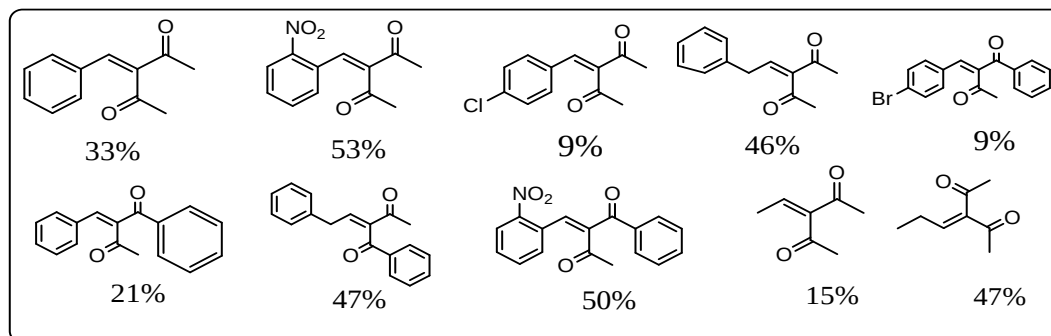


Schéma 07 : La condensation de knoevenagel catalysé par papaïne/ $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$

En 2018, La polyvinylamine recouverte des nanoparticules de Fe_3O_4 a été préparée par Maryam Arghan et al.²⁵ Le catalyseur a été utilisé dans la condensation entre benzaldéhyde et malononitrile. Sans solvant cette réaction a été plus rapide, plus propre et avec des rendements plus élevés.

Razieh Maleki et al.²⁶ ont préparé un nouveau nanocatalyseur super paramagnétique basique, ce catalyseur hétérogène est très efficace pour les réactions de condensation de Knoevenagel entre benzaldéhyde et malononitrile. Ils ont conclu que l'augmentation de masse de catalyseur conduit à l'augmentation de rendement jusqu'à 96 avec une masse de 0,06 g de catalyseur.

Masumeh Gilanizadeh¹ et al.²⁷ ont étudié la condensation entre les aldéhydes aromatiques et le malononitrile catalysés par les oxydes de fer et de cuivre immobilisés sur la silice « $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ». Ils ont trouvé des bons rendements (Schéma 08).

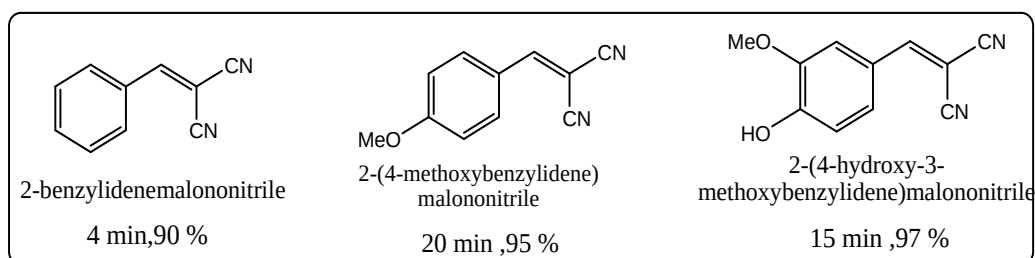


Schéma 08 : La condensation de knoevenagel catalysée par $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

Yanmei Zhang et al.²⁸ Ont catalysé la réaction par $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{-NH}_2$ (des structures organiques à base de métaux magnétique avec une fonction amine), utilisant benzaldéhyde et éthyle cyanoacetate. Ils ont obtenu des bons rendements (Schéma 09).

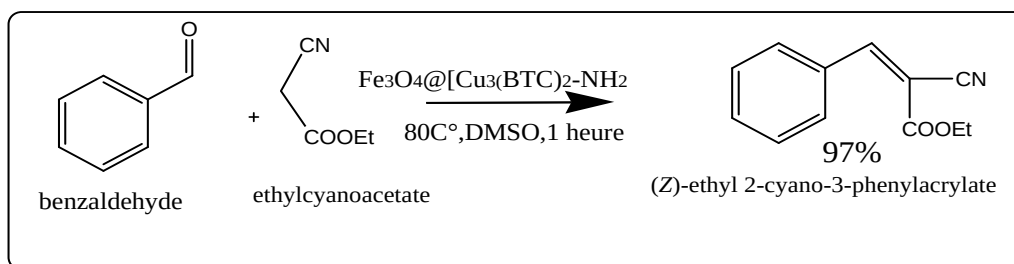


Schéma 09 : La condensation Knoevenagel catalysée par $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{-NH}_2$

II- 3- Mécanisme de la condensation de Knoevenagel catalysée par le cuivre :

La condensation de Knoevenagel est un type de réaction d'aldolisation, et le mécanisme exact dépend du catalyseur utilisé.

Le mécanisme proposé de la réaction de condensation de Knoevenagel catalysée par l'acide phosphomolybdique et le cuivre échangé « Cu-PMA » est présenté dans le schéma 10²⁹. Ils ont proposé deux voies.

La première voie montre que le proton présenté sur le catalyseur Cu – PMA est attaqué par l'oxygène carbonyle afin de minimiser la densité électronique autour du carbone carbonyle. Ceci est suivi d'une attaque du groupe méthylène actif pour produire le produit.

Et la deuxième proposition montre que le cuivre est lié partiellement à l'oxygène du carbonyle, suivi de l'addition du groupe méthylène actif du malononitrile au carbone du carbonyle pour produire l'alcène. Dans les deux voies, l'eau a été éliminée.

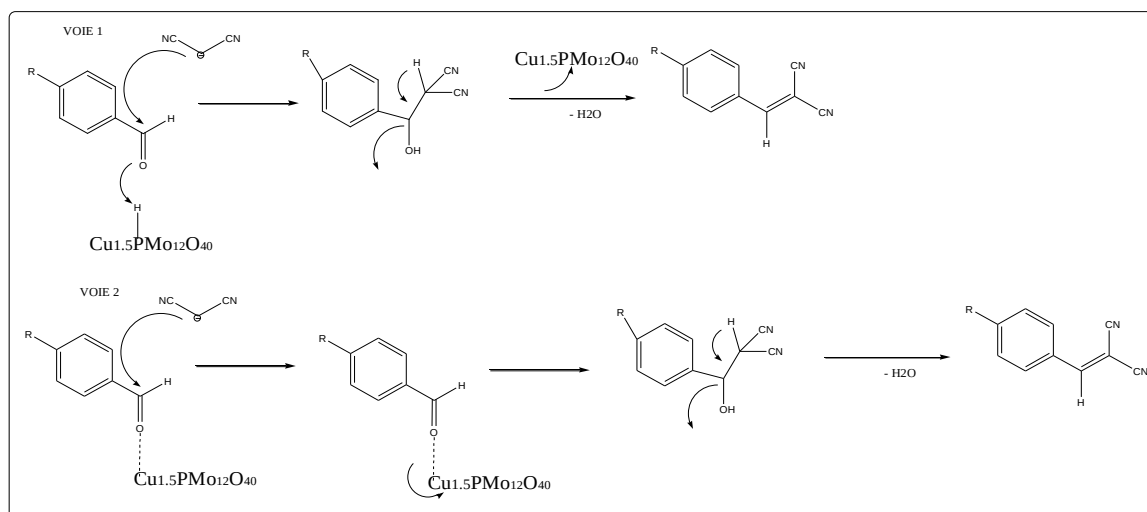


Schéma 10 : Mécanisme proposé de la condensation de Knoevenagel catalysée par Cu - PMA

III- Les Catalyseurs FeMPO_4 :

Les phosphates de fer ont engendré un intérêt incroyable à cause de leurs propriétés chimiques sensationnelles, thermiques, électriques et magnétiques³⁰⁻³³. Le FePO_4 est l'un des

phosphates de fer les plus fréquemment exploités par les technologues dans plusieurs secteurs comme la catalyse ^{34, 35}, les revêtements industriels ³⁶, la création de biosenseurs ³⁷, et L'électrochimie^{38, 39}.

III-1- Les méthodes de préparation :

Le phosphate de fer a été synthétisé à l'aide de différentes méthodes, notamment la méthode hydrothermale ⁴⁰, la méthode électrochimique ⁴¹, la précipitation⁴², et la Méthode au gel d'ammoniac ⁴³.

III-1-1- La méthode hydrothermale :

La synthèse hydrothermale peut être définie comme une méthode de synthèse de monocristaux qui dépend de la solubilité des minéraux dans l'eau chaude sous une pression.

La croissance des cristaux est réalisée dans un autoclave sous pression. Un gradient de température est maintenu entre les extrémités opposées de la chambre de croissance. À l'extrémité la plus chaude, le soluté se dissout, tandis qu'à l'extrémité la plus froide, il se dépose sur un germe produisant ainsi le cristal désiré.

Le LiFePO_4 ⁴⁴ a été préparé par cette méthode, ils ont mélangé le phosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, FeCl_3 , le carbonate de lithium (Li_2CO_3) et le H_2SO_4 . le mélange a été transféré dans un autoclave à 200 ° C pendant 6 h. Suivant le traitement thermique différentes morphologies ont été obtenus.

Les nanotubes de NiPO_4 ⁴⁵ ont été synthétisés aussi par la méthode hydrothermale, ils ont étudié l'effet de temps de réaction et la température de calcination sur la morphologie de catalyseur .

III-1-2- Préparation par précipitation :

C'est l'obtention d'un solide à partir d'une solution liquide. L'un des matériaux préparés par cette méthode est le nano- FeP ⁴⁶ ; un précipité de FeP a été principalement préparé à partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et HNO_3 (pH = 1,33) et une solution d'urée a été ajoutée au mélange sous reflux à 85 ° et sous agitation pendant 6 h, un précipité jaunâtre a été obtenu.

Liu a synthétisé FePO_4 nanorods avec la même méthode, cette morphologie a été obtenue après calcination à 850°C pendant 6h ⁴⁷.

III-1-3- Préparation par gel d'ammoniac :

Le FePO_4 amorphe⁴⁸ a été préparé par cette méthode ; Le nitrate de fer a été mélangé avec de l'hydroxyde d'ammonium pour former un gel et d'acide ortho phosphorique. Ce mélange a été ensuite agité et chauffé pendant 4h avant l'élimination de l'excès d'eau. La pâte de précurseur de catalyseur résultante a été séchée pendant 6h à 100 °C.

III-1-4- La méthode électrochimique :

La méthode électrochimique est basée sur des réactions d'oxydoréductions qui est le siège d'un échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur .

Des nanoparticules de FePO_4 mésoporeuses⁴⁹ ont été synthétisées dans un système à deux électrodes en utilisant une alimentation en courant continu . Une feuille de graphite a été utilisée comme cathode et une feuille de fer comme anode. L'électrolyse galvanostatique a été réalisée à une densité de courant anodique de 11,4 mA cm² sous agitation magnétique à une température ambiante pendant 1 h. Une solution de H_3PO_4 (pH= 2) a été choisie comme électrolyte.

III-2- Utilisation des catalyseurs FeMPO_4 dans les réactions organiques :

Le FePO_4 est utilisé souvent pour l'oxydation sélective du CH_4 en CH_3OH ⁵⁰, et benzène en phénol⁵¹, il est utilisé aussi dans la synthèse « one pot » de dihydropyrimidinones, de thione⁵² , et d'arylidène dihydropyrimidinones⁵³.

Behbahani et al.⁵⁴ Ont étudié la synthèse de divers imidazoles tétra aryles par la condensation de quatre composants (benzil ou benzoïne, aldéhydes, amines et d'acétate d'ammonium) dans l'éthanol. utilisant le FePO_4 anhydre comme catalyseur (schéma 11).

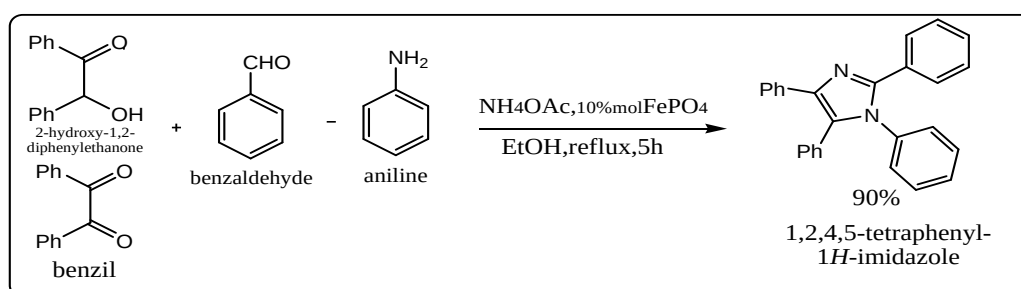
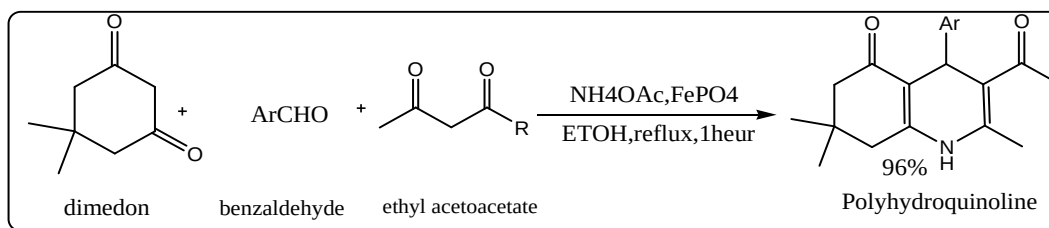
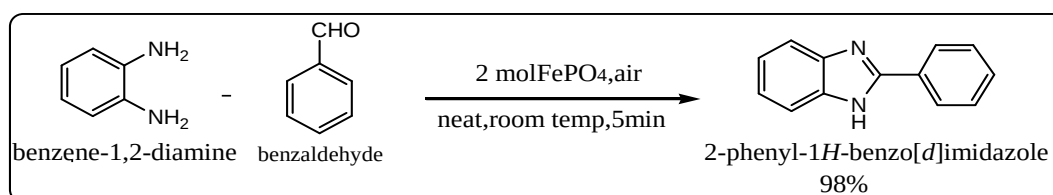


Schéma 11: La synthèse d'imidazoles.

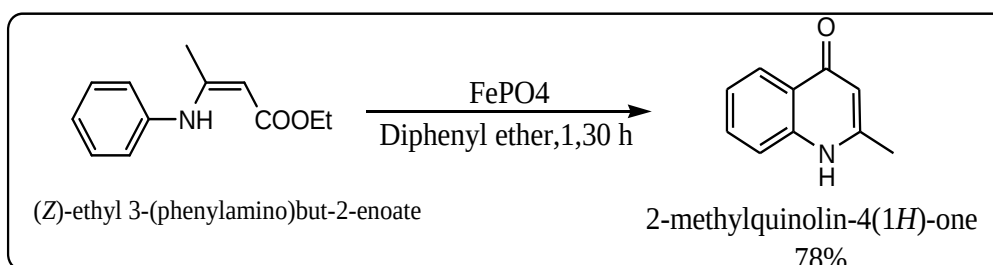
Les dérivés de polyhydroquinoléine ⁵⁵ ont été synthétisés par le même groupe. Ils ont utilisé le phosphate de fer (III) dans de l'éthanol sous reflux (schéma 12).

**Schéma 12:** La synthèse de dérivés de polyhydroquinoléine.

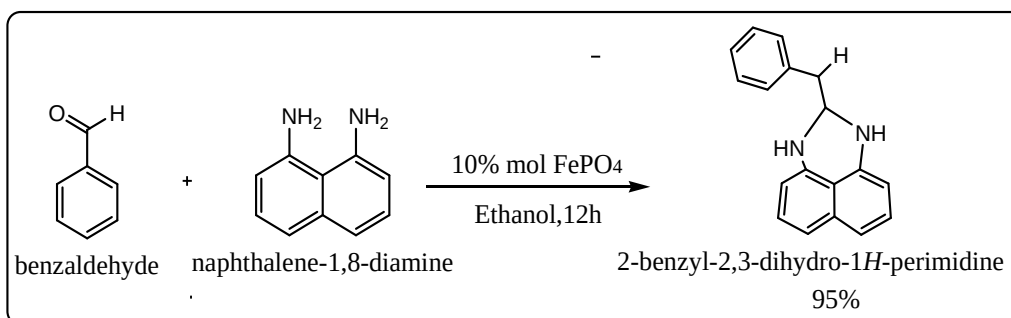
Ils ont ^{56 57} utilisé aussi le FePO_4 dans la synthèse sans solvant de benzimidazoles 2-substitués (schéma 13).

**Schéma 13:** Synthèse de benzimidazoles 2-substitués.

Samadi et al.⁵⁸ ont développés une nouvelle méthode de synthèse de 4-quinolones dans le diphenyléther sous reflux utilisant le catalyseur polyvalent FePO_4 (schéma 14).

**Schéma 14 :** La synthèse de 4-quinolones

Behbahani et al.⁵⁹ ont utilisé le FePO_4 dans la réaction du 1,8-diaminonaphtalène avec des aldéhydes aromatiques pour produire les perimidines 2-substituées (Schéma 15).

**Schéma 15 :** La synthèse de perimidines 2-substituées.

Ils ont aussi ⁶⁰ synthétisé le 1,4-DHP à partir des aldéhydes, benzylacétoacétate et l'acétate d'ammonium à 70 ° C sans solvant (Schéma 16) .

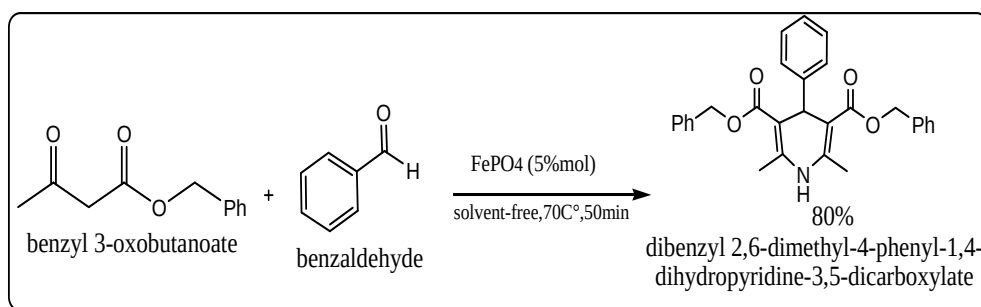


Schéma 16 : Synthèse de 1,4-dihydropyridines.

IV- Conclusion :

Cette partie a montré les différentes réactions de Knoevenagel, la méthode de synthèse, les conditions opératoires, et les catalyseurs utilisés. On a conclu que :

- La méthode de préparation de FeMPO_4 influe sur la morphologie et l'activité de catalyseurs.
- Les catalyseurs FePO_4 été utilisés dans différent secteurs, synthèse organique, électrochimie, catalyse
- Les catalyseurs FeMPO_4 n'ont pas utilisé dans la condensation de Knoevenagel. ou la synthèse organique .
- Le catalyseur FeCuPO_4 n'a jamais été utilisé ni dans la synthèse organique ni dans un autre domaine de chimie.

V-Reference:

1. J. Li, G. Liu, L. Shi, Q. Xing and F. Li, *Green Chemistry*, 2017, **19**, 5782-5788.
2. X. Li, B. Lin, H. Li, Q. Yu, Y. Ge, X. Jin, X. Liu, Y. Zhou and J. Xiao, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **239**, 254-259.
3. J. P. Li, E. M. Kennedy, A. A. Adesina and M. Stockenhuber, *Journal of catalysis*, 2019, **369**, 157-167.
4. X. He, J. Zhong, Z. Cao, J. Wang, F. Gao, D. Xu and L. Shen, *Progress in Organic Coatings*, 2019, **129**, 21-25.
5. J. Boukouvalas and C. Thibault, *The Journal of organic chemistry*, 2014, **80**, 681-684.
6. S. Xing, J. Li, G. Niu, Q. Han, J. Zhang and H. Liu, *Molecular Catalysis*, 2018, **458**, 83-88.
7. Q. Xu, Y. Niu, G. Wang, Y. Li, Y. Zhao, V. Singh, J. Niu and J. Wang, *Molecular Catalysis*, 2018, **453**, 93-99.
8. J. N. Appaturi, M. Selvaraj and S. B. A. Hamid, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, **260**, 260-269.
9. L. F. Tietze and U. Beifuss, *Comprehensive Organic Synthesis; Trost, BM, Fleming, I., Eds*, 1992, 341-394.
10. P. Leelavathi and S. R. Kumar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, **240**, 99-102.
11. A. Dandia, V. Parewa, A. K. Jain and K. S. Rathore, *Green Chemistry*, 2011, **13**, 2135-2145.

12. P. McNeice, A. C. Marr, P. C. Marr, M. J. Earle and K. R. Seddon, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6**, 13676-13680.
13. X. Zhang, E. S. M. Lai, R. Martin-Aranda and K. L. Yeung, *Applied Catalysis A: General*, 2004, **261**, 109-118.
14. M. Opanasenko, A. Dhakshinamoorthy, M. Shamzhy, P. Nachtigall, M. Horáček, H. Garcia and J. Čejka, *Catalysis Science & Technology*, 2013, **3**, 500-507.
15. S. Van Dommele, K. De Jong and J. Bitter, *Topics in Catalysis*, 2009, **52**, 1575-1583.
16. S. Zhao, *Journal of Molecular Structure*, 2018, **1167**, 11-15.
17. V. R. Pullabhotla, A. Rahman and S. Jonnalagadda, *Catalysis Communications*, 2009, **10**, 365-369.
18. Y. Ding, X. Ni, M. Gu, S. Li, H. Huang and Y. Hu, *Catalysis Communications*, 2015, **64**, 101-104.
19. B. Sakthivel and A. Dhakshinamoorthy, *Journal of colloid and interface science*, 2017, **485**, 75-80.
20. Y. Uozumi and K. Yamamura, *Synfacts*, 2015, **11**, 1003-1003.
21. W. J. Ang, Y. S. Chng and Y. Lam, *RSC Advances*, 2015, **5**, 81415-81428.
22. B. Boukoussa, Z. Kibou, Z. Abid, R. Ouargli, N. Choukchou-Braham, D. Villemin, A. Bengueddach and R. Hamacha, *Chemical Papers*, 2018, **72**, 289-299.
23. E. Larrea, R. Fernández de Luis and M. Arriortua, *Molecules*, 2016, **21**, 1651.
24. J. Yu, X. Chen, M. Jiang, A. Wang, L. Yang, X. Pei, P. Zhang and S. G. Wu, *RSC Advances*, 2018, **8**, 2357-2364.
25. M. Arghan, N. Koukabi and E. Kolvari, *Journal of Saudi Chemical Society*, 2019, **23**, 150-161.
26. R. Maleki, N. Koukabi and E. Kolvari, *Applied Organometallic Chemistry*, 2018, **32**, e3905.
27. M. Gilanizadeh and B. Zeynizadeh, *Research on Chemical Intermediates*, 2018, **44**, 6053-6070.
28. Y. Zhang, J. Zhang, M. Tian, G. Chu and C. Quan, *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, **37**, 420-427.
29. B. Viswanadham, J. Pedada, H. B. Friedrich and S. Singh, *Catalysis Letters*, 2016, **146**, 1470-1477.
30. L. Zhang, M. E. Schlesinger and R. K. Brow, *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**, 1605-1610.
31. L. Zhang and R. K. Brow, *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**, 3123-3130.
32. L. Zhang, R. K. Brow, M. E. Schlesinger, L. Ghussn and E. D. Zanotto, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, **356**, 1252-1257.
33. L. Zhang, L. Ghussn, M. L. Schmitt, E. D. Zanotto, R. K. Brow and M. E. Schlesinger, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, **356**, 2965-2968.
34. M. Ai and K. Ohdan, *Applied Catalysis A: General*, 1999, **180**, 47-52.
35. K. Abu-Shandi, H. Winkler, B. Wu and C. Janiak, *ChrystEngComm*, 2003, **5**, 180-189.
36. B. Jegdić, J. Bajat, J. P. Popić and V. Mišković-Stanković, *Progress in Organic Coatings*, 2011, **70**, 127-133.
37. Y. Yin, H. Zhang, P. Wu, B. Zhou and C. Cai, *Nanotechnology*, 2010, **21**, 425504.
38. K. Zaghib and C. Julien, *Journal of Power Sources*, 2005, **142**, 279-284.
39. K. Xu, B. Deveney, K. Nechev, Y. Lam and T. R. Jow, *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, **155**, A959-A964.
40. C. Trobajo, A. Espina, E. Jaimez, S. A. Khainakov and J. R. García, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2000, 787-790.
41. H.-C. Liu, W.-H. Ho, C.-F. Li and S.-K. Yen, *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, **155**, E178-E182.
42. J.-M. M. MILLET, *Catalysis reviews*, 1998, **40**, 1-38.
43. F. Khan, K. Bharuth-Ram and H. Friedrich, *Hyperfine Interactions*, 2010, **197**, 317-323.
44. S. Bolloju, R. Rohan, S.-T. Wu, H.-X. Yen, G. D. Dwivedi, Y. A. Lin and J.-T. Lee, *Electrochimica Acta*, 2016, **220**, 164-168.

45. G. Wu, A. Wang, X. Li, Y. Wang and Y. Hu, *Materials Chemistry and Physics*, 2012, **132**, 96-103.
46. H. M. A. El-Lateef, M. A. Al-Omair, A. H. Touny and M. M. Saleh, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, **7**, 102939.
47. H. Liu, *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, **12**, 2003-2006.
48. A. M. Beale and G. Sankar, *Journal of Materials Chemistry*, 2002, **12**, 3064-3072.
49. L. Qian, Y. Xia, W. Zhang, H. Huang, Y. Gan, H. Zeng and X. Tao, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **152**, 128-133.
50. K. Otsuka and Y. Wang, *Applied Catalysis A: General*, 2001, **222**, 145-161.
51. T. Ren, L. Yan, X. Zhang and J. Suo, *Applied Catalysis A: General*, 2003, **244**, 11-17.
52. M. M. Heravi, F. K. Behbahani, V. Zadsirjan and H. A. Oskooie, *Heterocyclic Communications*, 2006, **12**, 369-372.
53. F. Moradi and F. Behbahani, *Current Chemistry Letters*, 2018, **7**, 87-92.
54. F. K. Behbahani and T. Yektanezhad, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 2012, **143**, 1529-1532.
55. F. K. Behbahani and M. Homafar, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2012, **42**, 291-295.
56. F. K. Behbahani and P. Ziaei, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2012, **48**, 1011-1017.
57. F. Behbahani and P. Ziaei, *Chinese Journal of Chemistry*, 2012, **30**, 65-70.
58. S. Samadi and F. Kargar Behbahani, *Chemical Methodologies*, 2018, **2**, 181-185.
59. F. Behbahani and F. M. Golchin, *Journal of Taibah University for Science*, 2017, **11**, 85-89.
60. F. K. Behbahani and B. Yazdanparast, *Arabian Journal of Chemistry*, 2014.

Chapitre 11: Technique Expérimentale

I - Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter la préparation de catalyseur FeCuPO₄, la synthèse des alcènes par la condensation de Knoevenagel et les techniques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs et organique obtenus.

II- Caractéristiques des produits utilisés :

II-1- Les propriétés des réactifs :

Différents produits organiques et solvant ont été utilisés dans la condensation de Knoevenagel, ils sont présentés dans le tableau 1 et 2.

Tableau 1 : Les réactifs utilisés pour la condensation :

produits	Formule	M (g/mol)	T _f (C°)	T _{eb} (C°)	d (g /cm)
benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	106,12	-26	178	1,04
4-chlorobenzaldéhyde	C ₇ H ₄ ClO	140,57	45-50	213	1,19
3-chlorobenzaldéhyde	C ₇ H ₄ ClO	140,57	9-12	213	1,24
Salicylique aldéhyde	C ₇ H ₆ O ₂	122,12	-7	197	1,17
2,4dichlorobenzaldéhyde	C ₇ H ₄ Cl ₂ O	175,00	68-71	233	1,33
m-anisaldehyde	C ₈ H ₈ O ₇	136,15	113	143	1,11
(4-Diméthyleamino) benzaldéhyde	C ₉ H ₁₁ NO	149,19	-75	164	1,10
acétophénone	C ₈ H ₈ O	120,15	20	202	1,03

Tableau 2 : Les solvants utilisés.

Solvants	formule	M (g/mol)	T _f (C°)	T _{eb} (C°)	d (g /cm ³)
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46,07	-114,1	78,37	0,78
L'eau	H ₂ O	18	0	100	1
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	84,93	-96,7	39,6	1,33
Acétate d'éthyle	C ₄ H ₈ O ₂	88,10	-83,6	77,1	0,92
Hexane	C ₆ H ₁₄	86,17	-95,35	68,73	0,66
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	C ₂ H ₆ OS	78,13	18,5	190,85	1,1
Acétonitrile	C ₂ H ₃ N	41,05	-45	82	0,786

Autres produits ont été utilisés dans la préparation de catalyseur, ils sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Réactifs utilisés pour la préparation de FeCuPO_4

réactifs	Formule	M (g/mol)
Nitrate de fer	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	403,9972
Nitrate de cuivre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	241,6
Hydrogénophosphate de potassium	K_2HPO_4	174,2
urée	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	60,06
Acide nitrique	HNO_3	63,01

II-2- Préparation de FeCuPO_4 :

Dans cette partie on a préparé 3 catalyseurs de FeCuPO_4 par la méthode hydrothermale, la différence entre les trois catalyseurs est la quantité d'urée ajoutée (2,402 g, 3,402 g, 4,402 g). Les catalyseurs sont appelés **cata 1**, **cata 2** et **cata 3** respectivement.

Pour l'obtention de catalyseur 1 (cata 1), on a préparé d'abord 3 solutions (A), (B) et (C) :

Solution « A » : une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ avec une concentration 2M.

Solution « B » : une solution de K_2HPO_4 avec une concentration 2M.

Solution « C » : une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à une concentration 2M.

-Ensuite, on a pris 5 mL de solution « A » et 5 mL de solution « B » et « C », ce mélange est soumis sous l'agitation, après un certain moment on observe l'apparition d'un précipité vert.

Ensuite on ajoute un volume de 0,8 mL d'acide nitrique (36%) goutte à goutte sous agitation.

- Finalement : On ajoute 2,402 g d'urée à la solution verte claire.

Les solutions obtenues sont mises dans des réacteurs Téflons à l'étuve à une température de 90 °C pendant 72 heures.

-Après 72 heures on fait une filtration, lavage par irradiation ultrason et séchage de matériau dans l'étuve à 80°C.

III- Méthodes de caractérisations de catalyseur :

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par les méthodes suivantes :

- ✓ Diffraction des rayons X (DRX).
- ✓ Adsorption d'azote (Méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET)).
- ✓ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).
- ✓ Microanalyse X couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB /EDX).

III-1- Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique utilisée pour caractériser les matériaux cristallins et matériaux inorganiques (les minéraux, les métaux, les alliages...). Elle donne des informations sur les phases, les structures, les orientations du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux.

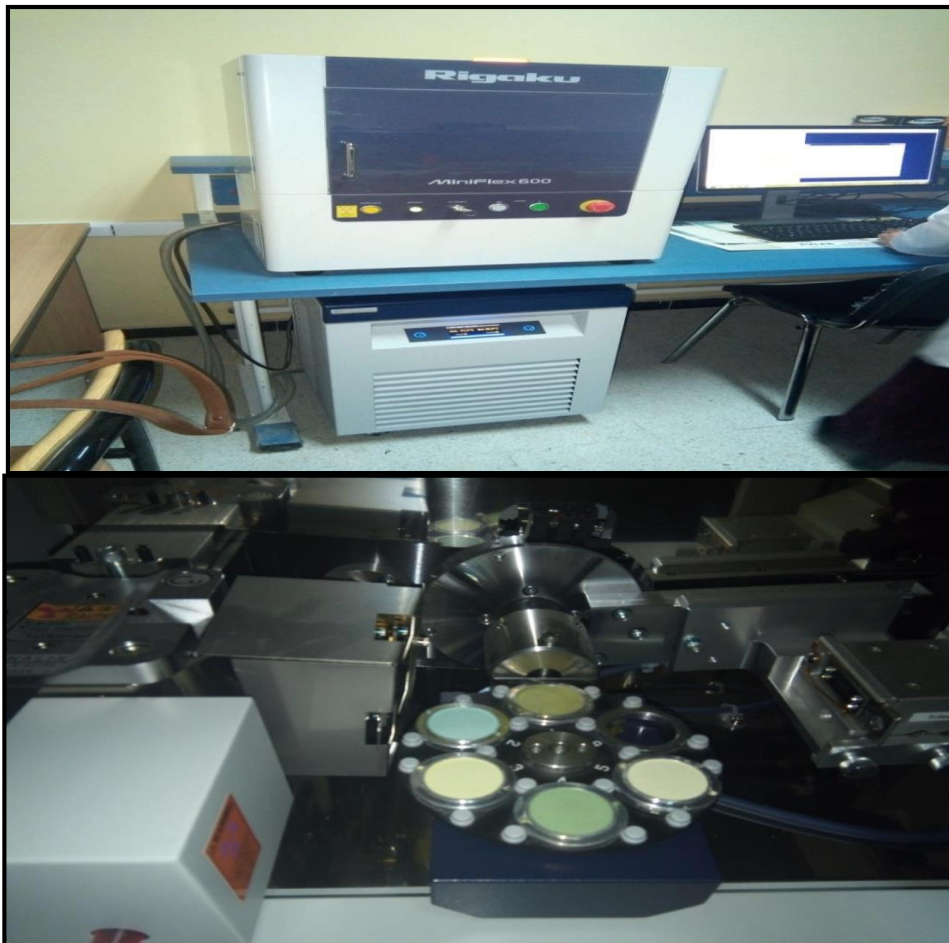
III-1 -1- Appareillage :

Figure 1 : Diffractomètre des rayons X « Rigaku Mini Flex 600 »

III-1 -2- Principe :

Un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques, selon la loi de Bragg : $2.d.\sin(\theta) = \lambda$. L'enregistrement du signal par un détecteur appliqué permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus. L'indexage de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification du (ou des) composé(s) en présence. La taille moyenne des particules ont été déterminée par l'équation de Scherrer :

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Avec :

- n : ordre de diffraction.
- λ : longueur d'onde du rayonnement de cuivre ($= 1,5406 \text{ \AA}$).
- d : taille moyenne des cristallites ($\text{\AA}$).
- θ : angle de Bragg (en degré)
- β : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.
- k : constante de Scherrer ($= 0,94$).

III-1- 3- Conditions de mesure :

Cette poudre est mise dans le porte échantillon, puis placé le tout à l'intérieur de l'appareil Rigaku Mini Flex 600, d'un détecteur « SC-70 ». L'analyse se fait avec $2\theta = 20^\circ$ - 80° avec un pas de $5^\circ/\text{min}$.

III-2- Adsorption d'azote:

Cette méthode permet de déterminer les propriétés texturales des catalyseurs telles que la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores.

III-2 -1- Principe :

La méthode BET est développée en 1938 par Brunauer, Emmet et Teller^{2, 3}. Elle revient à établir la quantité d'adsorbat « N_2 » nécessaire pour former une couche monomoléculaire autour de la surface de l'échantillon solide, est de permettre de prévoir le nombre de molécules de gaz qui constituent la monocouche et la surface qu'occupe une molécule de gaz. on peut facilement calculer la surface du solide et la taille de ses pores.

III-2 -2- Appareillage :



Figure 2 : Appareil d'adsorption /désorption d'azote « NOVA 1000 e »

III-2-3- Protocol :

On commence par le dégazage où on introduit le catalyseur dans une cellule dans le compartiment du dégazage pendant 3h à 250C° ensuite on analyse l'échantillon sous l'azote liquide. Les analyses ont été réalisées au niveau de notre laboratoire « LCSCO » à l'aide d'un appareil NOVA 1000 e.

III-3- Spectroscopie infrarouge on transformée de Fourier (IRTF) :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est une technique très utilisée en catalyse pour des analyses qualitative, elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé permettant d'identifier les fonctions chimiques de molécules présentées dans le matériau analysé⁴.

III-3-1- Principe :

Lorsque l'énergie fournie par le faisceau lumineux est proche de l'énergie de vibration de la molécule, celle-ci absorbera le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Le spectromètre envoie un rayonnement infrarouge à l'échantillon et mesure les longueurs d'onde et les intensités de l'absorption. Le signal est converti en un spectre infrarouge par transformée de Fourier.

III-3-2- Appareillage :

Les analyses ont été réalisées au niveau de notre laboratoire « LCSCO » à l'aide d'un appareil Agilent Technologies Cary 600 séries en utilisant la méthode ATR « Attenuated Total Reflectance » dans un domaine entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .



Figure 3 : Spectroscopie IR-TF Cary 600 séries.

III- 4- la microscopie électronique à balayage couplée à Microanalyse X (MEB /EDX)⁵ :

La microanalyse à rayons X à dispersion d'énergie, EDX, avec un microscope électronique à balayage permet d'effectuer des analyses qualitatives et quantitatives d'échantillons.

III-4-1- Principe :

EDX couplée au MEB permet de déterminer la composition chimique de la surface examinée (charges ou éléments minéraux/métalliques ainsi que leur gradient). Elle revient à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du MEB. Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons x et l'échantillon est transcrit sous forme de spectre.

Les analyses ont été réalisées au niveau de laboratoire de LAC (Laboratoire de Chimie Appliquée) au Centre universitaire d'Aïn Témouchent.

IV- La Condensation de Knoevenagel :**IV-1- Mode Opératoire :**

L'une des méthodes les plus importantes et les plus utilisées pour la préparation des alcènes est la réaction de condensation de Knoevenagel.

Nous avons synthétisé l'alcène par la condensation de Knoevenagel entre différents aldéhydes et le malononitrile en présence de catalyseur FeCuPO_4 .

Dans un ballon de 25 mL on introduit 2 mmol d'aldéhyde, 2 mmol de malononitrile, solvant et catalyseur. Le mélange réactionnel est soumis sous agitation. Après 2 h, le mélange obtenu est décanté dans une ampoule. La phase organique obtenue a été évaporée sous pression réduite dans un évaporateur rotatif muni d'une pompe à vide. Le résidu obtenu est purifié ensuite par un mélange (1:1) de éthanol et l'éther.



Figure 4 :Montage de condensation de Knoevenagel.

IV -2- Optimisation des Conditions de la réaction :

Pour optimiser les conditions opératoire de la réaction, on a choisi une réaction type c'est la condensation de benzaldéhyde et malononitrile, on a commencé par le choix de catalyseur, ensuite l'effet de la quantité de catalyseur, la température, le bon solvant et le temps.

➤ Effet de catalyseur utilisé :

On a préparé 3 catalyseurs cata 1, cata 2, et cata 3, ces matériaux ont été utilisés dans la synthèse des alcènes.

➤ Effet de la quantité de catalyseur :

L'étude de l'influence de la quantité des catalyseurs sur le rendement de l'alcène, a été effectuée pour une série de réactions en utilisant 0,05 g, 0,1 g et 0,15 g de FeCuPO_4 à température ambiante pendant 2h.

➤ L'effet de la température:

La température c'est un facteur très important, nous avons réalisé la réaction avec 0,1g de catalyseurs à différentes températures ; ambiante, 36 C° et 50 C°.

➤ L'effet de solvant :

Dans cette étude nous avons pris différents solvants tel que l'éthanol, eau, acetonitrile et DMSO. Cette réaction a été effectuée aussi sans solvant.

➤ L'effet de temps :

On a réalisé la réaction a une température ambiante en utilisant 0,15 g de catalyseur pendant 30 min, 1 h, 1h et 30min h et 2 h ».

V- Caractérisation des alcènes :

Les alcènes préparés ont été caractérisés par les méthodes suivantes :

- ✓ Chromatographie sur couche mince.
- ✓ Spectroscopie infrarouge en transformée de Fourier (IRTF).
- ✓ La résonance magnétique nucléaire (RMN).

V-1- Chromatographie sur couche mince :

La chromatographie sur couche mince a pour but d'identifier qualitativement les différents composants d'un mélange; elle est basée sur l'affinité des substances dans deux phases, l'une stationnaire qui est la plaque de silice et l'autre mobile qui est l'éluant. Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique de la substance, qui s'appelle le rapport frontal (Rf) :

$$Rf = \frac{\text{Hauteur de la tache}}{\text{Hauteur du front du solvant}}$$

Produits sont révélés à l'aide d'une lampe UV de 250 nm sur des plaques de silice Mercke 60F254.

VI-2- Spectroscopie infrarouge en transformée de Fourier (IRTF) :

L'alcène obtenu par la réaction de Knoevenagel est caractérisé par IR. Les principaux nombres d'ondes pour l'étude d'un alcène sont exprimés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Bandes IR caractéristiques des alcènes

Type de liaison	Nombre d'onde (cm-1)	Mode de vibration	Intensité
C-H alcène	3140-3 020	Élongation	Moyenne
C-H alcène	1000-675	Déformation angulaire	Moyenne
C=C alcène	1580-1600	Élongation	Variable

V-3- La résonance magnétique nucléaire (RMN) ^{6, 7} :

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique d'analyse qui permet de déterminer la structure d'une molécule organique, préciser la formule semi-développée et la stéréochimie.

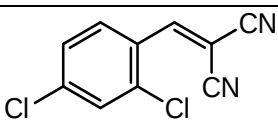
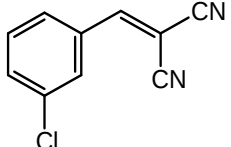
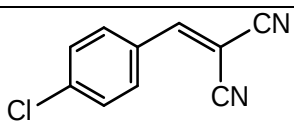
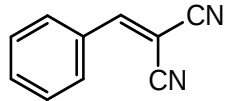
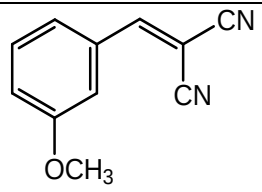
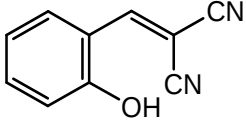
Les applications les plus importantes pour déterminer la structure d'une molécule organique sont RMN du proton et du carbone 13 effectuées sur des solutions liquides.

Pour l'analyse ; l'échantillon est dissous dans CDCL₃. Les mesures ont été effectuées au niveau de laboratoire de CRAPC.

VI- Synthèse de différents alcènes :

Pour la synthèse de différents alcènes, on a utilisé différent aldéhydes et cétones. Le tableau 4 résume les différents produits obtenus et leurs caractéristiques.

Tableau 4 : Les différents alcènes synthétisés

Alcène	RF (20 :80) acétate/hexane	Point de fusion
 2-(2,4dichlorobenzylidene)malononitrile	0,78	153C°
 2-(3-chlorobenzylidene)malononitrile	0,62	120 C°
 2-(4-chlorobenzylidene)malononitrile	0,65	160 C°
 2-benzylidenemalononitrile	0,53	80 C°
 2-(3-methoxybenzylidene)malononitrile	0,62	100 C°
 2-(2-hydroxybenzylidene)malononitrile	0,25	176 C°

VII- Références :

1. G. P. Georges, *Synthèse d'oligomères et de polymères à base de thiophène et étude des structures de ces composés par diffraction des rayons-x*, 1998.
2. E. Soubeyrand, Thèse de Doctorat Université Aix-Marseille, 2012.
3. S. Classics Brunauer, P. Emmett and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60, 309-319.
4. L. Glasser, *Journal of Chemical Education*, 1987, 64, A228.
5. N. m. Bardin, Thèse de Doctorat Université Paris-Saclay, 2015.
6. A. CHIDOUH, Thèse de Doctorat Université Badji Mokhtar-Annaba, 2014
7. A. BERRICHI, Thèse de Doctorat, université tlemcen ,2015.

Chapitre III: Résultats et Discussions

I- Introduction :

Dans ce chapitre nous présenterons les différents résultats obtenus de la caractérisation de catalyseur FeCuPO_4 et leur application dans la condensation Knoevenagel.

II- Caractérisations des catalyseurs :

II-1- Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

La figure suivante montre la diffraction des rayons X de catalyseur FePO_4 et les différents types de catalyseurs FeCuPO_4 (cata 1, cata 2, cata 3).

On remarque que la majorité des phases cristallines de FePO_4 (a) sont présentes pour les trois catalyseurs cata 1, cata 2 et cata 3 à $2\theta = 27^\circ, 38^\circ$ et 42° ¹.

Dans les spectres qui correspondent à cata 1, cata 2 et cata 3, on remarque la présence d'autres pics à $2\theta = 25^\circ, 35^\circ$ et 44° qui sont attribués à la phase $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ pur².

Le spectre de cata 3 montre des pics plus intenses que les deux autres catalyseurs à $2\theta = 21^\circ$ et 23° qui sont caractéristiques de la phase $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{PO}_4$ ³.

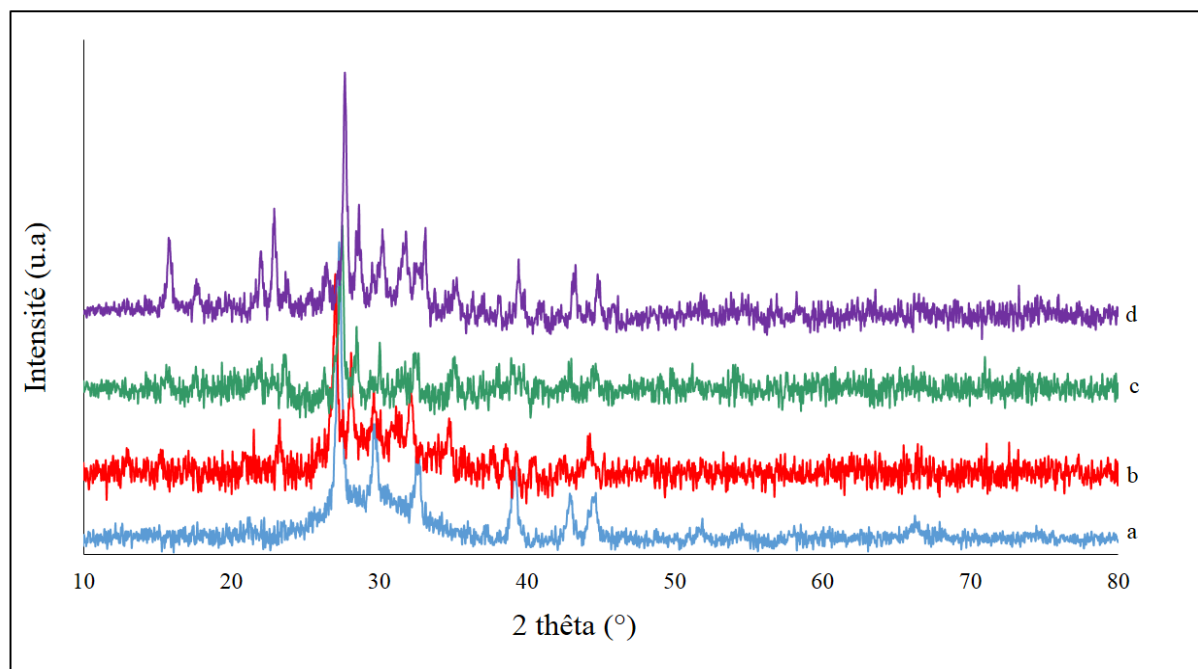


Figure 1 : Spectres DRX de FePO_4 (a), cata1(b), cata2 (c), cata3(d).

II-2-Caractérisation par Adsorption d'azote(BET) :

La figure suivante montre les différentes isothermes d'adsorption de l'azote (a), (b), et (c) des catalyseurs cata 1, cata2, cata3 respectivement.

Les catalyseurs (1 et 2) présentent l'isotherme de type IV selon le nomenclateur défini par l'UPAC qui montre que le matériau sont mesoporeux⁴, et un boucle hystérésis est de type H3. Ce type d'hystérésis est observé pour les agrégats des particules qui forment des pores en fentes de taille non uniforme.

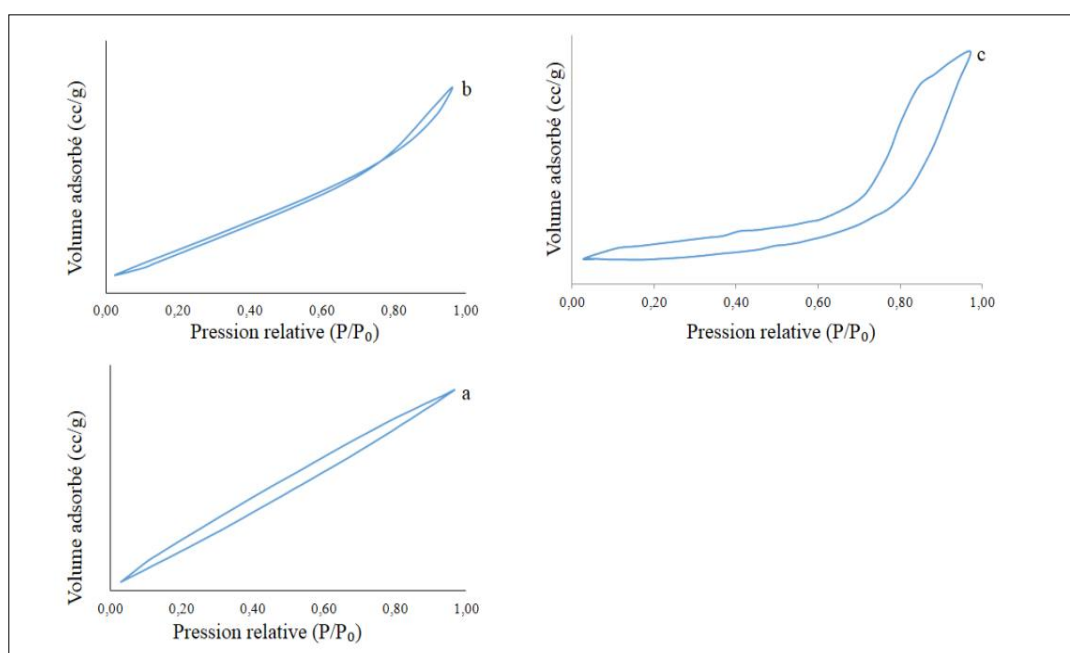


Figure 2 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote cata 1 (a), cata 2 (b), cata 3 (c).

Le tableau 1 présente les surfaces BET des catalyseurs préparés, on remarque que l'augmentation de quantité de l'urée à 4,202 g a diminué la surface spécifique et le volume poreux par contre une quantité moyenne d'urée à donner un matériau avec une bonne surface spécifique et un volume poreux plus élevé.

Tableau 1 : Caractéristiques texturales des catalyseurs FeCuPO_4

catalyseur	S_{BET} (m^2/g)	Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Rayon des pores ($\text{\AA}$)
Cata1	82	0,091	15,48
Cata2	99	0,14	15,73
Cata3	9	0,044	19,20

II-3-Caractérisation par Spectroscopie infrarouge on transformée de Fourier (IRTF) :

Les spectres FTIR des matériaux préparés sont représentés dans la figure 3. Les quatre spectres sont identiques avec une différence dans les deux spectres de cata 1 et cata 3 qui présente une adsorption des bandes O-H et N-H à 2400 cm^{-1} . Une bande apparaît à 548 cm^{-1} est assignée au vibration des liaisons O-P-O⁶. La bande située à 1018 cm^{-1} correspond à la vibration des liaisons Fe-O-P⁷. Les bandes attribués aux anions PO_4^{3-} sont observés à 1018 et 827 cm^{-1} et 668 cm^{-1} ⁸⁻¹⁰ et les bandes situés à 577 et 631 cm^{-1} sont assignés au mode de vibration de liaison Fe-O^{11, 12}. Le spectres des catalyseurs présentent des bandes comprise entre $3400 - 3200\text{ cm}^{-1}$ et $1635 - 1762\text{ cm}^{-1}$ qui sont attribués au vibration de liaison O-H de la molécule H_2O ⁷. la bande située à 1323 cm^{-1} est due à la vibration de la liaison O-H..O conformément à celle de KH_2PO_4 ¹³.

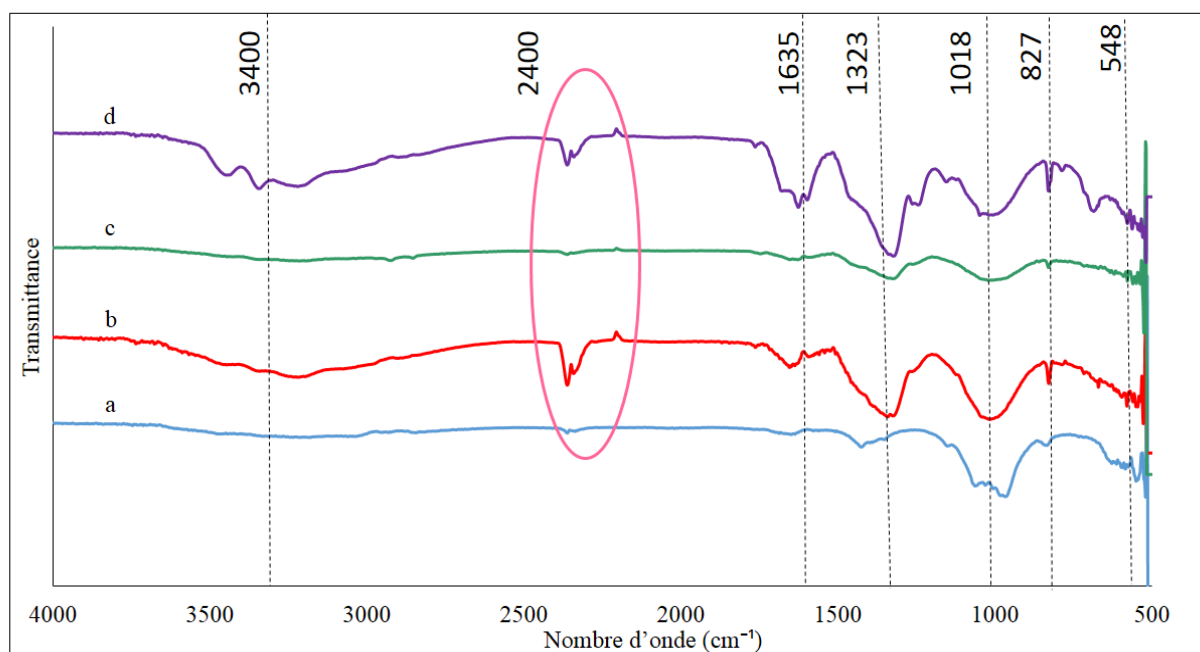


Figure 3 : Spectres infrarouge des catalyseurs FePO_4 (a), cata1(b), cata2(c), cata3(d).

II-4-Caractérisation par MEB-EDX :

La composition élémentaire d'un matériau peut être déterminée par spectroscopie de rayon X à dispersion d'électrons (EDX). La figure 4 montre les analyses EDX de FeCuPO_4 . l'analyse montre que les métaux Fe, Cu, P sont présent dans les trois catalyseurs avec une complexation entre le cuivre-oxygène et cuivre-fer-oxygène dans le catalyseur 1. Cette complexation est absente dans les catalyseurs 2 et 3 qui présentent seulement les pics des éléments seuls (cuivre, fer et phosphore).

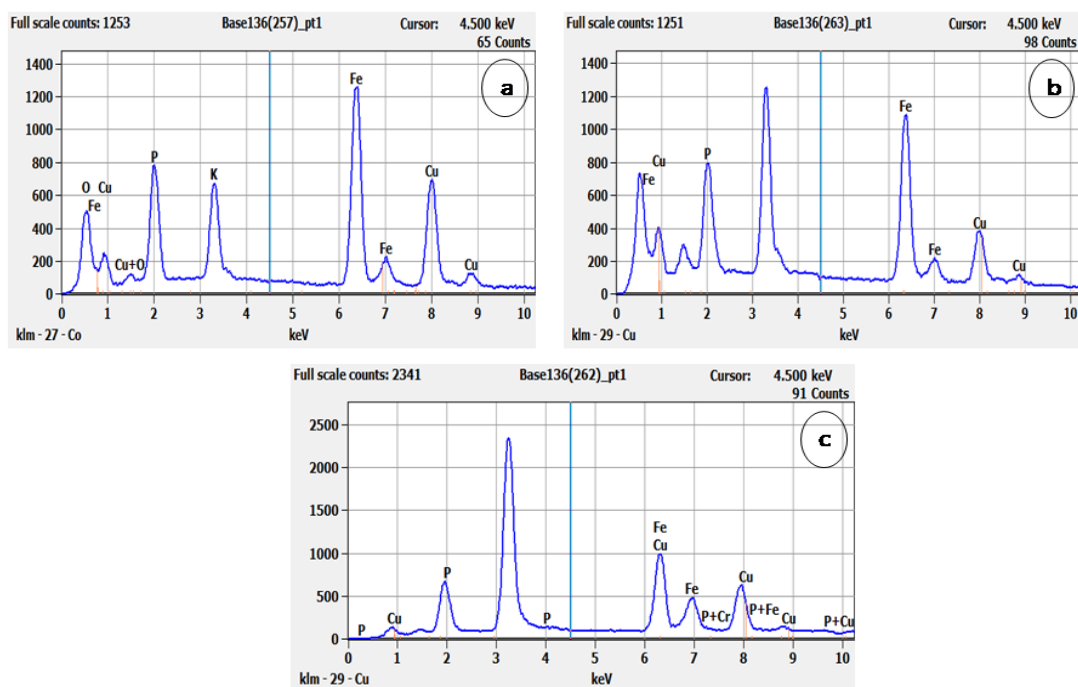


Figure 4 : Caractérisation par EDX de cata1(a), cata 2 (b) et cata 3(c)

Les images MEB (figure 5) montre que les catalyseurs ont une structure hétérogène.

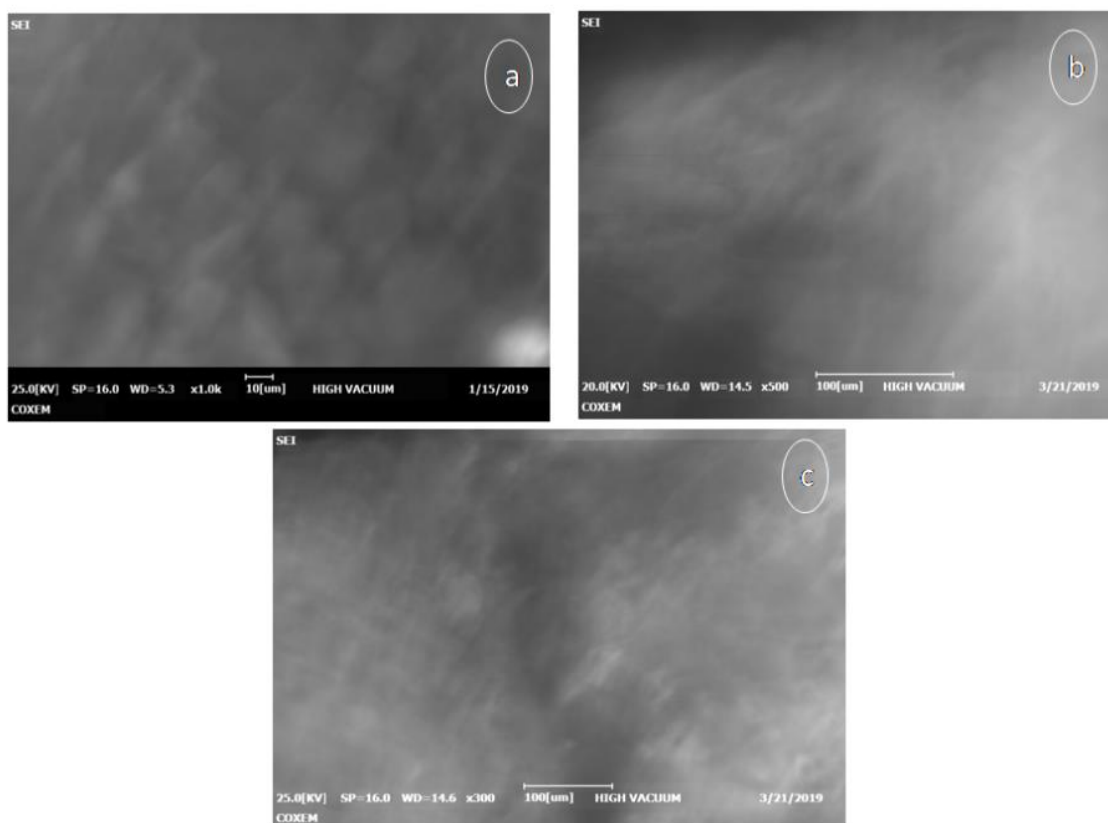
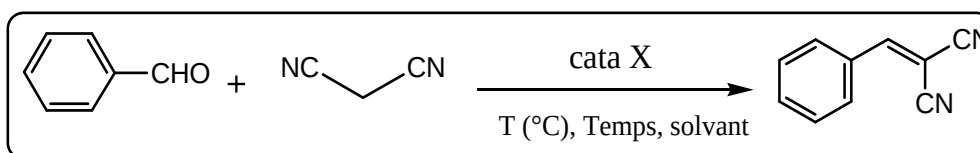


Figure 5 : Image MEB de cata1, cata2 et cata3.

III-La condensation des Knoevenagel catalysé par le catalyseur FeCuPO_4 :

Dans cette partie, nous rapportons les résultats obtenus de la réaction de condensation de Knoevenagel pour la synthèse des alcènes, cette réaction est catalysée par le FeCuPO_4 . Des conditions opératoires ont été optimisées sur une réaction type de benzaldéhyde et malononitrile.



Réaction de condensation de benzaldéhyde et malononitrile.

III- 1- Effet de température :

Nous avons étudié l'effet de température sur la réaction de condensation de Knoevenagel de benzaldéhyde et malononitrile, on a réalisé la réaction à l'ambiante, 36 et 50°C. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

D'après ces résultats, on remarque qu'avec les trois catalyseurs l'augmentation de la température jusqu'à 50°C n'a pas amélioré les rendements de la réaction.

Tableau 1 : L'influence de la température sur la synthèse des alcènes.

Le catalyseur	Température (°C)	Rendement (%)
Cata1	ambiante	52
	36	37
	50	36
Cata2	ambiante	61
	50	60
	ambiante	38
Cata3	50	40

Conditions opératoires : benzaldéhyde (2 mmol) et malononitrile (2 mmol), 0,1g de catalyseur, (1 :1) éthanol/eau, 2h.

III-2-Effet de catalyseur :

Nous avons utilisé dans cette réaction trois catalyseurs cata 1 (2,402 g d'urée), cata 2 (3,402 g d'urée) et cata 3 (4,402 g d'urée) dans la réaction de condensation de Knoevenagel. La condensation a été effectuée aussi sans catalyseur. Le tableau 2 montre les résultats obtenus.

La réaction de condensation de benzaldéhyde et malononitrile en absence de catalyseur donne un faible rendement (29 %) pendant 2 h à une température ambiante, par contre l'utilisation des catalyseurs a amélioré le rendement.

Le meilleur rendement (61 %) a été obtenu avec le deuxième catalyseur cata 2 comparant avec les autres catalyseurs.

Tableau 2 : Les catalyseurs utilisés dans la réaction de condensation de Knoevenagel.

Le catalyseur	Le rendement(%)
Sans catalyseur	29
Cata1	52
Cata2	61
Cata3	38

Conditions opératoires : benzaldéhyde (2 mmol) et malononitrile (2 mmol), 0,1g de catalyseur, (1 :1) éthanol/eau, 2h.

III-3- Effet de masse de catalyseur :

L'étude de l'influence de la quantité de catalyseur sur le rendement d'alcène formé par la condensation de benzaldéhyde et malononitrile a été effectuée à une température ambiante pendant 2h. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3 : Effet de masse de catalyseur sur la réaction de condensation de Knoevenagel.

Le catalyseur	Quantité (g)	Rendement (%)
Cata1	0,05	29
	0,1	52
	0,15	58
Cata2	0,05	53
	0,1	61
	0,15	100
Cata3	0,05	33
	0,1	38
	0,15	53

Conditions opératoires : benzaldéhyde (2 mmol) et malononitrile (2 mmol), ambiante, (1 :1) éthanol/eau, 2h.

Le tableau montre que le rendement de la réaction augmente avec l'augmentation de la quantité de catalyseur pour les trois catalyseurs utilisés.

Des bons rendements (58 %, 100 %, 53 %) ont été obtenus avec une masse de 0,15 g de cata 1, cata 2 et cata 3 respectivement. Le cata 2 présente la meilleure activité (100%).

III- 4- Effet de solvant :

Dans le but d'avoir des conditions douces qui réponds à la chimie verte, on a essayé d'effectuer la réaction sans solvant et autres solvants au lieu un mélange. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.

La réaction sans solvant présente un faible rendement (25%), et l'utilisation des solvants tels que l'éthanol, eau, acétonitrile et Diméthylsulfoxyde, n'a pas donné une bonne activité comparant avec l'activité obtenu en utilisant un mélange éthanol/eau.

Tableau 4 : Effet de solvant sur la condensation de Knoevenagel.

Les solvants	Rendement (%)
éthanol	39
eau	61
éthanol/eau	100
CH ₃ CN	9
DMS	36
sans solvant	25

Conditions opératoires : benzaldéhyde (2 mmol) et malononitrile (2 mmol), cata 2 (0,15 g), ambiante, 2h.

III- 5- Effet de temps :

On a obtenu une bonne activité pendant 2 h, pour réduire le temps de la réaction, on a réalisé la condensation à 30 min, 1 h, et 1h 30 min. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 5.

On déduit que le temps nécessaire pour atteindre un bon rendement 100% d'alcène est 2 h utilisant le catalyseur 2.

Tableau 5 : L'influence de temps sur la condensation de Knoevenagel.

Le temps	Le rendement (%)
30 min	15
1h	33
1h et 30min	41
2h	100

Conditions opératoires : benzaldéhyde (2 mmol) et malononitrile (2 mmol), cata 2 (0,15 g), ambiante, (1 :1) éthanol/eau.

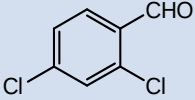
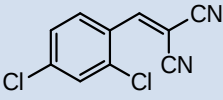
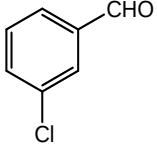
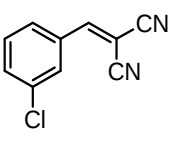
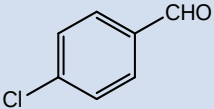
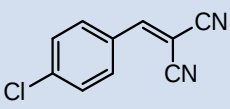
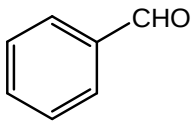
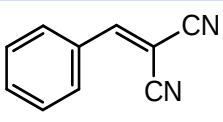
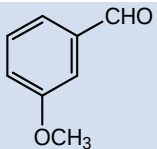
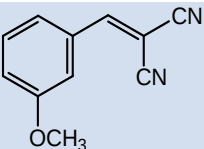
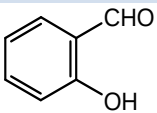
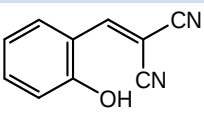
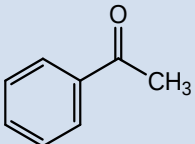
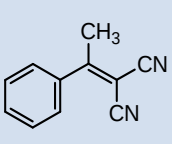
III- 6 -Différents alcènes préparés :

Après l'optimisation des conditions opératoires de la réaction nous avons synthétisé différentsalcèneàpartirde différents aldéhydes aromatiques en présence de cata2.Les résultats obtenus sont présentes dans le tableau 6.

Des bons rendements ont été obtenus. On remarque que le temps de réaction varie suivant l'aldéhyde utilisé. On remarque aussi que l'utilisation de benzaldéhyde, 2-4-chlorobenzaldehyde et 3-chlorobenzaldehyde a donné un rendement de 100% pendant 2h et 1h respectivement. La formation de produits 5 et 6 nécessite plus de temps pour donner des rendements moyens.

Avec les mêmes conditions opératoires, nous avons utilisé l'acétophénone à la place d'aldéhyde, un rendement de 52 % a été obtenu.

Tableau 6 : Les résultats des différents alcènes préparés.

Entrée	Réactifs	produit	temps	Rendement(%)
1			2h	100
2			1 h	100
3			2 h	60
4			2 h	100
5			72h	47
6			3h et 30min	43
7			24h	52

Conditions opératoires : benzaldéhyde (2 mmol) et malononitrile (2 mmol), cata 2 (0,15 g), ambiante, (1 :1) éthanol/eau, 2 h.

III -7- Caractérisation des alcènes :

Tous les alcènes synthétisés sont caractérisés par IR, et quelque alcène par RMN.

2-benzylidenemalononitrile: solide jaune claire, $R_f=0,53$, point de fusion = $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) (δ ppm): 7,53–7,56 (m, H_{ar}); 7,62–7,65 (m, 2H_{ar}); 7,78 (s, H, CH).

RMN ^{13}C : 112, 34-113, 82 (2C, CN), 83,04 (C=), 160,08 (C, C- $\text{H}_{\text{alcène}}$), 134,24 (1 C_{ar}), 129 (2C), 130 (2C), 131 (2C).

IR (cm^{-1}) = 1588 (C=C), 2223 (-CN), 3033, 677, 754, 957 (C-H).

2-(3-chlorobenzylidene) malononitrile: solide blanc, $R_f=0,62$, point de fusion= 120°C , RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) (δ ppm): 7,50–7,59 (m, H_{ar}); 7,61–7,73 (m, 2H_{ar}); 7,83 (s, H, CH).

RMN ^{13}C : 111,98-113,19 (2C, CN), 84,76 (C=), 135,84 (C, C- H_{alcene}), 132,35 (1 C_{ar}), 134,43(1 C_{ar}), 128,33 (2C), 130,44 (2C), 130,90 (2C).

IR (n, cm^{-1}) = 1581 (C=C), 2228 (-CN), 619, 673, 710, 787(C-Cl).

2-(2,4-dichlorobenzylidene) malononitrile : solidejaune $R_f=0,78$, point de fusion= 153°C ,

IR (n, cm^{-1}) = 1582 (C=C), 2227 (-CN), 617, 709(C-Cl).

2-(4-dichlorobenzylidene) malononitrile solide blanc $R_f=0,65$, point de fusion= 160°C ,

IR (n, cm^{-1}) = 1581 (C=C), 2226 (-CN), 615, 709, 780 (C-Cl) ,3034(=C-H).

2-(2-hydroxybenzylidene) malononitrile : solide jaune $R_f=0,25$, point de fusion= 176°C ,

IR (n, cm^{-1}) = 1600 (C=C), 2200(-CN) ,1050 (C-OH).

2-(3-methoxybenzylidene) malononitrile : solide marron $R_f=0,62$, point de fusion= 100°C ,

IR (n, cm^{-1}) = 1648, 1599, 1569,1429(C=C), 2227 (-CN) ,1273 (C-O-C)

VI- Conclusion :

A la fin de cette étude nous avons conclu que :

- + L'utilisation d'eau comme solvant permet d'avoir un rendement de 61% cependant l'utilisation un mélange d'éthanol/eau permet d'améliorer le rendement de la réaction.
- + L'étude de l'influence de la masse de catalyseur dans la réaction a montré que l'augmentation de la quantité du catalyseur améliore le rendement de produit.
- + L'augmentation de la température de la réaction n'augmente pas le rendement
- + Le temps de la réaction est lié auxaldéhydes utilisés.
- + Le catalyseur 2 est le bon catalyseur pour la synthèse des alcènes par la condensation de Knoevenagel.
- + Les conditions opératoires de la réaction sont : aldéhydes aromatique (2mmol), malononitrile (2mmol), éthanol/eau (1 :1), cata 2 (0,15g) ,2h.
- + Les caractérisations montre que le catalyseur 2 (FeCuPO_4) a une bonne cristallinité et une surface BET la plus élevée ce lui donne leur aspect d'activité.
- + La quantité d'urée ajoutée pendant la préparation de catalyseurs a un effet sur la structure de catalyseur et leur activité dans la synthèse.

VII-Référence :

1. Y. Lai, X. Liang, S. Yang, J. Wang, L. Cao and B. Dai, *Journal of Molecular Structure*, 2011, **992**, 84-88.
2. T. Soták, M. Hronec, M. Gál, E. Dobročka and J. Škriniarová, *Catalysis Letters*, 2017, **147**, 2714-2723.
3. C. Trobajo, A. Espina, E. Jaimez, S. A. Khainakov and J. R. García, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2000, 787-790.
4. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola and B. Venturelli, *Catalysis Today*, 1998, **41**, 207-219.
5. R. Bagtache, G. Rekhila, K. Abdmeziem and M. Trari, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, **23**, 144-150.
6. Y. Lai, X. Liang, G. Yin, S. Yang, J. Wang, H. Zhu and H. Yu, *Journal of Molecular Structure*, 2011, **1004**, 188-192.
7. S. Kullyakool, C. Danvirutai, K. Siri Wong and P. Noisong, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, **115**, 1497-1507.
8. H. M. A. El-Lateef, A. H. Touny and M. M. Saleh, *Materials Research Express*, 2018, **6**, 035030.
9. R. Kefi, C. B. Nasr, F. Lefebvre and M. Rzaigui, *Polyhedron*, 2007, **26**, 1603-1611.
10. H. Tounsi, S. Djemal, C. Petitto and G. Delahay, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **107**, 158-163.
11. F. Yang, H. Zhang, Y. Shao, H. Song, S. Liao and J. Ren, *Ceramics International*, 2017, **43**, 16652-16658.
12. B. M. Al-Hasni, G. Mountjoy and E. Barney, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, **380**, 141-152.
13. Y. Jai, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1993, **49**, 1015-1019.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce mémoire est de préparer des nouveaux catalyseurs à base de phosphate de fer et de cuivre par la méthode hydrothermale. On a préparé 3 catalyseurs de FeCuPO_4 avec différence quantité d'urée. Ces catalyseurs ont été utilisés dans la condensation de Knoevenagel d'aldéhydes aromatiques et de malononitrile dans éthanol et l'eau pour la synthèse des alcènes.

On a conclu que :

- Les matériaux préparés présentent des isothermes de type IV avec des boucles d'hystérésis de type 3 et le catalyseur 2 « FeCuPO_4 » a une bonne surface spécifique « $99\text{m}^2/\text{g}$ » et un volume poreux plus élevé par rapport aux autres catalyseurs.
- Les catalyseurs sont des matériaux cristallins, qui présentent deux phases, FePO_4 et Cu_2PO_7 . Le catalyseur 2 présente une bonne cristallinité.
- La quantité d'urée ajoutée pendant la préparation influe sur la structure élémentaire de catalyseur.
- La quantité de l'urée a influé aussi sur la structure de catalyseur et leur activité.
- FeCuPO_4 est un nouveau catalyseur hétérogène utilisé pour la première fois dans la réaction de condensation de Knoevenagel ou autre réaction organique.
- le meilleur rendement a été avec catalyseur 2 avec une quantité d'urée « 3,204 » ce qui explique leur bonne activité
- La condensation de Knoevenagel dépend des conditions opératoires, la réaction donne des bons rendements avec les conditions suivantes :
2 mmol aldéhyde aromatique, 2mmol malononitrile, une température ambiante, éthanol /eau (1 :1), catalyseur2 (0,15g).
- Les résultats montrent que l'utilisation de benzaldéhyde, 2-4chlorobenzaldéhyde et 3chlorobenzaldéhyde a donné un rendement de 100% pendant 2h et 1h.
- Le temps de la réaction dépend l'aldéhyde utilisé.

Annexe

ANNEXE

Spectres RMN H¹ et C¹³

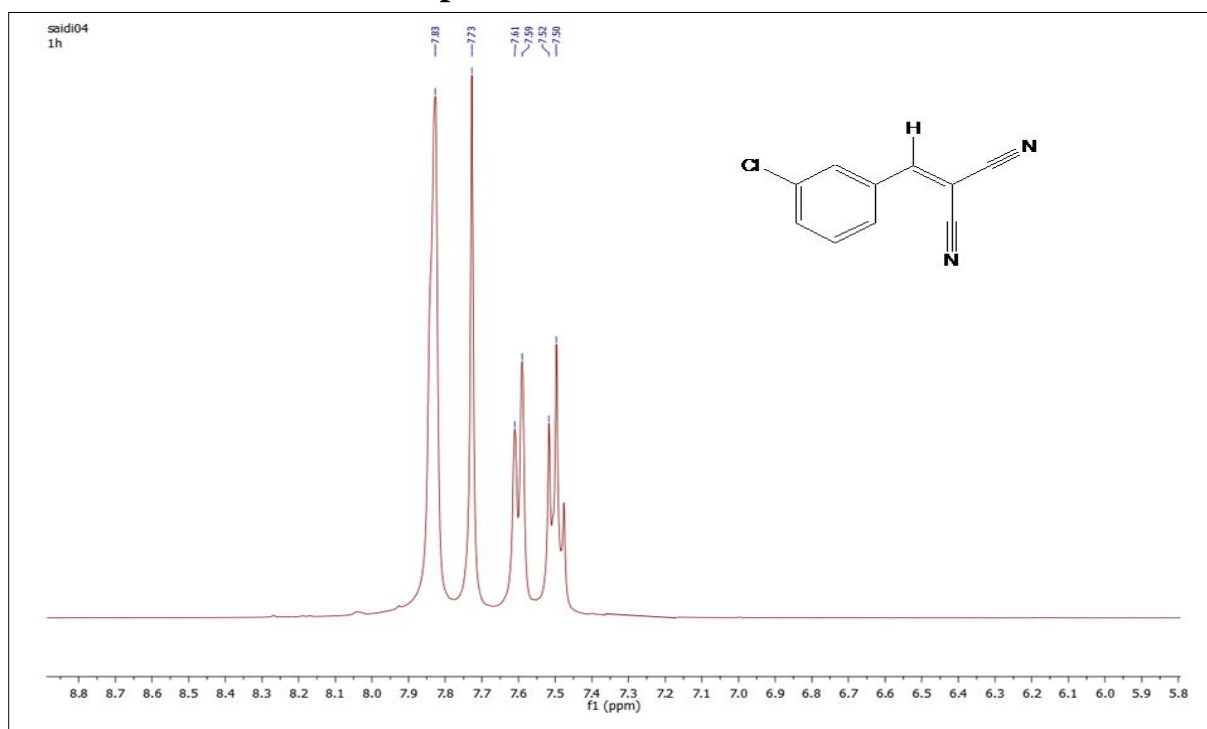


Figure 01 : Analyse RMN H¹ de 2-(3-chlorobenzylidene)malononitrile

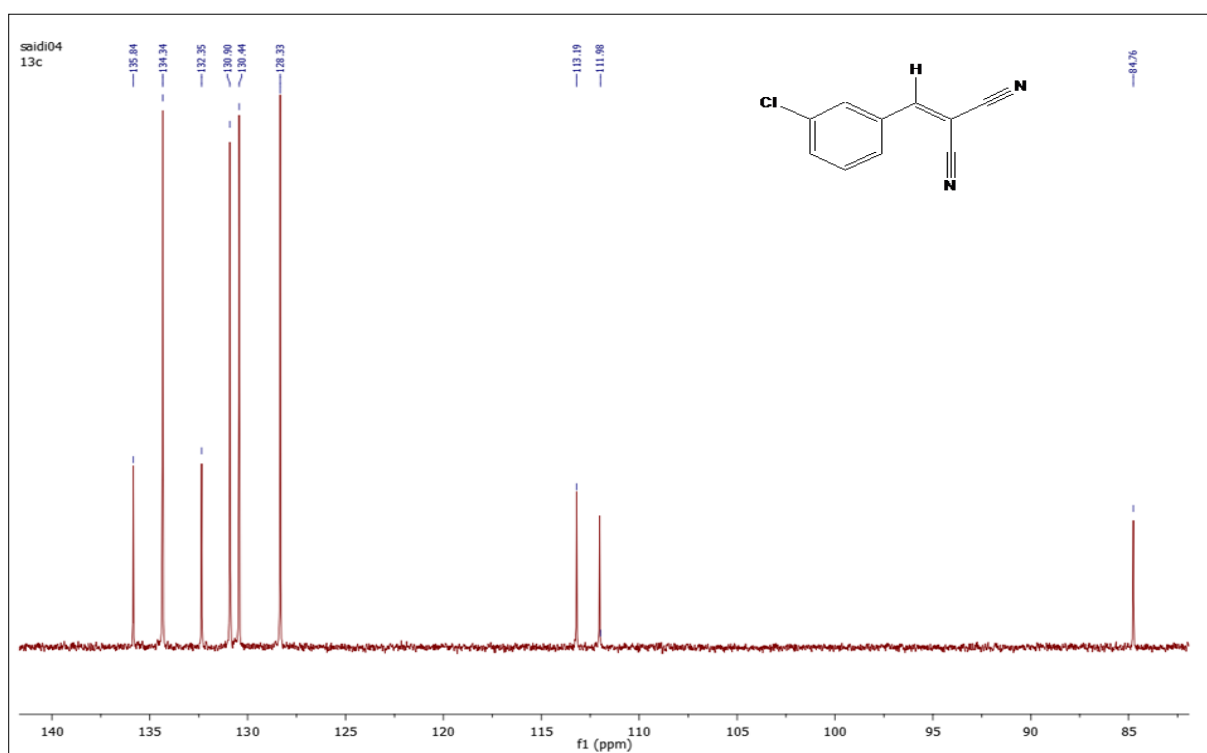


Figure 02 : Analyse RMN C¹³ de 2-(3-chlorobenzylidene)malononitrile

ANNEXE

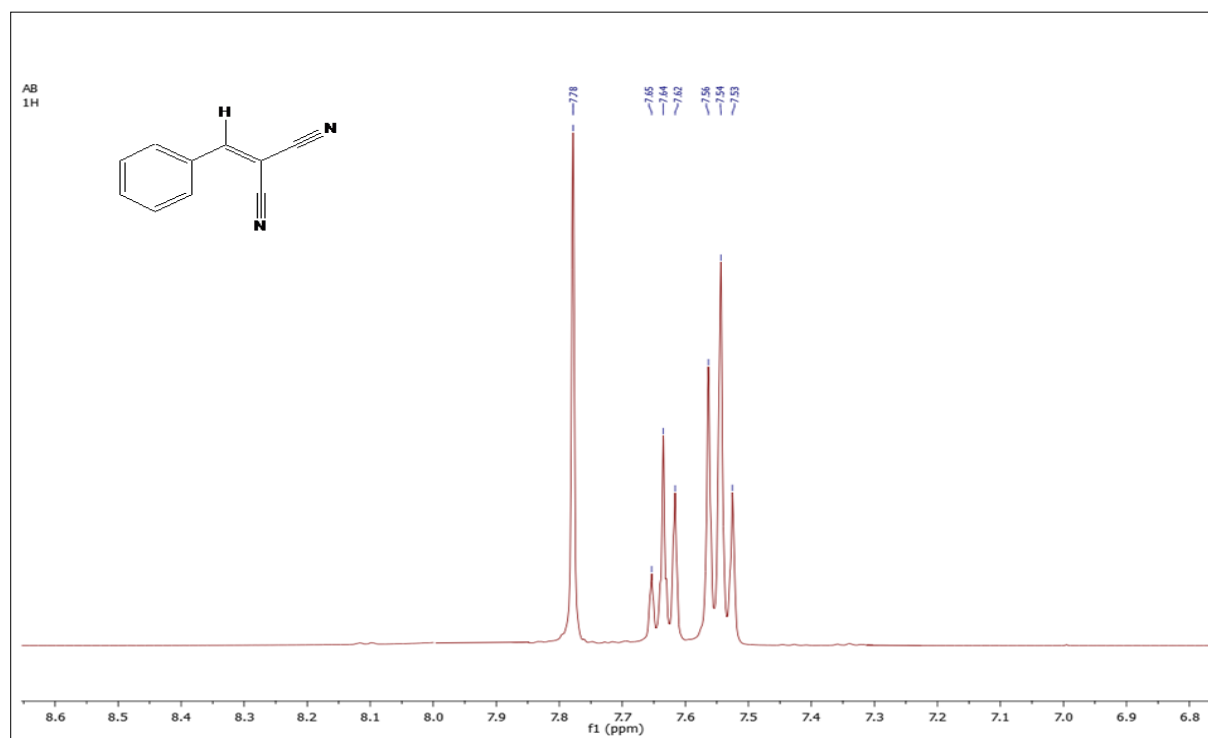


Figure 03 : Analyse RMN H¹ de 2-benzylidenemalononitrile

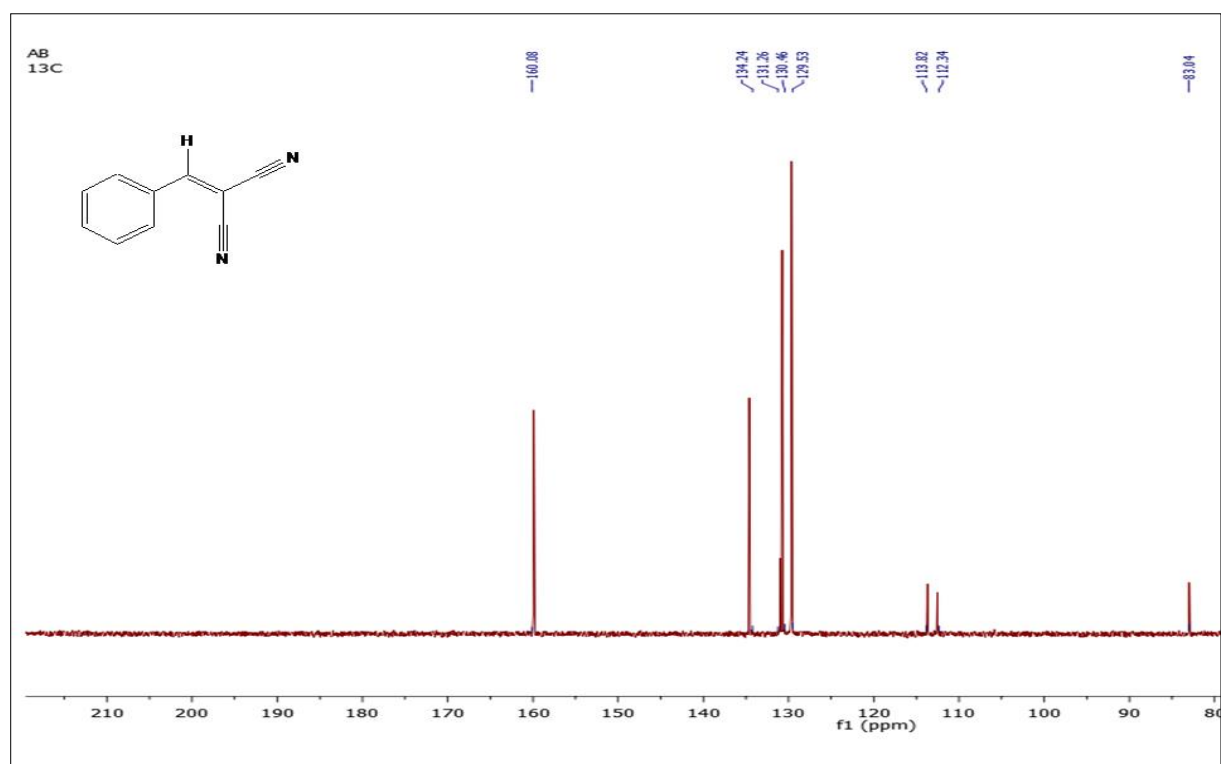


Figure 04 : Analyse RMN C¹³ de 2-benzylidenemalononitrile

ANNEXE

Spectres infrarouge

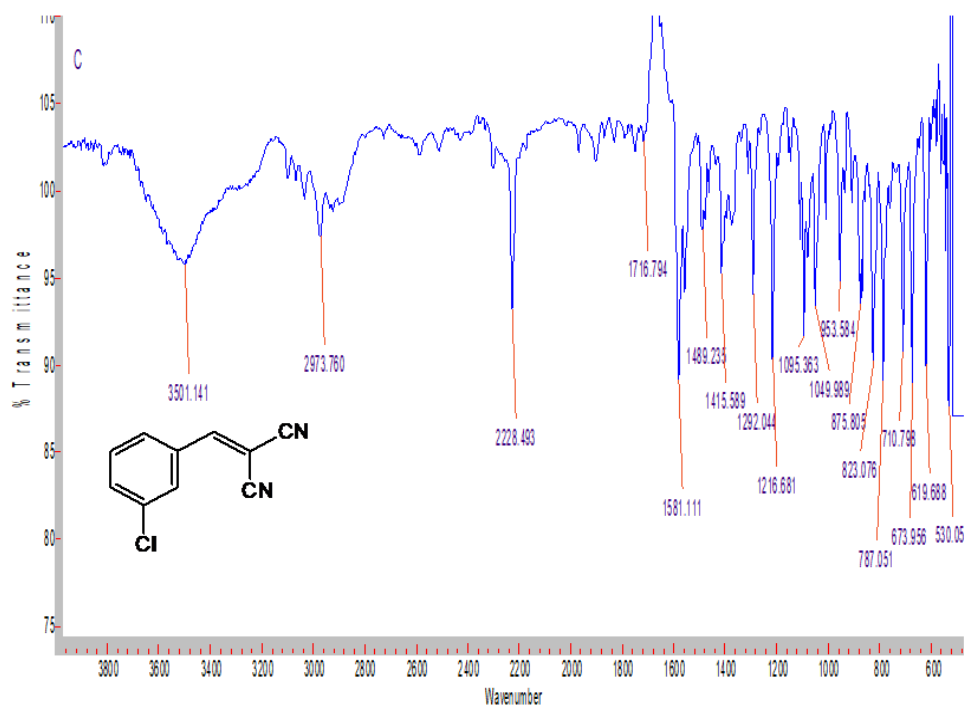


Figure 05 : Analyse IR de 2-(3-chlorobenzylidene)malononitrile.

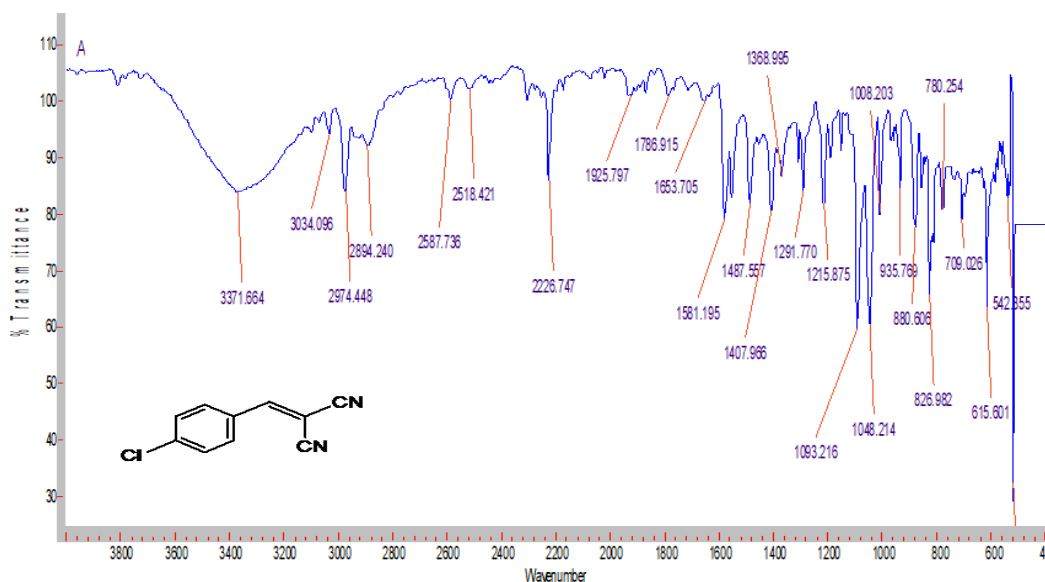


Figure 06 : Analyse IR de 2-(4-chlorobenzylidene)malononitrile.

ANNEXE

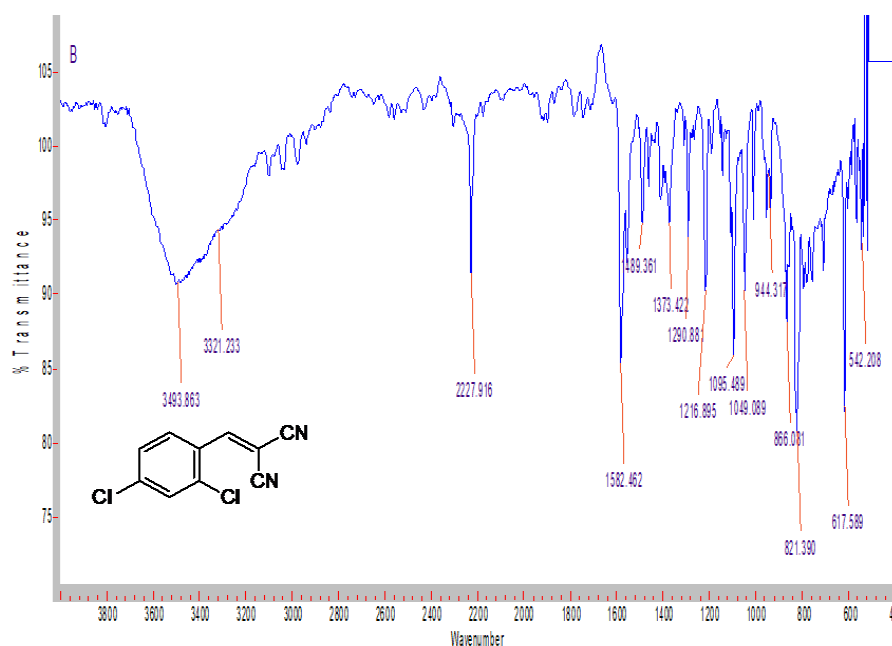


Figure 07 : Analyse IR de 2-(2,4dichlorobenzylidene)malononitrile.

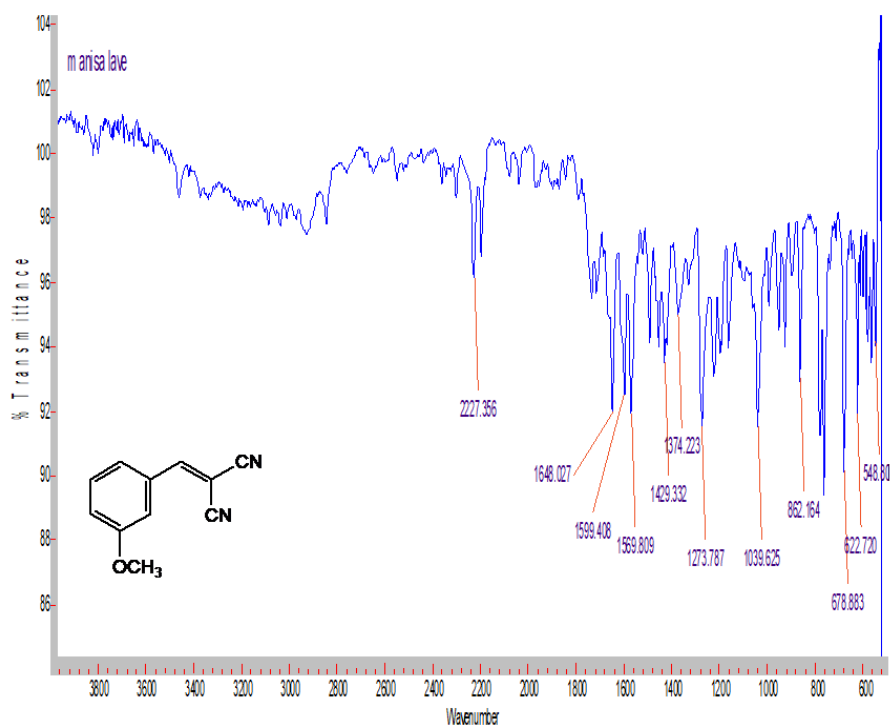


Figure 08 : Analyse IR de 2-(3-methoxybenzylidene)malononitrile

ANNEXE

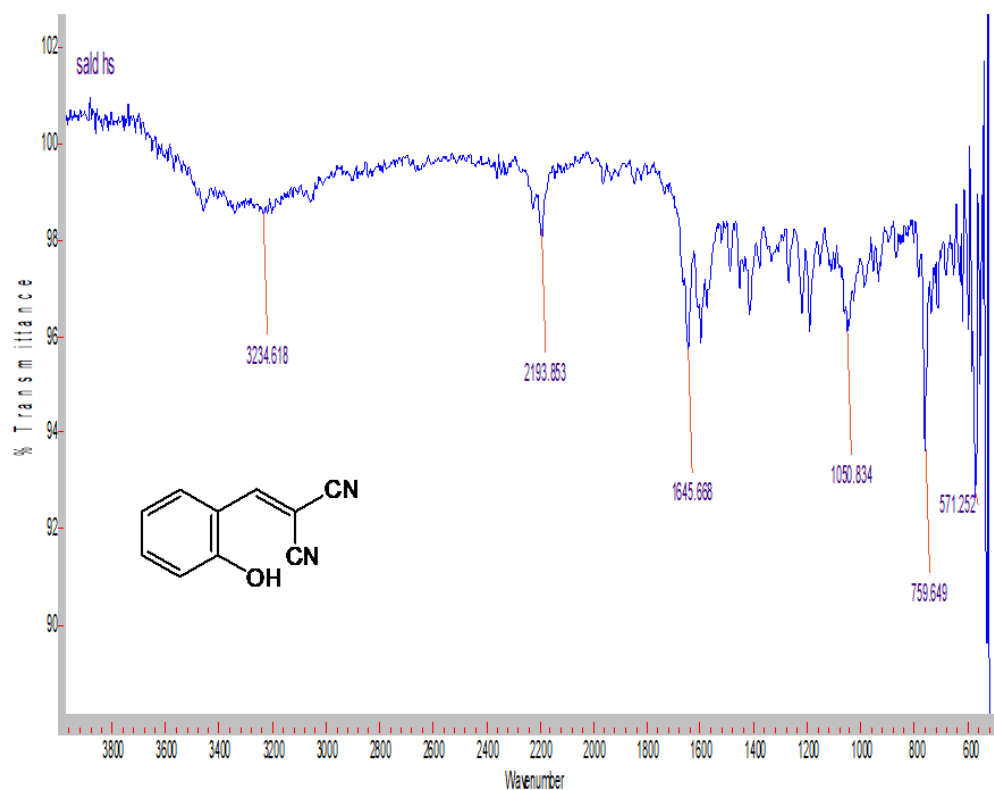


Figure 09 : Analyse IR de 2-(2-hydroxybenzylidene)malononitrile

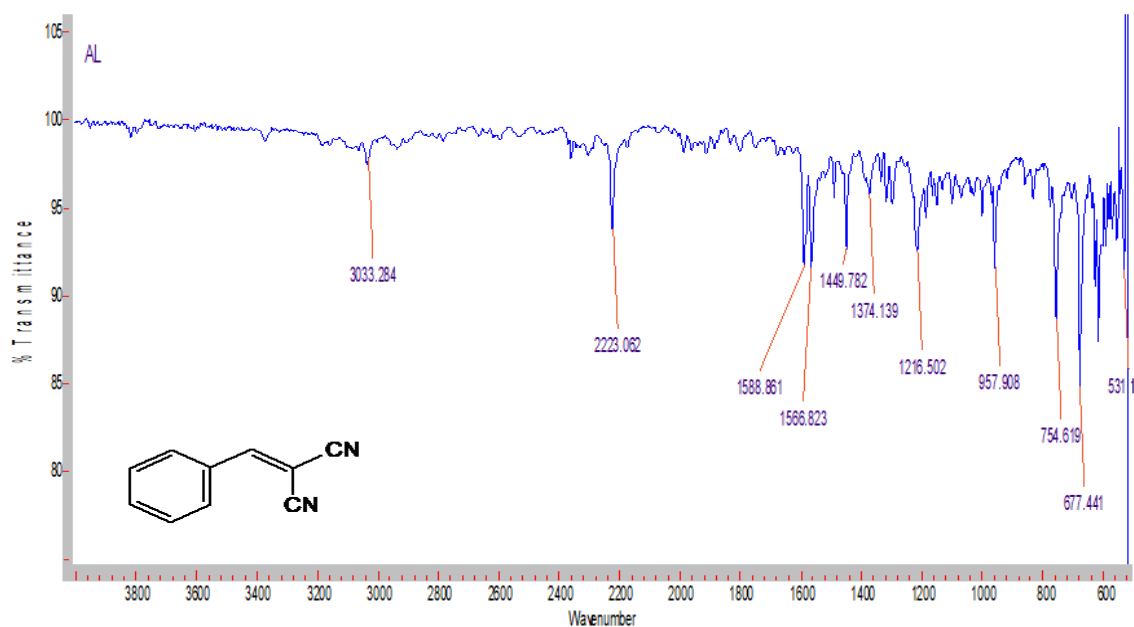


Figure 010 : Analyse IR de 2-benzylidenemalononitrile

Résumé :

Dans cette étude, un nouveau catalyseur hétérogène à base de phosphate de fer et de cuivre a été synthétisé par la méthode hydrothermale. Le FeCuPO_4 préparé a été caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), diffraction des rayons X (DRX) et BET.

Le FeCuPO_4 préparé a été utilisé avec succès dans la condensation de Knoevenagel d'aldéhydes aromatiques et de malononitrile dans éthanol et l'eau. Les benzylidènemalononitriles correspondants ont été obtenus avec des rendements excellents.

Mots clés : FeCuPO_4 , condensation de Knoevenagel, malononitrile, benzylidènemalononitriles.

Abstract :

In this study, a novel copper-based iron phosphate catalyst was synthesized by hydrothermal method. The FeCuPO_4 prepared was characterized by fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD) and BET.

The FeCuPO_4 prepared was used successfully in the Knoevenagel condensation of aromatic aldehydes and malononitrile in ethanol and water. the corresponding benzylidenemalononitriles were obtained with excellent yields..

Keywords : FeCuPO_4 , Knoevenagel condensation, malononitrile, Benzylidenemalononitriles.

الخلاصة

في هذه الدراسة تم صنع محفز الحديد الفوسفات النحاسي غير المتجانس والصديق للبيئة من خلال الطريقة الحرارية المائية. تم تشخيصه عن طريق DRX , MEB-EDX , BET , IRTF.

النشاط التحفيزي لـ FeCuPO_4 تم استخدامه بنجاح في تكاثف Knoevenagel للألدهيدات العطرية المختلفة البنية و malononitrile في الإيثانول والماء، وتم الحصول على benzylidenemalononitriles بنسب ممتازة.

الكلمات المفتاحية : FeCuPO_4 ، في تكاثف Knoevenagel ، malononitrile ، Benzylidenemalononitri.