



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DE TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à la
FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du Diplôme de

MASTER EN CHIMIE

Option : **Chimie Appliquée en Catalyse, Environnement et Matériaux**

Par

KECHE Amira

Sur le thème

Synthèses des propargylamines sur des catalyseurs à base de nanoparticules d'or et de cobalt supportés

Soutenu publiquement le 19/06/2017 à Tlemcen, devant le Jury composé de :

Président	CHOUKCHOU- BRAHAM Nouredine	<i>Professeur</i> à U. de Tlemcen
Encadreur	BACHIR Redouane	<i>Professeur</i> à U. de Tlemcen
Examinatrices	BEDRANE Sumeya	<i>Professeur</i> à U. de Tlemcen
	AZZI Hadjer	<i>MCB</i> à C.U. d'Ain Temouchent

Dédicaces

A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes chères sœurs **Hanane et Houda** pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A mes chers frères **Walid et Haythem** qu'ALLAH les protège et les bénisse,

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

A tous mes amis et tous ce qui ont participé de près ou de loin dans ce travail.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible,

Merci d'être toujours là pour moi.

Amira

Remerciements

Louange à ALLAH le tout puissant, que ce travail s'est achevé.

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire « LCSCO » qui est dirigé par Mr. CHOUKCHOU BRAHAM Nouredine professeur à université de Tlemcen.

En premier lieu, mes remerciements vont à mon encadreur Mr le professeur BACHIR Redouane pour m'avoir donné le privilège d'intégrer son équipe de recherche « catalyse par les métaux » au sein du laboratoire « LCSCO », cela m'a permis par la suite de découvrir, de connaître et de collaborer avec ses membres.

Ses qualités humaines, pédagogiques, sa ponctualité et ses nombreux conseils m'ont apporté un encadrement déterminant pour réaliser ce travail et vont sûrement m'aider dans mon avenir professionnel.

Je tiens à remercier particulièrement les membres de jury, qui ont accepté de juger ce travail.

Pr. CHOUKCHOU BRAHAM Nouredine directeur du laboratoire « LCSCO » pour avoir accepté de présider le jury, Pr. BEDRANE Sumeya et Mlle. AZZI Hadjer d'en être les examinatrices.

J'aimerais aussi exprimer ma reconnaissance envers tout le personnel du laboratoire « LCSCO », qui m'a aidé à accomplir mon travail dans de bonnes conditions et de complicité, plus particulièrement à Mlle MOKRI Fatima, Mlle NACER Amina et Mr NEGADI Sofiane sans oublier Mlle BESAAD Meriem doctorante au laboratoire « LCSCO » pour son aide et ses conseils tout le long du travail.

Sommaire

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

Chapitre I. Etude bibliographique.

I. Introduction	2
II. Méthodes de synthèse des propargylamines	3
II.1. couplage AHA.....	3
II.2. couplage KA2.....	3
II.3. couplage A3.....	4
III. Catalyseurs utilisés pour la synthèse des propargylamines	4
III.1. Couplage AHA.....	4
III.2. Couplage KA2.....	5
III.3. Couplage A3.....	6
IV. Les supports	7
IV.1. Le dioxyde de titane TiO ₂	7
IV.2. Le dioxyde de cérium CeO ₂	7
V. Catalyseurs à base des NPs d'or	8
V.1. Méthode de préparation des catalyseurs bimétalliques à base de NPs d'or	8
V.2. Application des catalyseurs à base de NPs d'or	8

Chapitre II. Techniques expérimentale.

I. Introduction	11
II. Produits utilisés	11
II.1. Les précurseurs métalliques.....	11
II.2. Les supports.....	11
II.3. Autres produits.....	12
III. Préparation des catalyseurs bimétalliques par la méthode Co-DPU	12
IV. Caractérisation des catalyseurs	13
IV.1. par DRX.....	14
IV.2. par spectroscopie d'absorption atomique.....	15

Sommaire

V. Synthèse des propargylamines	16
VI. Chromatographie	18
VI.1. Chromatographie sur couche mince.....	18
VI.2. Chromatographie sur colonne.....	19

Chapitre III. Résultats et Discussions.

I. Introduction	20
II. Caractérisations des catalyseurs	20
II.1. Spectroscopie d'absorption atomique.....	20
II.2. Diffraction des Rayons X.....	23
III. Application des catalyseurs dans la réaction de couplage A3	25
III.1. Effet du solvant.....	25
III.2. Influence de la teneur en cobalt.....	26
Conclusion générale	27
Références bibliographiques	28

Abréviations

LCSCO : Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique.

MCR : Multicomponent Reaction.

A3 : Alcyne + Aldéhyde + Amine.

AHA : Alcyne + Haloalcane + Amine.

KA2 : Alcyne + Cétone + Amine.

TMG : 1,1,3,3-tetramethylguanidine.

HM : Hydromagnesite.

DMSO : Diméthylsulfoxyde.

DABCO : 1,4- Diazabicyclo[2.2.2]octane.

MeCN : Acétonitrile.

DBU : 1,8- diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene.

NPs : Nanoparticules.

mL : Millilitre.

h : heure.

min : minute.

T : Température.

°C : degré Celsius.

g : gramme.

ppm : parties par million.

DPU : Dépôt précipitation à l'urée.

Co- DPU : Co- Dépôt précipitation à l'urée.

CCM : Chromatographie sur couche mince.

DRX : diffraction des rayons X.

SAA : Spectroscopie d'absorption atomique.

GC : chromatographie en phase gazeuse.



***INTRODUCTION
GÉNÉRALE***

Introduction générale

Pour faire face aux exigences d'une demande croissante en nouveaux produits à haute valeur ajoutée, les chimistes organiciens visent de nouvelles procédures où l'économie d'atome, la minimisation des rejets, la minimisation des étapes réactionnelles et l'efficacité synthétique devraient être la considération principale et devraient répondre à des besoins toujours accrus de mise en œuvre des réactions chimiques de façon rapide, sélective et avec des rendements élevés¹.

L'une des solutions pour réduire le nombre d'étapes est d'utiliser les réactions multicomposants (MCR), qui répondent parfaitement aux critères exigés puisqu'il est possible de synthétiser de nouvelles molécules très diversifiées, hautement fonctionnalisées, moins coûteuses et moins polluantes.

Les réactions multicomposants sont des réactions qui se réalisent en mélangeant tous les réactifs (3 ou plus) au même temps (en one pot) pour donner un seul produit, à l'inverse des réactions séquentielles classiques, qui se composent de plusieurs étapes. Cette réaction donne accès à une grande diversité de structure en variant l'un des réactifs de départ.

Les réactions multicomposants ont été largement utilisées ces dernières années et surtout dans la réaction de couplage C-C qui est une transformation permettant l'association de deux radicaux hydrocarbures.

Le couplage à trois composants d'une amine, d'un alcyne et d'un aldéhyde (A3) est une réaction de couplage C-C qui donne accès à des propargylamines, intermédiaires largement utilisés pour la préparation des produits biologiques actifs et des produits à usage thérapeutique. Ces réactions font appel à l'utilisation des catalyseurs homogènes et hétérogènes à base des métaux pour activer la liaison C-H et former une nouvelle liaison C-C.

Dans le cadre de ce travail, nous proposons d'étudier la synthèse des propargylamines par couplage A3 de diéthylamine, phénylacétylène et de formaldéhyde par des catalyseurs hétérogènes à base de NPs d'or et de cobalt supportés sur TiO₂ et CeO₂.



***ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE***

I. Introduction :

Ce chapitre présente des rappels bibliographiques sur la synthèse des propargylamines par différents types de couplage, les catalyseurs déjà utilisés et les différents domaines d'utilisation des catalyseurs à base d'or ainsi que la méthode de leur préparation.

Les propargylamines :

Le terme « propargylamine » désigne tout composé organique qui a une fonction amine en β d'un alcyne.

Elles ont un potentiel synthétique très important à cause de la présence de cinq radicaux (de R1 à R5) d'une part, et la triple liaison d'autre part, comme le montre **la figure 1**.

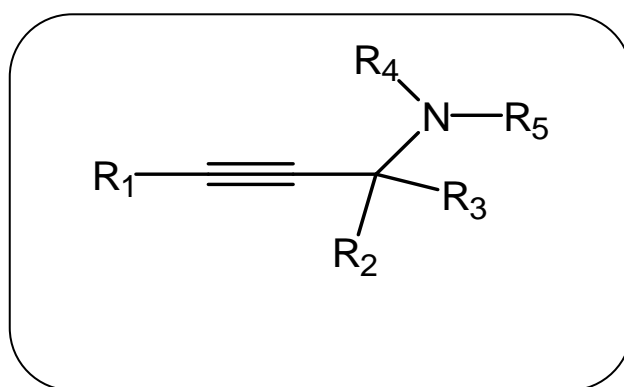


Figure 1 : structure d'une propargylamine.

Les propargylamines sont des intermédiaires organiques largement utilisées dans la synthèse des produits biologiquement actifs et des produits à usage thérapeutique², tels que les β -lactames, les peptides et les analogues des produits naturels³.

Elles sont aussi utilisées dans les traitements de maladies dites de démence comme la maladie du Parkinson⁴ et la maladie d'Alzheimer⁵.

La Figure 2 montre quelques propargylamines utilisées dans le domaine de la pharmacie.

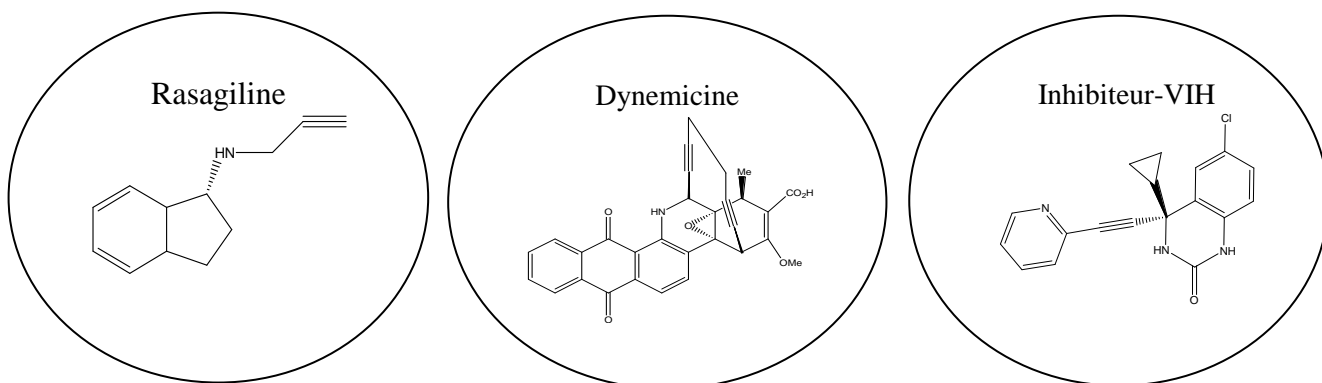


Figure 2 : Quelques propargylamines utilisées pour la fabrication des médicaments.

II. Méthodes de synthèse des propargylamines :

Plusieurs procédures de synthèse ont été employées pour la préparation des propargylamines. L'une de ces procédures est le couplage en one pot de trois composants (amine secondaire, alcyne terminal et une source de méthylène actif). Selon la source de méthylène actif trois méthodes de synthèse ont été envisagées :

II.1. couplage AHA :

La première méthode de synthèse des propargylamines par un couplage C-C en one-pot consiste à utiliser un alcyne, une amine et un haloalcane comme source de méthylène actif (**Schéma 1**).

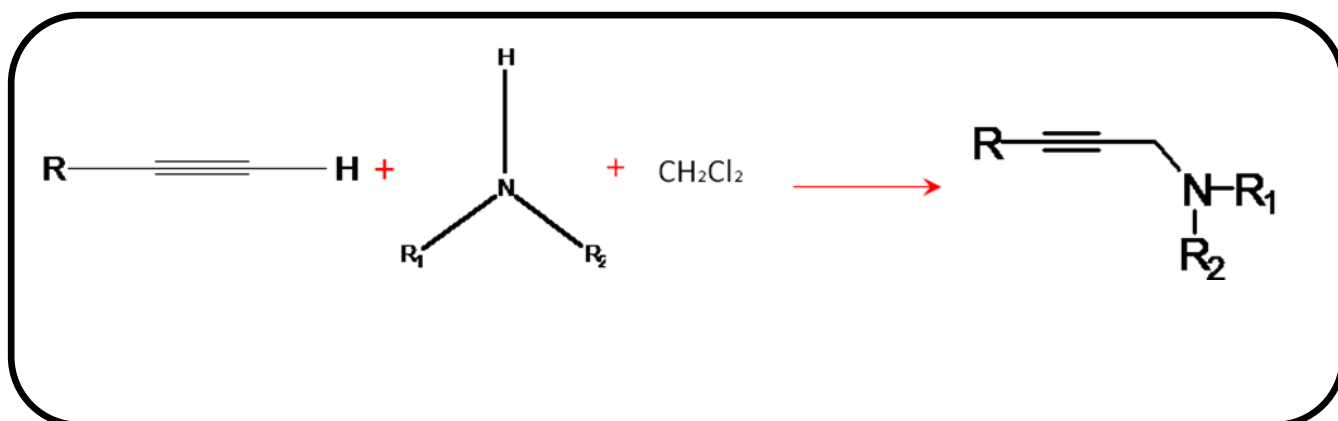


Schéma 1 : couplage AHA d'un alcyne, d'une amine et du dichlorométhane.

II.2. couplage KA2 :

La deuxième méthode consiste à faire réagir une cétone, qui est la source de méthylène actif, une amine et un alcyne (**Schéma 2**).

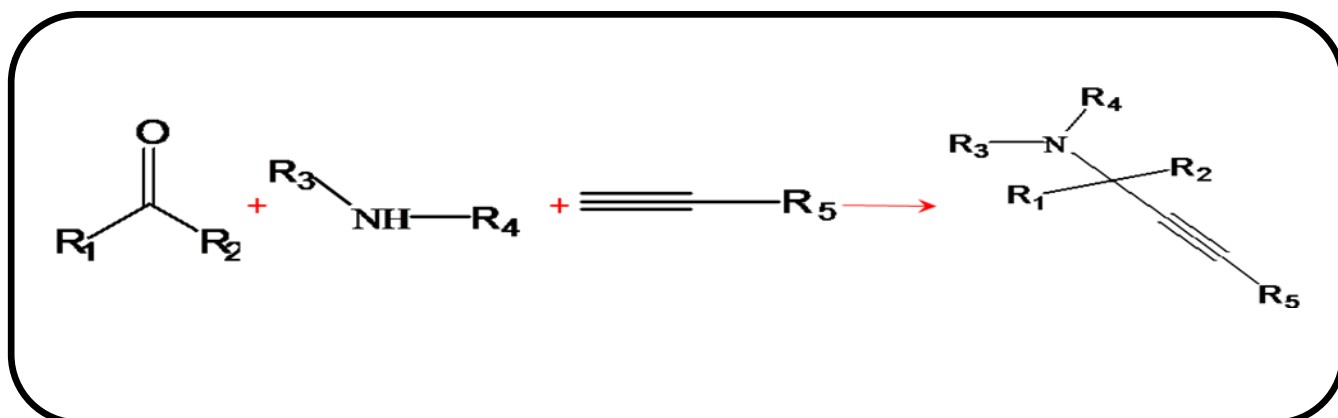


Schéma 2 : couplage KA2 d'une cétone, d'une amine et d'un alcyne.

II.3. couplage A3 :

La troisième voie connue de synthèse des propargylamines, communément appelé A3, consiste à remplacer la source de méthylène actif (haloalcane dans AHA et une cétone dans KA2) par un aldéhyde (**Schéma 3**).

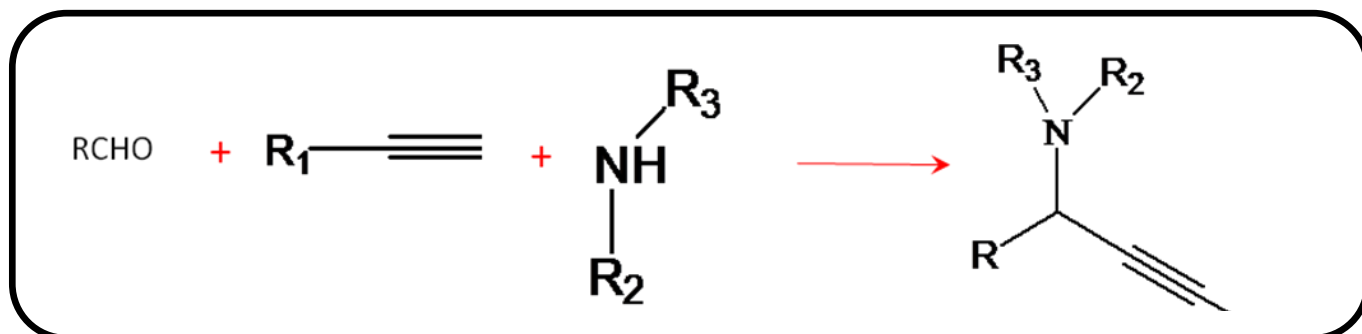


Schéma 3 : couplage A3 d'un aldéhyde, d'un alcyne et d'une amine.

III. Catalyseurs utilisés pour la synthèse des propargylamines :

Dans les trois types de couplage cités auparavant, plusieurs catalyseurs ont été employés, nous citons par exemple :

III.1. Couplage AHA :

✓ En homogène :

Dans ce type de couplage, des catalyseurs homogènes à base de fer, de cobalt, et de cuivre sont largement décrits dans la littérature, comme le montre le **tableau 1**.

Tableau 1 : catalyseurs homogènes utilisés en AHA.

Catalyseur	Conditions de la réaction	Rendement (%)	référence
Ni(py) ₄ Cl ₂ /bipyridine	Svt : MeCN Base : TMG T = 70 °C Temps: 36h	50 – 95	6
FeCl ₃	Svt: MeCN Base: TMG T =100 °C, Temps: 12 h	0 - 95	7

CuCl	Svt: MeCN Base: DBU T =60 °C Temps: 24 h	0 - 95	8
Nano-In ₂ O ₃	Svt: DMSO Base: DABCO T= 65 °C, Temps: 16 h	60 - 85	9
AgOAc	Svt : Dioxane T=120 °C Temps: 12 h N ₂	10 - 98	10

✓ **En hétérogène :**

Peu d'études montrent l'emploi des catalyseurs hétérogènes dans le couplage AHA.

- La première étude a été réalisée très récemment par Sharma et al.¹¹ qui décrit l'utilisation d'un catalyseur à base de fer supporté sur des nano-sphères de silice (Fe/SiO₂) dans la synthèse de propargylamine. Ils ont utilisés le phénylacétylène, le diéthylamine et le dichlorométhane comme réactifs en présence de l'acétonitrile comme solvant et DBU comme base à 70 °C pendant 10 h. Le rendement obtenu était de 98 %
- La deuxième étude a été réalisée au niveau de notre laboratoire (LCSCO) par Berrichi et al.¹². Ils ont utilisé le catalyseur Au/CeO₂ dans la synthèse de propargylamine en présence de l'acétonitrile, comme solvant, et le DABCO comme base, à 65 °C pendant 24 h. Ils ont obtenu un rendement de 53 – 60 %

III.2. Couplage KA2 :

Peu d'études décrivent la synthèse des propargylamines par ce type de couplage, le tableau 2 regroupe les catalyseurs qui sont utilisés et montre que le cuivre est le métal le plus utilisé :

Tableau 2 : catalyseurs utilisés en KA2.

Catalyseur	Conditions de la réaction	Rendement (%)	référence
CuCl ₂	T =110 °C pendant 3 h	68 - 92	13
CuCl ₂ -Ti(OEt) ₄	T =110 °C pendant 3 h	70 - 91	14
Cu ₂ O/nano-CuFe ₂ O ₄	T =90 °C, 150 min, sans solvant	79 - 88	15
Cu/HM	T =110 °C, 2 h, sans solvant	0 - 92	16
CuO/Fe ₂ O ₃	T =110 °C, 3,5 h, sans solvant	82 - 89	17

III.3. Couplage A3 :

Plusieurs études ont été rapportées dans la littérature pour ce type de couplage en utilisant une variété des catalyseurs homogènes et hétérogènes :

✓ **En homogène :**

Plusieurs métaux ont été utilisés pour catalyser ce type de couplage en homogène :

Le cuivre est le métal le plus utilisé. En effet CuCl ¹⁸⁻²⁰, CuI ^{21, 22}, CuBr ²³, ainsi que différents complexes de cuivre²⁴⁻²⁹ ont montré de bonne activité.

Le Zinc a été utilisé sous forme de ZnCl_2 ^{30, 31}, Me_2Zn ³², ZnI_2 ³³, ZnBr_2 ³⁴

Des catalyseurs à base de fer comme FeCl_3 ^{35, 36}, $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$ ³⁷ ont été aussi utilisés.

D'autres métaux ont été aussi cités comme catalyseurs homogènes dans le couplage A3 comme :

In InCl_3 ³⁸, InBr_3 ³⁹, Ag AgI ⁴⁰, complexes d'argent⁴¹, Ni NiCl_3 ⁴², Bi BiCl_3 ⁴³.

✓ **En hétérogène :**

D'autres métaux ont été utilisés en catalyse hétérogène pour ce couplage, le tableau 3 résume l'essentiel des catalyseurs étudiés :

Tableau 3 : catalyseurs hétérogènes utilisés en couplage A3.

Catalyseur	Conditions de la réaction	Rendement (%)	référence
NPs Cu/ G	toluène, 100 °C, 24 h sous flux d'argon	31 - 81	44
Cu/ MCM-41	90 – 100 °C, 6 h	70 - 85	45
MNPs/BiimCu(I)	H ₂ O, 1,5 h, reflux	83 - 99	46
In/SiO ₂	70 °C, 12 h	62 - 84	47
Fe ₃ O ₄ /SBA-15	Toluène, 110 °C, 8 h	45 _ 93	48
Cu ₂ O/NPs CuFe ₂ O ₄	90 °C, 1 h	68 - 75	49
[Pd(L1)PPh ₃]	80 °C, 8 h, sans solvant	81 - 96	50
Fe/TiO ₂	54 °C, 15 min Sans solvant	58 _ 60	51

IV. Les supports :

La catalyse utilisant des oxydes est un domaine qui trouve un grand succès dans le développement des catalyseurs hétérogènes employés dans diverses applications. Les oxydes de métaux et en particulier les oxydes mixtes suscitent depuis longtemps un grand intérêt technologique et industriel grâce à leurs propriétés diversifiées et aussi à leur stabilité thermique^{33, 52-55}.

IV.1. Le dioxyde de titane TiO₂ :

Le dioxyde de titane a été le sujet de plusieurs études à cause de ses propriétés optiques, électriques et aussi à cause de ses propriétés photocatalytiques qui dépendent de la structure cristalline de TiO₂^{56, 57}. Il existe sous forme de trois structures cristallines dans la nature (anatase, rutile et brookite).

L'oxyde de titane est très stable chimiquement, non volatil, ininflammable et non toxique⁵⁸. Il est utilisé dans plusieurs domaines tels que :

La peinture, papier, plastiques, céramiques, médicaments, dentifrices, fromage industriel, pâtisserie, confiserie, crème solaire, résines de synthèse, produits cosmétiques, etc.

Dans le domaine de la catalyse il a été utilisé par plusieurs chercheurs, nous citons par exemple :

- B. Rico-Oller et al.⁵⁹ ont utilisé l'oxyde de titane dopé pour la décontamination de l'eau par la photodégradation des polluants organiques comme le bleu de méthylène.
- Mr. J. RODRIGUEZ⁶⁰ a utilisé l'oxyde de titane comme un photocatalyseur dans sa thèse de doctorat pour la production d'hydrogène et conversion électrochimique dans une pile à combustible.
- Albaladejo et al.⁶¹ ont synthétisé des propargylamines en utilisant le CuNPS/TiO₂ comme catalyseur avec le CH₂Cl₂ comme solvant à 70 °C pendant 24 h.

IV.2. Le dioxyde de cérium CeO₂ :

Le dioxyde de cérium, également appelé cérine, cristallise dans une structure cubique de type fluorine (CaF₂). Il s'agit d'une structure cubique à faces centrées, dans laquelle la totalité des sites tétraédriques est occupée par des anions O₂⁻ et chaque sommet ainsi que chaque face de la maille cubique sont occupés par un cation Ce⁴⁺.

Il présente des propriétés optiques intéressantes. De manière similaire au TiO₂ et au ZnO, cet oxyde est capable d'absorber une partie du rayonnement UV. Il est donc susceptible de présenter également une activité photocatalytique. D'autre part, le CeO₂ est utilisé en tant que catalyseur en raison de sa capacité à absorber et libérer de l'oxygène selon les conditions du milieu environnant.⁶²

Parmi les utilisations de cet oxyde, on citera les travaux de :

- Yabe et al.⁶³ qui ont comparé l'activité photocatalytique du CeO₂ commercial, CeO₂ dopé à 20 % en calcium synthétisé par voie chimique douce, et celle du TiO₂ (Degussa P25) sous irradiation d'un arc au mercure ($\lambda > 290$ nm) et agitation.
- Berrichi et al.¹² qui ont utilisé les NPs d'or supportés sur cérine comme catalyseur hétérogène dans la synthèse des propargylamines en couplage AHA.
- C. Santra et al.⁶⁴ qui ont utilisé les NPs d'or supportés sur l'oxyde de cérium mésoporeux comme un catalyseur pour l'oxydation sélective de l'alcool benzylique.

V. Catalyseurs à base des NPs d'or :

L'or qui est l'élément chimique de numéro atomique 79 et de symbole Au, est un métal jaune, noble, stable, ductile, malléable et inaltérable. Il a longtemps été considéré comme catalytiquement inactif. En effet, ce métal est plus actif s'il est utilisé sous forme de NPs, et cela a été confirmé par plusieurs études.

V.1. Méthodes de préparation des catalyseurs bimétalliques à base de NPs d'or :

La préparation des catalyseurs performants à base de NPs d'or très bien dispersées a eu un grand intérêt dans le domaine de la catalyse. A cet effet, beaucoup de méthodes ont été proposées dans la littérature. Nous présentons ici celle que nous avons utilisée dans ce travail.

▪ Méthode Co- Dépôt Précipitation à l'Urée (Co- DPU) :

Cette méthode est analogue à la méthode DPU, sauf qu'elle consiste à mélanger les deux sels précurseurs en même temps.

DPU : Introduite par C. Louis et al. (2006)⁶⁵.

Sous l'effet de la chaleur (80 °C), l'urée se décompose petit à petit ce qui a pour conséquence d'augmenter le pH très doucement et conduit à une précipitation très lente de l'or. La quantité d'urée est calculée de façon à avoir un pH final de 9 (au bout d'environ 16 heures de réaction, ce qui permet le dépôt de 100 % d'Au).

V.2. Application des catalyseurs à base de NPs d'or :

Depuis la découverte de Haruta et al.⁶⁶ qui ont montré que les NPs d'or (de taille inférieure à 5 nm) supportées sur oxydes métalliques étaient très actives pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO) à température ambiante et même à basse température (-70°C), la catalyse hétérogène par l'or a suscité de l'intérêt.

Les applications de nanoparticules d'or sont très nombreuses en électronique, en décoration, en lutte contre la pollution, et encore dans le secteur biomédical. Mais l'un des points les plus avantageux de ses caractéristiques est la biocompatibilité (compatibilité avec l'organisme humain). Le tableau 4 montre quelques applications des catalyseurs à base d'or.

Tableau 4 : applications des catalyseurs à base d'or.

Catalyseur	Application	Conditions opératoires	Référence
Au-Ir/TiO ₂ Au-Ru/TiO ₂	Hydrogénation de la biomasse	0.7 MPa de H ₂ , 70 °C	67
Au/Co ₃ O ₄	L'oxydation du CO à basse température	50 mg catalyseur dilué avec 100 mg Al ₂ O ₃	68
Au ₂₅ /Al ₂ O ₃ Au/TiO ₂	Réduction de la 4 - Nitrophenol à 4-aminophenol	Température ambiante, 90 s, conversion= 73 %	69
Au-Zn/MCF	L'oxydation du méthanol	250 °C, 10 min	70
Au/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	L'oxydation du CO	150 °C, Conversion= 58 %	71

Les catalyseurs à base de NPs d'or ont été aussi utilisés dans la synthèse des propargylamines par différents types de couplage, le tableau 5 montre quelques études rapportées dans la littérature :

Tableau 5 : applications des catalyseurs à base d'or dans la synthèse des propargylamines.

Catalyseur	Type de couplage	Conditions opératoires	Rendement %	Référence
Au/ZrO ₂	A3	Sans solvant, 80 °C, 4h	70 -97	72
AuBr ₃	A3	H ₂ O, 60 °C, 8h	55 -99	73
Au/ HS-MCM	A3	H ₂ O, 80 °C, 24h	49 - 94	74
Au/ CeO ₂	AHA	CH ₃ CN,DABCO, 65°C, 24h	53 -60	12
Au/SH-MCM	A3	H ₂ O, 80 °C, 24h	73 - 96	75



***TECHNIQUES
EXPÉRIMENTALES***

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les différents produits utilisés lors de notre travail, la méthode de préparation des catalyseurs bimétalliques à base d'or et de cobalt et leurs caractérisations ainsi que le protocole de la synthèse des propargylamines dans le couplage A3.

II. Produits utilisés :

II.1. Les précurseurs métalliques :

✓ Le précurseur d'or :

Le précurseur d'or est l'acide tétrachloroaurique. C'est un composé inorganique de formule $(\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$.

Cet acide, qui est de couleur jaune citron, est très sensible à la lumière et souvent utilisé en solution aqueuse. Il est fourni par "SIGMA ALDRICH".

✓ Le précurseur de cobalt :

Le précurseur de cobalt est le nitrate de cobalt (II). C'est un composé chimique de formule $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Il se présente sous forme de cristaux rouges solubles dans l'eau et d'autres solvants polaire.

Les utilisations de ce composé conduisent généralement à le réduire en cobalt métallique ou à le faire précipiter sur divers substrats dans le cadre de la catalyse.

Il est fourni par FLUKA avec une masse molaire $M=291,03$ g/mol et une pureté $>98\%$

II.2. Les supports :

✓ Le dioxyde de titane :

- ❖ Formule : TiO_2
- ❖ Masse molaire = 79,87 g/mol
- ❖ Fournisseur : SIGMA-ALDRICH
- ❖ Pureté = 99 %

✓ Le dioxyde de cérium :

- ❖ Formule : CeO_2
- ❖ Masse molaire = 172,11 g/mol
- ❖ Fournisseur : SIGMA-ALDRICH
- ❖ Taille des particules <25 nm (BET)

II.3. Autres produits :

Tableau 1 : produits utilisés au cours du travail.

Produits	Formule	Pureté %	Fournisseur	Masse molaire g/mol
Acétate d'éthyle	C ₄ H ₈ O ₂	≥99,5 (GC)	SIGMA-ALDRICH	88,11
Acétonitrile	CH ₃ CN	99,5 (GC)	SIGMA-ALDRICH	41,05
DABCO	C ₆ H ₁₂ N ₂	≥99,9	SIGMA-ALDRICH	112,17
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	≥99,9 GC	SIGMA-ALDRICH	84,93
Diéthylamine	C ₄ H ₁₁ N	≥99 (GC)	FLUKA	73,14
Formaldéhyde	CH ₂ O	34,5	SIGMA-ALDRICH	30,03
Gel de silice	-	-	FLUKA	-
Hexane	C ₆ H ₁₄	≥95 (GC)	SIGMA-ALDRICH	86
Phénylacétylène	C ₈ H ₆	98	SIGMA-ALDRICH	102
Urée	CH ₄ N ₂ O	99	BIOCHEM	60,06

III. Préparation des catalyseurs bimétalliques par la méthode Co-DPU :

La préparation des catalyseurs bimétalliques par la méthode Co-DPU est réalisée dans un réacteur en verre à double parois, permettant d'obtenir une température très homogène et bien contrôlée.

Ce réacteur doit être recouvert avec du papier aluminium afin d'éviter tout contact avec la lumière, donc éviter la réduction d'or présent en solution (**Figure 1**).



Figure 1 : montage de préparation des catalyseurs bimétalliques.

Les catalyseurs synthétisés par cette méthode sont :

- i. 1% Au-1% Co/ CeO₂.
- ii. 1% Au-2% Co/ CeO₂.
- iii. 1% Au-4% Co/ CeO₂.
- iv. 1% Au-6% Co/ CeO₂.
- v. 1% Au-1% Co/ TiO₂.
- vi. 1% Au-2% Co/ TiO₂.
- vii. 1% Au-4% Co/ TiO₂.
- viii. 1% Au-6% Co/ TiO₂.

Par exemple pour préparer **2g** de catalyseur **1%Au-1%Co/CeO₂** par la méthode Co-DPU nous avons procédé comme suit:

- ✓ Une suspension de 1,98g de CeO₂ est mise dans le réacteur à double parois à laquelle on ajoute 100 mL eau distillée sous une très forte agitation tout en augmentant la température.
- ✓ Une fois la température 80°C atteinte, on introduit dans le réacteur 0,6 g d'urée dissoute dans 100 mL eau distillée.
- ✓ Après 15 min d'agitation, on ajoute 4 mL d'une solution de H₂AuCl₄.3H₂O de molalité= 0,025 mol/ Kg ainsi que, 9,8 mL d'une solution de nitrate de cobalt de molalité= 0,0023 mol/ Kg.
- ✓ Le mélange est laissé sous agitation à la même température pendant 16 h.
- ✓ Le solide (catalyseur) est récupéré par centrifugation puis lavé 4 fois avec l'eau distillée et enfin séché à 80° C pendant 24 h.

Pour calculer la teneur en métal déposée sur le support on utilise la relation suivante :

$$Wt\% = \frac{m_{Au}}{m_{Au} + m_{support}} * 100$$

Les quantités des précurseurs utilisées dans la préparation des catalyseurs sont données dans le tableau 2 :

Tableau 2 : quantités des précurseurs utilisées dans la préparation des catalyseurs.

	HAuCl ₄ .3H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O			
Teneur en métal (%)	1	1	2	4	6
Volume (mL)	4	9,8	20	40,9	60

IV. Caractérisation des catalyseurs :

Les méthodes de caractérisation des catalyseurs utilisées dans notre travail sont :

- ✓ Diffraction des rayons X (DRX).
- ✓ Spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

IV.1. Diffraction des rayons X :

La technique de diffraction des rayons X se caractérise par :

- Elle est une puissante technique sans effets destructeurs, destinée à caractériser les matériaux cristallins.
- Elle donne des informations sur les structures, les phases et d'autres paramètres structurels, comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux.
- Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné.
- Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et du rayonnement incident par la loi de Bragg : $2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$
- L'identification des phases cristallines se fait par comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center of Diffraction Data).

La taille moyenne des particules peut être déterminée en utilisant l'équation de Scherrer⁴⁶.

$$d = \frac{k.\lambda}{\beta \cos \Theta}$$

Où :

d = taille moyenne des cristallites (Å).

λ = longueur d'onde.

k = constante de Scherrer.

Θ = angle de Bragg (en degré).

β = la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

Conditions de mesures :

- L'appareil utilisé pour enregistrer les diffractogrammes est un diffractomètre MiniFlex Rigaku de géométrie θ - θ équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière en graphite, qui permet l'élimination du rayonnement $K\beta$ et de la fluorescence éventuelle (**Figure 2**).
- La préparation de l'échantillon consiste à le broyer d'abord afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est ensuite aplanie dans une coupelle. L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant.
- Le porte-échantillon tourne autour d'un axe vertical afin d'augmenter les possibilités de diffraction.
- Les diffractogrammes sont enregistrés à une température ambiante dans le domaine de 2θ compris entre 0° et 80° avec un pas de $3^\circ/\text{min}$ et un temps d'acquisition de 2 s.



Figure 2 : appareil DRX « MiniFlex Rigaku ».

IV.2. Spectroscopie d'absorption atomique :

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution de l'ordre du mg/L dans des échantillons liquides.

Le principe est le suivant :

- ✓ La solution contenant les ions à doser est aspirée à débit constant dans un nébuliseur pneumatique.
- ✓ La solution est ainsi envoyée sous la forme d'un brouillard dans une flamme (acétylène/air). Les ions en solution vont alors passer à l'état d'atome (atomisation) si la température de la flamme est suffisante.
- ✓ On envoie sur la flamme un rayonnement de longueur d'onde spécifique à l'atome à analyser (242,7 nm pour l'or et 240,7 nm pour le cobalt).
- ✓ On mesure l'absorbance, celle-ci étant proportionnelle à la quantité d'atomes dans la flamme, donc d'ions en solution. Cela permet le dosage de l'analyte (après avoir réalisé une courbe de calibration).

Conditions de mesure :

L'appareil utilisé pour l'analyse est le Spectrophotomètre d'absorption atomique flamme Perkin Elmer, AAnalyst 300, logiciel AA Winlab Analyst (**Figure 3**). Nous avons procédé comme suit :

- ✓ Pour la courbe d'étalonnage 5 solutions étalons ont été préparées pour chaque métal.
(1, 2, 4, 6, 8 ppm pour l'or et 1, 2, 4, 6, 7ppm pour le cobalt).
- ✓ 0,001g de chaque catalyseur a été dissoute dans 3g eau régale, puis diluée dans 150 ml eau distillée.
- ✓ On a fait passer les échantillons dans l'appareil ce qui nous a donné la concentration en métal dans chaque catalyseur.

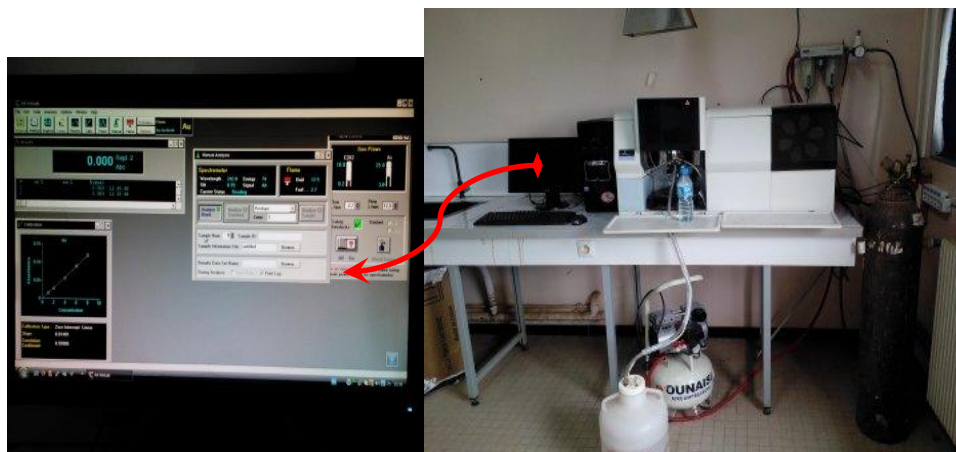


Figure 3 : appareil SAA « Perkin Elmer ».

V. Synthèse des propargylamines :

Les différents catalyseurs préparés ont été testés en réaction de couplage A3 du phénylacétylène, de diéthylamine et du formaldéhyde afin de synthétiser le diéthyl-(3-phényl-prop-2-y. (schema 1)nyl)-amine (**Schéma 1**).

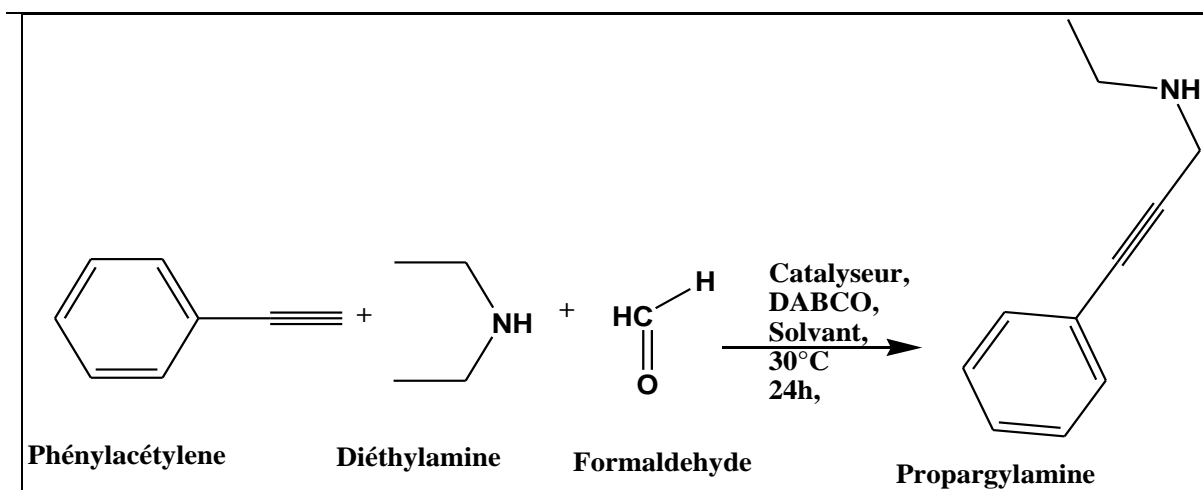


Schéma 1 : synthèse de propargylamine à partir du phénylacétylène, de la diéthylamine et du formaldéhyde.

La figure 4 montre le montage de synthèse des propargylamines.

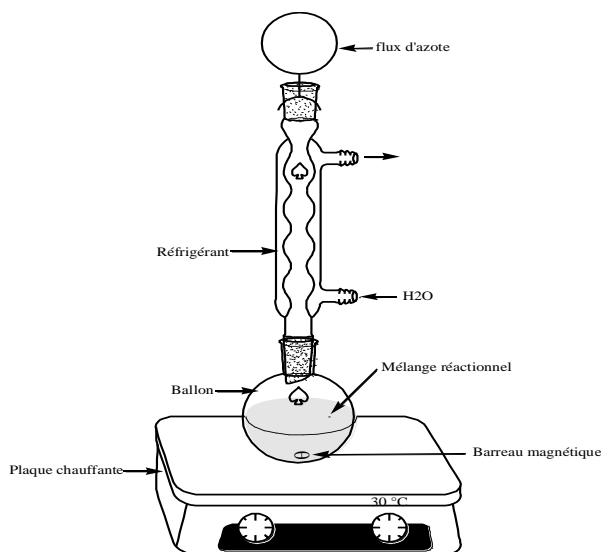


Figure 4 : dispositif de synthèse des propargylamines.

Protocole de la synthèse :

Pour la synthèse des propargylamines, nous avons utilisé le montage représenté sur la figure 4 et nous avons procédé comme suit :

- On introduit en one-pot, sous un flux d'azote à 30 °C pendant 24 h, dans un ballon monocol muni d'un réfrigérant et d'un barreau magnétique : 1,5 mmol de phénylacétylène, 1,8 mmol de diéthylamine, 0,6 mL de formaldéhyde, 0,66 g de DABCO, 9 mL de solvant et 0,24 g de catalyseur⁷⁶.
- A la fin de la réaction, le catalyseur est séparé du mélange réactionnel par une simple filtration.
- Puis, 5 mL de dichlorométhane est ajouté au mélange pour séparer la phase organique de la phase aqueuse dans une ampoule à décanter.
- La phase organique est ensuite évaporée sous pression réduite dans un évaporateur rotatif, muni d'une pompe à vide.
- On vérifie par une plaque CCM si le produit désiré est obtenu, puis on le purifie par chromatographie sur colonne en remplissant des tubes à essai.
- L'existence du produit pur est vérifiée par CCM dans chaque tube rempli.
- Les tubes contenant le produit sont regroupés et concentrés dans l'évaporateur rotatif.
- Le rendement est calculé par la relation suivante : $\frac{m_{exp}}{m_{theo}} \cdot 100$

VI. Chromatographie :

La chromatographie est une technique d'analyse pour séparer les constituants d'un mélange. Les molécules à séparer sont entraînées par un fluide qui est la phase mobile sur un support qui est la phase stationnaire.

La séparation est basée sur la différence d'affinité des substances à analyser à l'égard des deux phases.

VI.1. Chromatographie sur couche mince (CCM) :

La CCM est une méthode chromatographique liquide- solide où la phase mobile est liquide et la phase stationnaire est solide. Elle consiste à placer sur une plaque de silice une tache à l'aide d'une micro pipette et de la laisser éluer en l'émergeant dans une cuve qui contient l'éluant à hauteur 5 mm du fond de la cuve, puis fermer avec un couvercle. L'éluant diffuse le long de la plaque et la tache migre selon la nature des interactions (**Figure 5**).

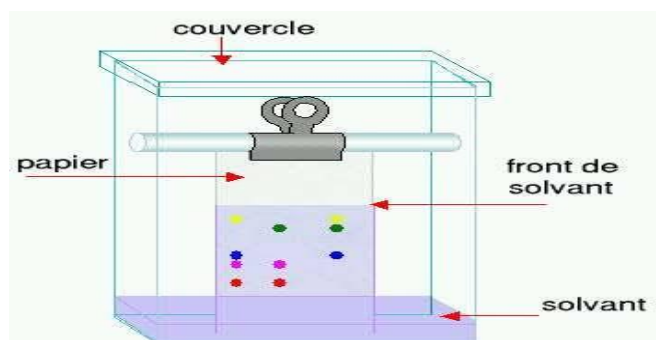


Figure 5 : réalisation d'une CCM.

La position finale de la tache est caractéristique du produit, on lui attribue une valeur « Rf » qui est le rapport de la distance parcourue par le composé divisé par la distance parcourue par l'éluant (**Figure 6**).

$$R_f = \frac{L_1}{L_2}$$

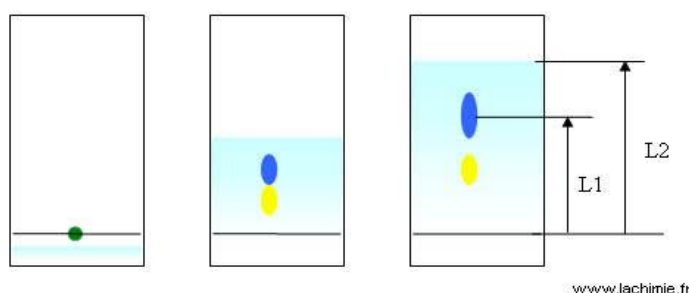


Figure 6 : Mise en évidence de produit par CCM.

La chromatographie sur couche mince a été effectuée sur les plaques de silice Mercke 60 F254, en utilisant (acétate d'éthyle /hexane, 1 :1) comme éluant et les produits ont été révélés sous une lampe UV de 250 nm.

VI.2. Chromatographie sur colonne :

C'est une technique analogue à la CCM, sauf que l'élution se fait par **gravité** et non pas par **diffusion**.

Elle sert à séparer des produits et aussi à les purifier.

Il existe deux types de chromatographie sur colonne :

- a. *Chromatographie par gravité* où l'éluant s'écoule au goutte à goutte.
- b. *Chromatographie flash ou éclair* où l'éluant s'écoule sous pression d'un gaz.

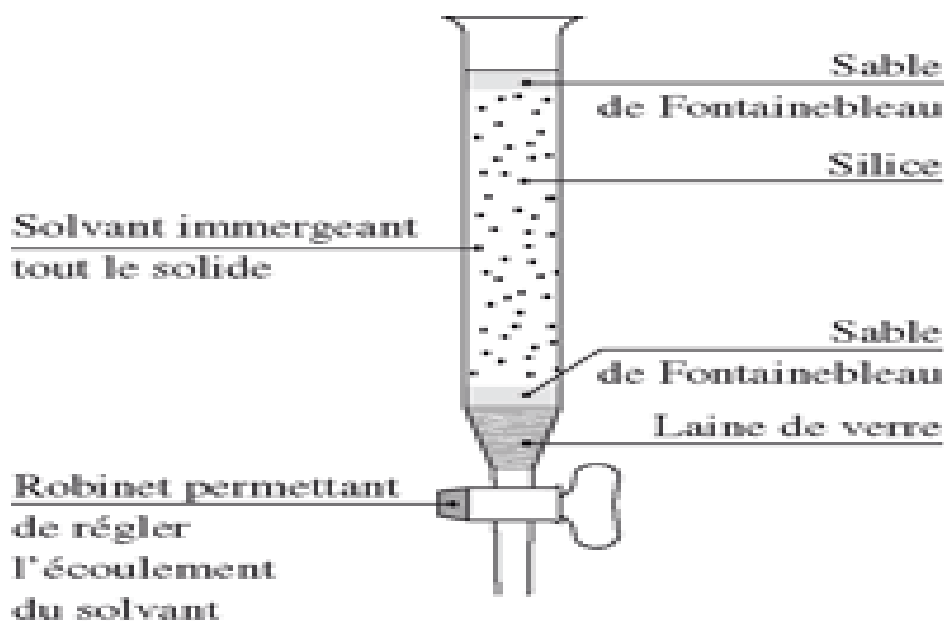


Figure 7 : montage de chromatographie sur colonne.

La chromatographie sur colonne a été effectuée avec le gel de silice 70-230 mesh, une colonne en verre, et un éluant (acétate d'éthyle /hexane, 1 :1).



***RÉSULTATS ET
DÉCUSSIONS***

I. Introduction :

Dans ce chapitre sont résumés les principaux résultats obtenus lors de notre étude. Il s'agit de la caractérisation des catalyseurs bimétalliques à base de NPs d'or et de cobalt : 1% Au- x% Co/TiO₂ et 1% Au- x% Co /CeO₂ (x= 1, 2,4 ou 6), ainsi que leur activité dans la synthèse des propargylamines par couplage A3.

II. Caractérisations des catalyseurs :

II.1. Spectroscopie d'absorption atomique :

Nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption atomique pour déterminer les taux de dépôt de l'or et du cobalt dans chaque catalyseur.

Pour déterminer la concentration d'or (Au), nous avons utilisé la longueur d'onde 242,7 nm et la gamme de linéarité des solutions étalons varie entre 1 à 8 ppm. Pour cela, nous avons préparé cinq solutions étalons : 1, 2, 4, 6 et 8 ppm.

De même pour le cobalt, une gamme de linéarité des solutions étalons varie entre 1 à 7 ppm (1, 2, 4, 6, 7 ppm) a été préparés, et la longueur d'onde correspondante au cobalt= 240,7 nm. Le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, présente les absorbances des solutions étalons.

Tableau 1 : absorbances des solutions étalons.

Solutions étalons (ppm)	Absorbance	
	Au	Co
1	0,015	0.009
2	0,028	0.015
4	0,056	0.033
6	0,089	0.049
7	–	0.069
8	0,120	–

La figure 1 montre les courbes d'étalonnages des deux métaux.

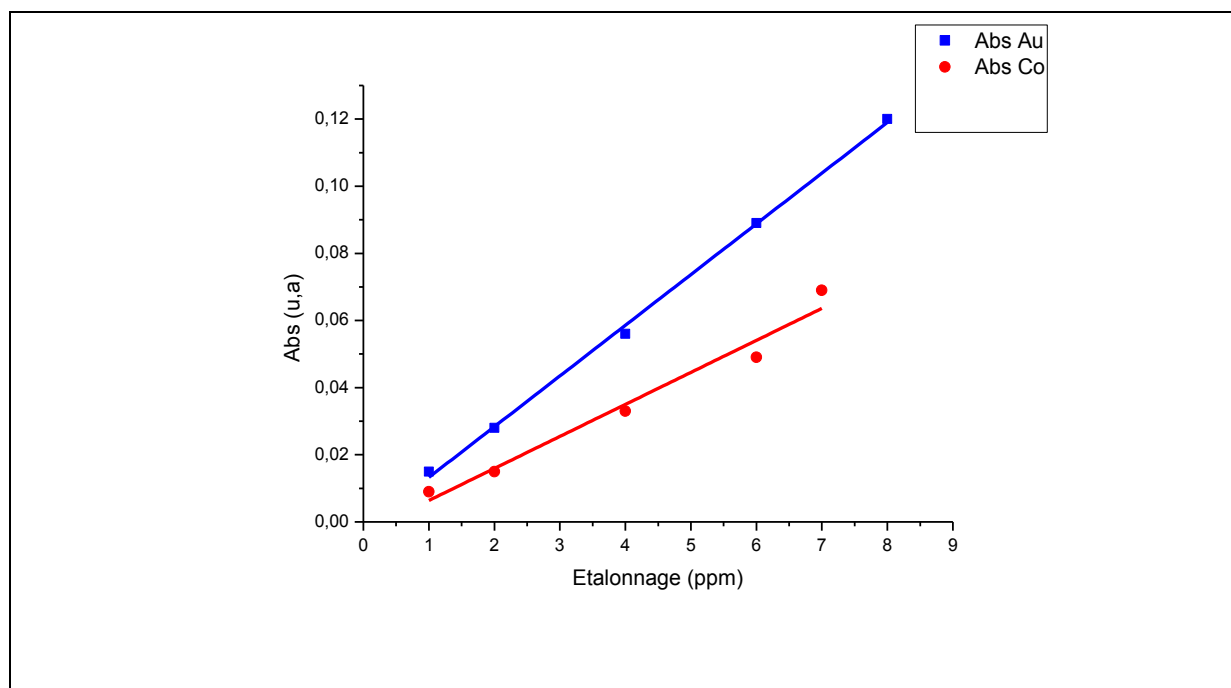


Figure 1 : courbes d'étalonnages A.A. pour les deux métaux (Au et Co).

Les catalyseurs bimétalliques ont été préparés dans le but de déposer 1% d'or en poids. Pour vérifier cela, des échantillons de chaque catalyseur ont été introduits dans l'appareil SAA, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : taux de dépôt de l'or pour chaque catalyseur.

Catalyseur	Absorbance	Taux de dépôt de l'or %
1% Au- 1% Co/ CeO ₂	6,883	100
1% Au- 2% Co/ CeO ₂	4,592	92
1% Au- 4% Co/ CeO ₂	4,347	87
1% Au- 6% Co/ CeO ₂	5,817	100
1% Au- 1% Co/ TiO ₂	3,621	73
1% Au- 2% Co/ TiO ₂	4,949	100
1% Au- 4% Co/ TiO ₂	5,088	100
1% Au- 6% Co/ TiO ₂	4,614	92

Nous remarquons que le taux de dépôt de l'or est très appréciable et il varie entre 72% et 100%. Ceci montre que la méthode utilisée permet de déposer la totalité de l'or mis en solution.

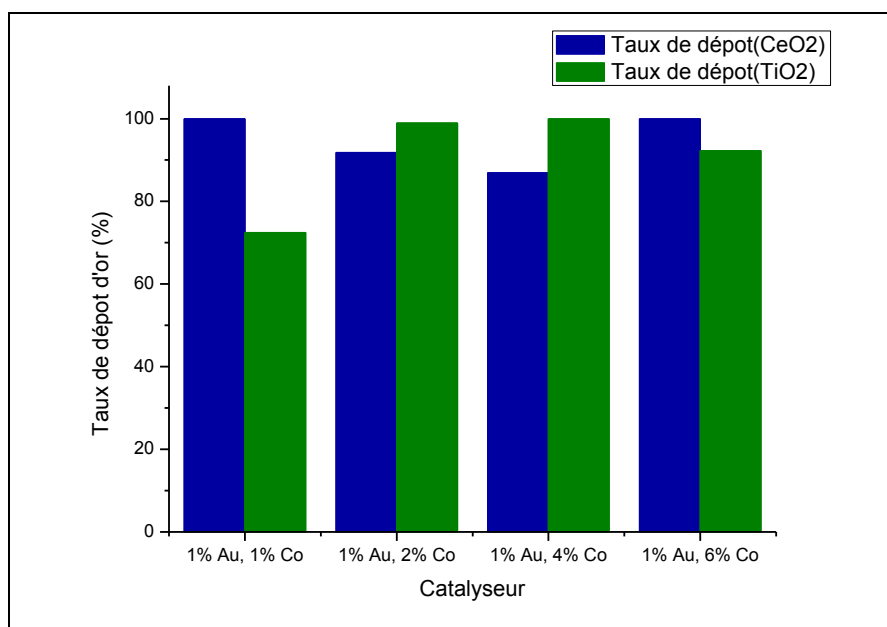


Figure 2 : Comparaison des taux de dépôt de l'or sur les deux supports CeO₂ et TiO₂.

Par ailleurs, la figure 2 qui représente une comparaison entre les taux de dépôt de l'or sur CeO₂ et TiO₂, montre que le support n'influe pas sur ce taux de dépôt.

De même nous avons examiné le taux de dépôt du cobalt, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 3 : taux de dépôt de cobalt pour chaque catalyseur.

Catalyseur	Absorbance	Taux de dépôt de cobalt %
1% Au- 1% Co/ CeO ₂	1,901	57
1% Au -2% Co/ CeO ₂	4,002	60
1% Au- 4% Co/ CeO ₂	6,831	51
1% Au- 6% Co/ CeO ₂	6,865	80
1% Au- 1% Co/ TiO ₂	2,046	62
1% Au- 2% Co/ TiO ₂	4,413	66
1% Au- 4% Co/ TiO ₂	2,638	50
1% Au- 6% Co/ TiO ₂	6,887	80

Contrairement à l'or, nous constatons que le dépôt du cobalt n'est pas total. En effet, il varie entre 50% et 80%.

D'autre part, la figure 3, qui représente une comparaison entre les taux de dépôt du cobalt sur CeO_2 et TiO_2 , montre, comme c'est le cas pour l'or, que le support n'influe pas sur ce taux de dépôt.

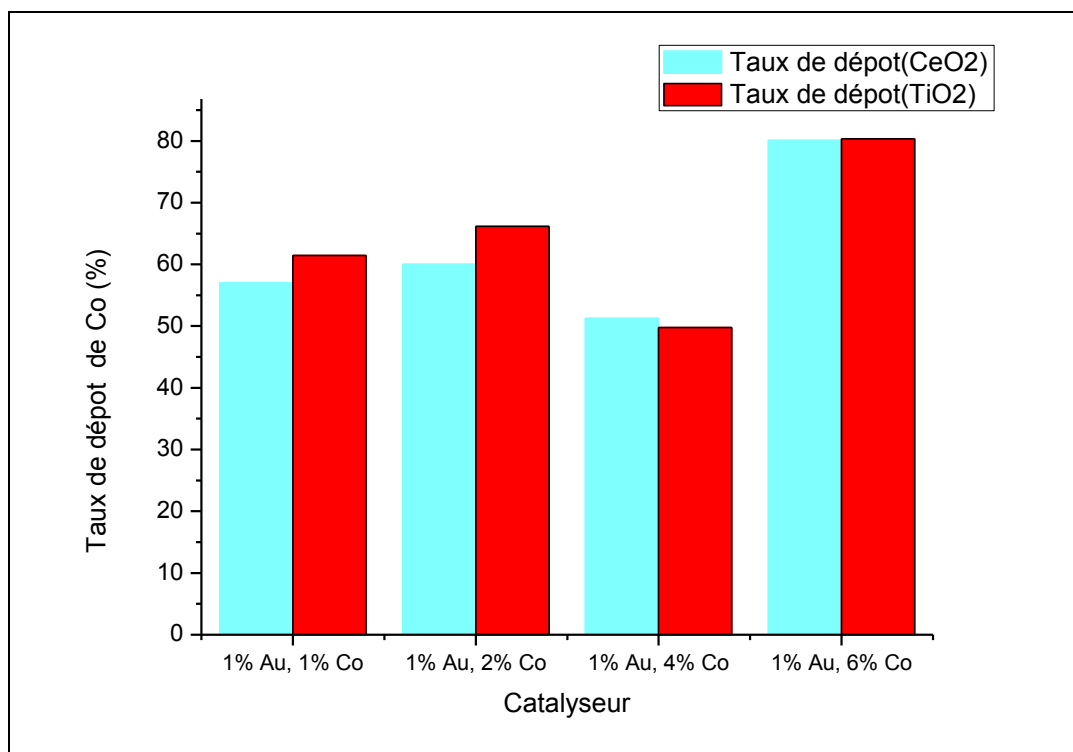


Figure 3: Comparaison des taux de dépôt du cobalt sur les deux supports CeO_2 et TiO_2 .

II.2. Diffraction des Rayons X :

Nous avons aussi caractérisé les échantillons (1% Au-1% Co/ TiO_2 ; 1% Au-4% Co/ CeO_2 ; 1% Au-6% Co/ CeO_2) par DRX afin de vérifier la présence ou non de grosses particules métalliques.

Pour le catalyseur 1% Au-1% Co/ TiO_2 (Figure 4) nous remarquons la présence des pics caractéristiques du support TiO_2 sous forme anatase à $2\theta = 24,64^\circ$; $36,31^\circ$; $37,17^\circ$; $47,43^\circ$; $53,29^\circ$; $62,4^\circ$; $68,21^\circ$; $69,74^\circ$; $74,52^\circ$ et $75,51^\circ$.

Par contre, nous remarquons l'absence des pics relatifs à l'or ($2\theta = 38,2^\circ$ et $64,5^\circ$) et du cobalt ($2\theta = 31,2^\circ$; $59,6^\circ$ et $65,3^\circ$)⁷⁶ cette absence est due peut être aux faibles tailles des particules confirmant ainsi la présence de NPs avec des tailles < 5 nm^{12, 45}.

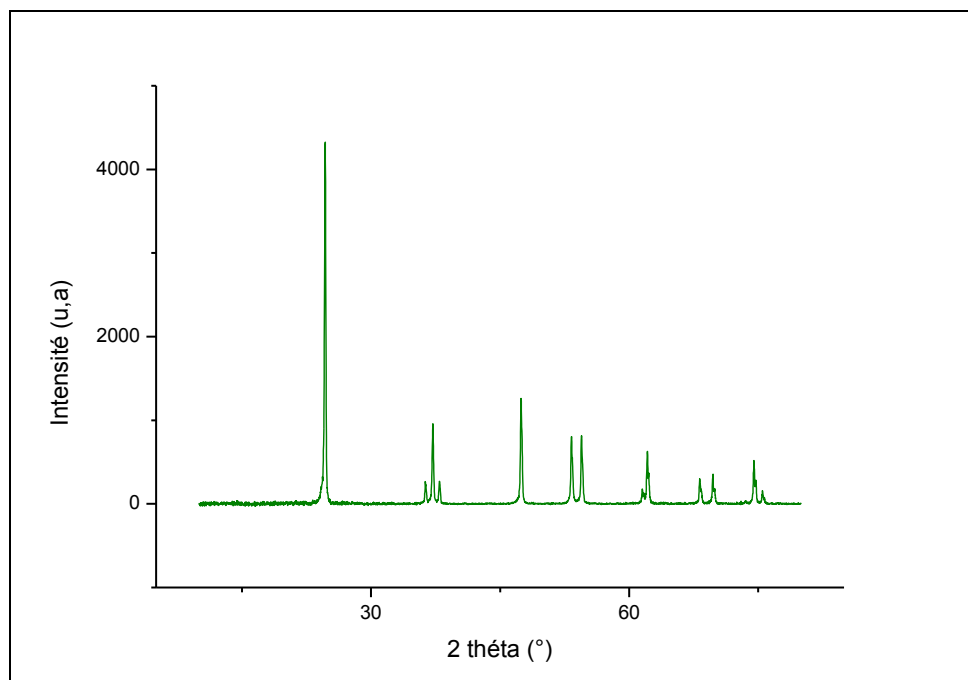


Figure 4 : Spectre DRX du catalyseur 1% Au-1% Co/TiO₂.

Pour les catalyseurs supportés sur CeO₂ (Figure 5), nous remarquons aussi les pics caractéristiques du support (CeO₂ $2\theta = 27,83^\circ ; 27,90^\circ ; 32,37^\circ ; 32,47^\circ ; 46,90^\circ ; 46,92^\circ ; 55,71^\circ ; 55,74^\circ ; 58,49^\circ ; 58,62^\circ ; 68,75^\circ ; 69,01^\circ$) et l'absence des pics caractéristiques d'or et de cobalt ($2\theta = 36,5^\circ$)⁷⁶. Ceci confirme aussi la formation de nanoparticules métalliques.

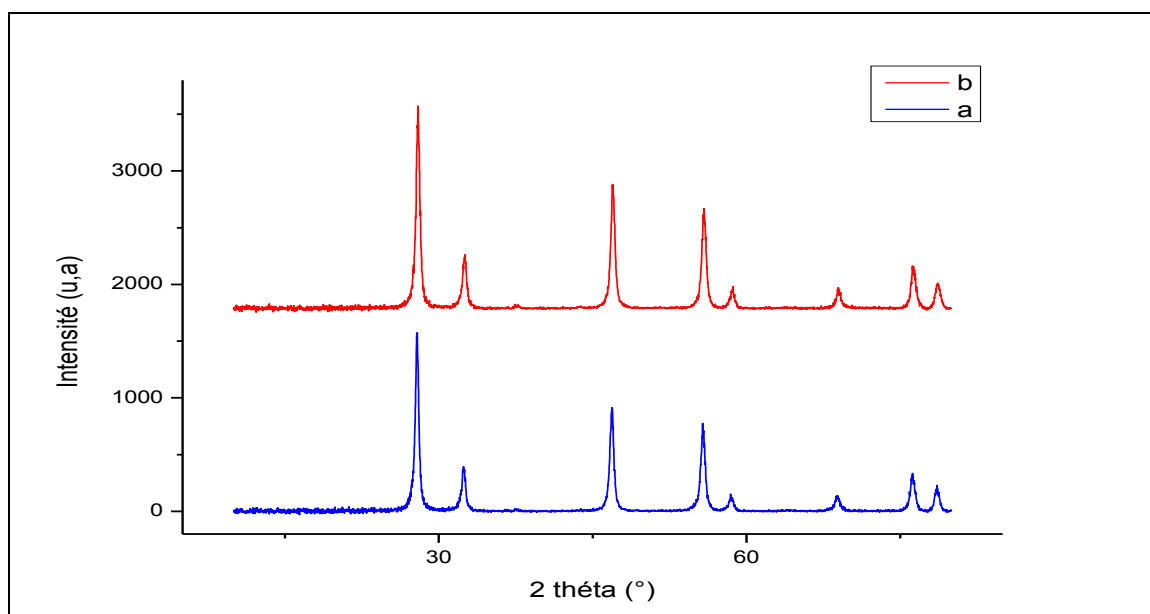


Figure 5 : Spectres DRX des catalyseurs a) 1% Au-4% Co/CeO₂, b) 1% Au-6% Co/CeO₂.

III. Application des catalyseurs dans la réaction de couplage A3 :

Nous avons testé les catalyseurs bimétalliques préparés en réaction de synthèse de propargylamine par couplage A3 du phénylacétylène, du diéthylamine et du formaldéhyde (schéma 1). Pour cela, nous avons considéré les conditions mise au point au niveau du LCSCO⁷⁶. Néanmoins, nous avons entrepris une étude de l'effet du solvant avant de tester les différents catalyseurs.

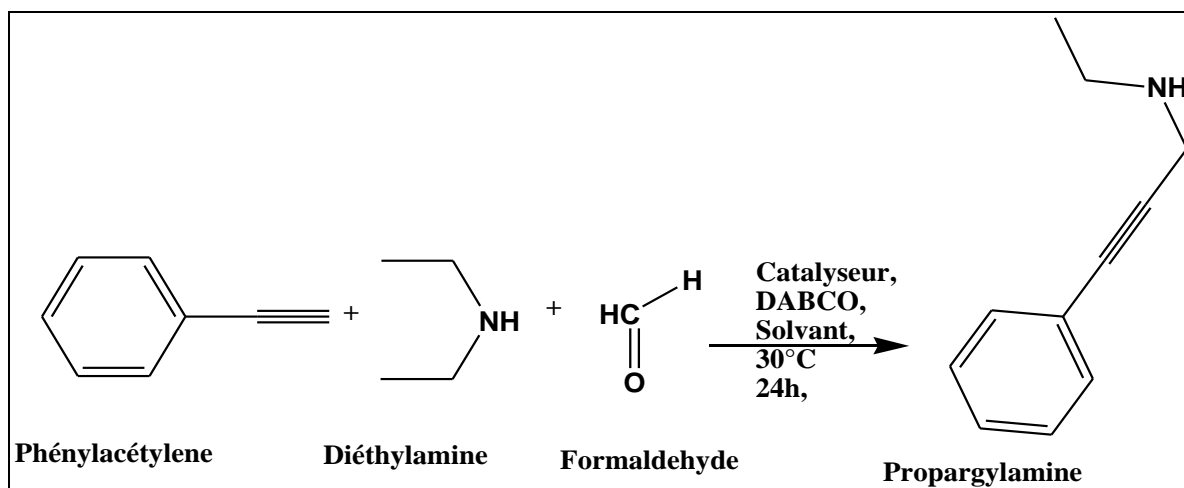


Schéma 1 : Synthèse de propargylamine par réaction de couplage A3 du phénylacétylène, du diéthylamine et du formaldéhyde.

$$M_{(\text{Phac})} = 102 \text{ g/mol} \quad M = 73,14 \text{ g/mol} \quad 0,6 \text{ mL} \quad M_p = 187,14 \text{ g/mol}$$

$$m = 0,153 \text{ g} \quad m = 0,1314 \text{ g}$$

$$M (\text{Phac}) \longrightarrow M_p$$

$$m (\text{Phac}) \longrightarrow m \text{ thé}$$

$$m \text{ thé} = \frac{m (\text{Phac})}{M (\text{Phac})} \cdot M_p = n (\text{Phac}) \cdot M_p$$

$$\text{Rendement \%} = (m \text{ exp} / m \text{ thé}) \cdot 100$$

III.1. Effet du solvant:

Dans un premier temps nous avons étudié l'influence de différents solvants sur les rendements de la réaction en utilisant 1% Au-1% Co/CeO₂ comme catalyseur. Les rendements obtenus sont résumés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Influence de la nature de solvant sur le couplage A3.

Entrée	solvant	Rendement %
1	Acétonitrile	50
2	hexane	Mélange des produits
3	H ₂ O	41

Conditions opératoires: Phénylacétylène (1,5mmol), Et₂NH (1,8 mmol), formaldéhyde (0,6 mL), DABCO (0,66 g), solvant (9mL), 1% Au, 1% Co/ CeO₂ (0,24 g), 30C, 24h, sous flux d'azote, éluant (acétate d'éthyle/hexane, 1 :1).

L'utilisation des solvants polaires comme CH₃CN et H₂O permet d'avoir des rendements de l'ordre de 40% à 50%. Par contre, le solvant apolaire (Hexane) ne donne pas le produit désiré.

Bien que le rendement obtenu avec l'acétonitrile soit légèrement plus élevé que celui obtenu avec H₂O, nous avons opté, pour des raisons économiques et environnementales, pour l'utilisation de ce dernier comme solvant dans le reste du travail.

III.2. Influence de la teneur en cobalt:

Afin de vérifier l'influence du cobalt sur l'activité de l'or nous avons testé les différents catalyseurs 1% Au-x%Co/CeO₂ en réaction de synthèse de propargylamine par couplage A3 du phénylacétylène, du diéthylamine et du formaldéhyde.

Les rendements obtenus pour ces réactions sont représentés sur le tableau 5.

Nous constatons que les rendements des réactions augmentent avec l'augmentation de la teneur en cobalt. Le rendement augmente jusqu'à 83% pour le catalyseur 1% Au-6% Co/CeO₂.

Tableau 5 : Influence de la teneur du cobalt sur l'activité de l'or en réaction de synthèse de propargylamine par couplage A3.

Entrée	Catalyseur	Rendement %
1	1% Au-1% Co/ CeO ₂	41
2	1% Au-2% Co/ CeO ₂	68
3	1% Au-4% Co/ CeO ₂	71
4	1% Au-6% Co/ CeO ₂	83

Conditions opératoires : Phénylacétylène (1,5mmol), Et₂NH (1,8 mmol), formaldéhyde (0,6 mL), DABCO (0,66 g), H₂O (9mL), catalyseur (0,24 g), 30 °C, 24h, sous flux d'azote, éluant (acétate d'éthyle/hexane, 1 :1).



***CONCLUSION
GÉNÉRALE***

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de préparer des catalyseurs bimétalliques à base de NPS d'or et de cobalt supportés sur CeO₂ et TiO₂ à 1% en or avec différents teneurs en cobalt (1, 2, 4 et 6 %), et de tester leur activité dans la réaction de couplage A3 pour synthétiser des propargylamines.

A cet effet, nous avons procédé à la préparation de huit catalyseurs bimétalliques par la méthode CO- DPU qui consiste à faire précipiter les sels précurseurs des deux métaux en même temps sur le support.

Dans un premier temps, nous avons vérifié l'efficacité de la méthode de préparation en analysant les taux de métaux (Au et Co) déposés par spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Les résultats obtenus montrent que l'or introduit en solution est presque totalement déposé sur le support (des taux de dépôt de 100% sont atteints). Par contre, les taux de dépôt varient pour cobalt entre 50% et 80%.

Nous avons ensuite caractérisé certains échantillons par DRX où nous avons confirmé que les particules métalliques sont de tailles nanométriques. En effet, les pics caractéristiques des métaux ne sont pas visibles sur les diffractogrammes, confirmant ainsi la présence de nanoparticules métalliques (taille < 5nm) sur le support.

Enfin, nous avons testé les catalyseurs ainsi préparés en réaction de synthèse de propargylamine par couplage A3 de phénylacétylène, formaldéhyde et diéthylamine.

Nous avons étudié l'influence du solvant sur le rendement de la réaction en utilisant le catalyseur 1%Au-1%Co/CeO₂. Les résultats obtenus montrent que les solvants polaires, acétonitrile (Rd=50%), eau (41%) sont les mieux adaptés pour cette réaction. Bien que le rendement obtenu avec l'acétonitrile soit légèrement plus élevé que le celui obtenu avec l'eau, nous avons utilisé ce dernier pour la suite des études. Ce choix est justifié par des raisons économiques et environnementales.

Nous avons aussi étudié l'influence de la teneur du cobalt sur l'activité de l'or. Ainsi, nous avons montré que le rendement augmente avec la teneur en cobalt. Il passe de 41% pour 1% en Co à 83% pour 6% en cobalt.

Références bibliographiques :

1. A. Mbarek, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2011.
2. I. Holclajtner-Antunović, D. Bajuk-Bogdanović, A. Popa, B. Nedić Vasiljević, J. Krstić, S. Mentus and S. Uskoković-Marković, *Applied Surface Science*, 2015, 328, 466-474.
3. X. Meng and K. J. Edgar, *Progress in Polymer Science*, 2016, 53, 52-85.
4. M. Youdim, L. Kupersmidt, T. Amit and O. Weinre, *Parkinsonism Relat. Disord*, 2014, 20, 132-136.
5. O. D. Pietro, N. Alencar, G. Esteban, E. Viayna, N. Szałaj, J. Vázquez, J. Juárez-Jiménez, I. Sola, B. Pérez, M. Solé, M. Unzeta, D. Muñoz-Torrero and F. J. Luque, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2016, 24, 4835-4854.
6. S. R. Lanke and B. M. Bhanage, *Applied Organometallic Chemistry*, 2013, 5.
7. Q.-W. S. Jian Gao, Liang-Nian He, Zhen-Zhen Yang and Xiao-Yong Dou, *The Royal Society of Chemistry*, 2011, 3.
8. D. Yu and Y. Zhang, *WILEY ONLINE LIBRARY*, 2010, 7.
9. L. M. Justin, G. W. Gribble and J. A. Joule, *Progress in Heterocyclic Chemistry*, 2016, 28, 165-218.
10. T. C. Xiuling Chen, Yongbo Zhou, Chak-Tong Aua, Li-Biao Hana, and Shuang-Feng Yin, *The Royal Society of Chemistry*, 2013, 45.
11. T. S. Fonseca, T. C. Souza, J. A. Costa, M. V. P. Rocha, M. C. Mattos, R. Fernandez-Lafuente, L. R. B. Gonçalves and J. C. S. dos Santos, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2016, 130, 58-69.
12. A. Berrichi, R. Bachir, M. Benabdallah and N. Choukchou-Braham, *Tetrahedron Letters*, 2015, 56, 1302-1306.
13. a. D. J. L. Zachary L. Palchak, a Conor J. Pierce, a Catharine H. Larsen, *Green Chemistry*, 2012, 10.
14. C. J. Pierce and C. H. Larsen, *Green Chemistry*, 2012, 5.
15. A. E. Firouzeh Nemati, Hadi Farrokhi, Mahshid Bagheri Natanzi, *ELSEVIER*, 2015, 6.
16. U. G. Ummadisetti Chinna Rajesh, and Diwan S. Rawat, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 40.
17. U. Gulati, U. C. Rajesh and D. S. Rawat, *ELSEVIER*, 2016, 5.
18. G. Ćirić-Marjanović, I. Pašti and S. Mentus, *Progress in Materials Science*, 2015, 69, 61-182.
19. C. von der Ehe, C. Weber, M. Gottschaldt and U. S. Schubert, *Progress in Polymer Science*, 2016, 57, 64-102.
20. J. Guo, Y. Lin, Y. Xiao, J. Crommen and Z. Jiang, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2016, 130, 110-125.
21. S. A. Walper, K. B. Turner and I. L. Medintz, *Current Opinion in Biotechnology*, 2015, 34, 232-241.
22. L. Shi, Y. Q. Tu, M. Wang, F. M. Zhang and C. A. Fan, *Org. Lett.*, 2004, 6, 1001-1003.
23. C. F. Ramogida, L. Murphy, J. F. Cawthray, J. D. Ross, M. J. Adam and C. Orvig, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2016, 162, 253-262.
24. V. Srinivas and M. Koketsu, *Tetrahedron*, 2013, 69, 8025-8033.
25. M. Zhu, W. Fu, G. Zou, C. Xun, D. Deng and B. Ji, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2012, 135, 195-199.
26. P. Sudarsanam, B. Mallesham, D. N. Durgasri and B. M. Reddy, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014, 20, 3115-3121.
27. D. Zhang, H. Fu, L. Shi, C. Pan, Q. Li, Y. Chu and W. Yu, *Inorg Chem.*, 2007, 46, 2446-2451.
28. Z. Zhuang, W. Sheng and Y. Yan, *Adv Mater*, 2014, 26, 3950-3955.
29. N. Drăgan, M. Crișan, M. Răileanu, D. Crișan, A. Ianculescu, P. Oancea, S. Șomăcescu, L. Todan, N. Stănică and B. Vasile, *Ceram. Int.*, 2014, 40, 12273-12284.
30. T. Hong, X. Yang, Y. Xu and Y. Ji, *Analytica Chimica Acta*, 2016, 931, 1-24.

31. B. Trzebicka, R. Szweda, D. Kosowski, D. Szweda, Ł. Otulakowski, E. Haladjova and A. Dworak, *Progress in Polymer Science*, 2016, 12, 10-16.
32. J. P. Michael, in *The Alkaloids: Chemistry and Biology*, ed. k. Hans-Joachim, Academic Press, 2016, vol. Volume 75, pp. 1-498.
33. R. Gurubrahamam, M. Periasamy and J. O. Chem., *J. Org. Chem*, 2013, 1463-1470.
34. M. S. Singh, S. Chowdhury and S. Koley, *Tetrahedron*, 2016, 72, 1603-1644.
35. D. N. Penk, N. A. Robinson, H. M. Hill and M. Turlington, *Tetrahedron Letters*, 2017, 58, 470-473.
36. P. Li, Y. Zhang and L. Wang, *Chem. Eur.J.*, 2009, 15, 2045-2049.
37. N. Sakai, H. Suzuki, H. Hori and Y. Ogiwara, *Tetrahedron Letters*, 2017, 58, 63-66.
38. Y. Zhang, P. Li, M. Wang and L. Wang, *J. Org. Chem.*, 2009, 74, 4364-4367.
39. U. Košak, D. Knez, N. Coquelle, B. Brus, A. Pišlar, F. Nachon, X. Brazzolotto, J. Kos, J.-P. Colletier and S. Gobec, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2017, 25, 633-645.
40. W. Li, X. Yuan, J. Huang, B. a. Peng, F. Zhou, J. Ma and X. Jia, *Polymer*, 2017, 109, 126-136.
41. M. Hinojosa-Reyes, R. Zanella, V. Maturano-Rojas and V. Rodríguez-González, *Applied Surface Science*, 2016, 368, 224-232.
42. M.-Á. Gómez-García, N. A. Gómez Mendoza, I. Dobrosz-Gómez, E. GilPavas and J. Rynkowski, *Chemical Engineering Journal*, 2015, 282, 20-28.
43. J. A. Rodriguez, R. Si, J. Evans, W. Xu, J. C. Hanson, J. Tao and Y. Zhu, *Catalysis Today*, 2015, 240, Part B, 229-235.
44. A. E. K. Sana Frindya, Mohamed Lahcinib, Ana Primo and Hermenegildo García, *The Royal Society of Chemistry*, 2016, 13.
45. B. C. Campo, S. Ivanova, C. Gigola, C. Petit and M. A. Volpe, *Catal Today*, 2008, 133–135, 661-666.
46. S. Forteath, Université Rhodes, mémoire de master edn., 2011.
47. R. S. R. Tiago Lima da Silva, Daniel da Silveira Rampon, Cátia Schwartz Radatz, Edilson Valmir Benvenuto, Dennis Russowsky, Paulo Henrique Schneider, *ELSEVIER*, 2015, 8.
48. L. Shi, Y. Q. Tu, M. Wang, F. M. Zhang and C. A. Fan, *Org. Lett.*, 2004, 6, 1001-1003

49. F. Nemati, A. Elhampour, H. Farrokhi and M. Bagheri Natanzi, *Catalysis Communications*, 2015, 66, 15-20.
50. R. Manikandan, P. Anitha, P. Viswanathamurthi and J. G. Malecki, *Polyhedron*, 2016, 119, 300-306.
51. M. J. González, L. A. López and R. Vicente, *Tetrahedron Letters*, 2015, 56, 1600-1608.
52. B.Y.Jibril and N.O.Elbashir, *Chemical Engineering and Processing*, 2005, 44, 835-880.
53. L.Courthéoux and F.Popa, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 350, 113-119.
54. D.Habel and J.B.Stelzer, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 3287-3294.
55. A.Bellifa and D.Lahcene, *Applied Catalysis A: General*, 2006, 305, 1-6.
56. N.Wetchakun and S.Phanichphant, *Current Applied Physics*, 2008, 8, 343-346.
57. E.Setiawati and K.Kawano, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 451, 293-296.
58. B.Grzmil and M.Rabe, *Ind. Eng. Chem. Res*, 2007, 46, 1018-1024.
59. B. Rico-Oller, A. Boudjemaa, H. Bahruji, M. Kebir, S. Prashar, K. Bachari, M. Fajardo and S. Gómez-Ruiz, *Science of The Total Environment*, 2016, 563–564, 921-932.
60. J. RODRIGUEZ, Phd, université de Grenoble, 2014.
61. M. J. Albaladejo, F. Alonso, Y. Moglie and M.Yus, *European Journal of Organic Chemistry*, 2012, 2012, 3093-3104.
62. L. Truffault, Phd, Université d'Orléans, 2011.
63. S. Yabe and T. Sato, *Journal of Solid State Chemistry* 2003, 171, 7-11.

64. C. Santra, M. Pramanik, K. K. Bando, S. Maity and B. Chowdhury, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 418, 41-53.
65. G. C. Bond, C. Louis and D. T. Thompson, *Catalysis by gold*, World Scientific, 2006.
66. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, *Chemistry Letters*, 1987, 16, 405-408.
67. L. Landenna, A. Villa, R. Zanella, C. Evangelisti and L. Prati, *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37, 1771-1775.
68. B. Qiao, J.-X. Liang, A. Wang, J. Liu and T. Zhang, *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37, 1580-1586.
69. M. Farrag, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 232, 248-255.
70. I. Bilkova, I. Sobczak, P. Decyk, M. Ziolek and J. E. Whitten, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 232, 97-108.
71. M.-Á. Gómez-García, N. A. G. Mendoza, I. Dobrosz-Gómez, E. GilPavas and J. Rynkowski, *Chemical Engineering Journal*, 2015, 282, 20-28.
72. M. J. Climent, A. Corma and S. Iborra, *Rsc Advances*, 2012, 2, 16-58.
73. G. Bosica and R. Abdilla, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2017, 426, Part B, 542-549.
74. D. Yang, H. Liu, D.-L. Wang, Y. Lu, X.-L. Zhao and Y. Liu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 424, 323-330.
75. F. Afsaneh and B. Ayoob, *Catalysis Communications*, 2016, 73, 88-92.
76. A. BERRICHI, Thèse de doctorat, UNIVERSITE DE TLEMCEM, 2015.