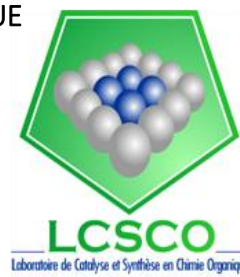




RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITÉ DE TLEMCEEN**

# MEMOIRE

présenté à la  
**FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE**

pour l'obtention du Diplôme de  
**MASTER EN CHIMIE**  
Option : **Chimie Appliquée**

par  
**BRIKCI NIGASSA Meriem**

sur le thème

**Préparation de catalyseurs hétérogènes à base de nanoparticules de Cu et de Co.  
Application en réaction d'oxydation.**

***Soutenu publiquement le 10/06/2019 à Tlemcen, devant le Jury composé de :***

<b>Président</b>	Mr DERGAL Fayçal	<i>MRA au CRAPC</i>
<b>Encadreur</b>	Mr BACHIR Redouane	<i>Professeur à l'université de Tlemcen</i>
<b>Examineurs</b>	Mme BERRICHI Amina	MCB à l'université de
Temouchent	Mm HAMZI Imene	MCB à l'université de Tlemcen

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

# *DÉDICACE*

## Je dédie ce modeste travail :

- A mon très cher père, en signe d'amour, et de gratitude pour tous les sacrifices dont il a fait preuve à mon égard, tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité et de la confiance en soi, autant de phrases et d'expressions ne sauraient exprimer ma reconnaissance.
- A ma chère mère, la lanterne qui éclaire mon chemin et m'illumine d'affection et d'amour, tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager toutes les années de mes études.
- A mes petits frères que j'aime énormément : Amen Allah, Mohamed et Abderrahmane ainsi que ma petite sœur chérie Maroua.
- A mes chers grands-parents maternels, et ma cher grand-mère paternel, que ce travail soit l'expression des vœux que vous n'avez cessé de formuler dans vos prières.
- A mon défunt grand-père paternel, tu es toujours dans mon cœur, puisse dieu t'accueillir dans son vaste paradis.
- A mon très cher mari, merci d'être toujours à mes côtés, aucun mot ne serait t'exprimer mon profond attachement et ma reconnaissance pour ta patience, ton amour et ta gentillesse dont tu m'as toujours entouré.
- A mon cher petit ange qui est toujours en moi et qui m'aide dans la réalisation de mon travail, tu es ma source de motivation.
- A mes beaux-parents, mon beau-frère et mes belles-sœurs, vous m'avez encouragé tous au long de cette année.
- A toute ma famille, mes cousins et cousines.
- A mes amis, et mes camarades spécialement Fazilet de promotion (année universitaire 2018/2019).

# Remerciements

J'exprime mes sincères remerciements à :

Monsieur CHOUKCHOU BRAHAM Noureddine, professeur à l'Université de Tlemcen et Directeur du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique LCSCO pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour réaliser ce travail.

Monsieur BACHIR Redouane, professeur à l'Université de Tlemcen pour son enseignement, son encadrement, ses conseils pertinents avec écoute, amabilité et patience ont permis à mon travail d'aboutir et voir le jour, ainsi que son soutien et son encouragement dans les moments très difficile.

Madame BEDRANE Sumeya, professeur à l'université de Tlemcen de m'avoir beaucoup aidée dans mon travail.

Monsieur Khettar Ibrahim et Melle BENSAAD Meriem doctorants au laboratoire qui m'ont accompagnée tout au long de cette expérience avec beaucoup de patience.

Monsieur DERGAL Fayçal, MRA au CRAPC, d'avoir accepté de présider les membres de mon jury.

Madame BERRICHI Amina, MCB à l'université de Temouchent, et madame HAMZI Imene MCB à l'université de Tlemcen, d'avoir voulu lire et examiner ce mémoire.

Monsieur NEGADI Sofiane, Melle MOKRI Fatima Zohra ainsi que madame Oumiloud soumia ingénieurs du laboratoire pour leurs aides précieux au cours de ce stage.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	
Introduction :.....	2
I) Généralités sur les $\beta$ -dicétones (1,3-dicétones) :.....	2
I.1) Les $\beta$ -dicétones :.....	2
I.2) Synthèse des $\beta$ -dicétones :.....	3
I.3) L'oxydation des $\beta$ -hydroxycétones :.....	3
II) Réactions d'oxydation en présence de catalyseurs hétérogènes .....	8
II.1) catalyse hétérogène : .....	8
II.2) les catalyseurs utilisés :.....	9
Conclusion .....	10
<b>Chapitre II : Etude expérimentale</b>	
Introduction : .....	11
I) Préparation des catalyseurs .....	11
I.1) Catalyseurs 10%Cu/TiO <sub>2</sub> , 10%Co/TiO <sub>2</sub> : .....	11
I.2) Traitement thermique des catalyseurs :.....	11
II) Méthodes de caractérisations des catalyseurs et d'analyses des différents produits de réactions : .....	12
II.1) Caractérisation des catalyseurs :.....	12
II.2) Caractérisation des molécules organiques : .....	16
III) Les modes opératoires pour les différentes réactions chimiques :.....	17
III.1) Synthèse des $\beta$ -hydroxycétone par la réaction d'aldolisation :.....	17
III.2) synthèse du réactif de Jones :.....	18
III.3) Synthèse des $\beta$ -dicétones par oxydation des $\beta$ -hydroxycétones :.....	18
<b>Chapitre II : I Résultats et discussion</b>	
I) Caractérisations des catalyseurs :.....	20
I.1) spectroscopie d'absorption atomique :.....	20
I.2) Mesure de surface spécifique et volume poreux (BET) :.....	21

I.3) Diffraction des rayons X (DRX) :.....	22
I.4) Analyse thermogravimétrique (ATG) :.....	23
II) Synthèse des composés $\beta$ -hydroxycétones :.....	24
III) Oxydation des composés $\beta$ -hydroxycétones en $\beta$ -dicétones.....	30
III.1) Oxydation en présence de $H_2O_2$ :.....	30
III.2) Oxydation en présence du réactif de Jones :.....	31
Conclusion .....	32
Conclusion Générale.....	33
Références:.....	34
Annexes	

# LISTE DES ABRÉVIATIONS

**DMSO** : Diméthylsullfoxyde.

**CCM** : Chromatographie sur couche mince.

**NH<sub>4</sub>Cl** : Chlorure d'ammonium.

**NaCl** : Chlorure de sodium.

**R<sub>f</sub>** : Rapport frontale.

**Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** : Nitrate de cuivre.

**Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** : Nitrate de cobalt.

**AgNO<sub>3</sub>** : Nitrate d'argent.

**IR** : Infrarouge.

**TiO<sub>2</sub>** : Dioxyde de titane.

**CrO<sub>3</sub>** : Trioxyde de Chrome.

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Acide sulfurique.

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : Peroxyde d'hydrogène.

**MgSO<sub>4</sub>** : Sulfate de magnésium.

**NaHCO<sub>3</sub>** : Bicarbonate de sodium.

# LISTE DES FIGURES

**Figure 1:** Le periodinane de Dess-Martin.

**Figure 2:** L'acide 2-iodoxybenzoïque.

**Figure 3:** BZOTEMPO.

**Figure 4:** l'appareil DRX MINIFLEX 600.

**Figure 5 :** l'appareil Quantachrom Nova1000.

**Figure 6:** l'appareil Perkin Elmer instrument Analyst 300.

**Figure 7 :** l'appareil (LINSEIS.STA.PT 1600).

**Figure 8:** l'appareil FTIR Agilent Technologies Cary 600.

**Figure 9:** montage de l'oxydation par  $H_2O_2$ .

**Figure 10:** courbe d'étalonnage du Cu et du Co.

**Figure 11:** isotherme d'adsorption désorption et distribution de la taille des pores du catalyseur 10%Co/TiO<sub>2</sub>.

**Figure 12:** isotherme d'adsorption désorption et distribution de la taille des pores du catalyseur 10%Cu/TiO<sub>2</sub>.

**Figure 13:** Spectres DRX de TiO<sub>2</sub>, 10%Cu/TiO<sub>2</sub> et 10%Co/TiO<sub>2</sub>.

**Figure 14:** analyse thermogravimétrique du TiO<sub>2</sub>.

**Figure 15:** analyse thermogravimétrique du 10%Cu/TiO<sub>2</sub>.

**Figure 16:** analyse thermogravimétrique du 10%Co/TiO<sub>2</sub>.

# LISTE DES SCHÉMAS

**Schéma 1:** forme tautomère des  $\beta$ -dicétones.

**Schéma 2:** réaction d'oxydation des  $\beta$ -hydroxycétones.

**Schéma 3:** synthèse des  $\beta$ -hydroxycétone.

**Schéma 4:** oxydation de type Swern.

**Schéma 5:** mécanisme de l'oxydation de Swern.

**Schéma 6:** Oxydation de Dess-Martin.

**Schéma 7:** mécanisme de l'oxydation de Dess-Martin.

**Schéma 8:** oxydation par IBX.

**Schéma 9:** mécanisme de l'oxydation par IBX

**Schéma 10:** Oxydation en catalyse homogène.

**Schéma 11 :** synthèse des  $\beta$ -hydroxycétones.



# LISTE DES TABLEAUX

**Tableau 1:** les différents rendements pour les différentes oxydations (Swern, DMP, IBX).

**Tableau 2:** les rendements de la réaction d'oxydation en catalyse homogène.

**Tableau 3:** quelques travaux effectués sur l'oxydation en utilisant un catalyseur à base de Cu.

**Tableau 4:** quelques travaux effectués sur l'oxydation en utilisant un catalyseur à base de Co.

**Tableau 5 :** les conditions de calcination et de réduction.

**Tableau 6:** les conditions de l'analyse DRX.

**Tableau 7:** taux de dépôt de la phase métallique au cours de la synthèse.

**Tableau 8:** surface spécifique, volume des pores et diamètre des pores des différents catalyseurs

**Tableau 9:** les molécules synthétisées par la méthode one-pot.

**Tableau 10:** les molécules synthétisées en deux étapes.

**Tableau 11:** Différentes conditions de la réaction d'oxydation de ( $C_{15}H_{12}ClNO_4$ ) avec  $H_2O_2$  en présence du catalyseur 10%Cu/TiO<sub>2</sub>.

# INTRODUCTION GENERALE

La catalyse est une des principales clefs de l'amélioration de nombreux Procédés chimique et industriels, notamment la catalyse hétérogène qui est la pierre angulaire de l'industrie chimique, elle offre des solutions bien plus ambitieuses, contribue à des économies d'énergie de matière première et d'investissement, elle est aussi très sélective et favorise la réaction vers le produit désiré.

Les réactions d'oxydation des composés organiques sont très complexes, soit en raison du fait qu'ils conduisent parallèlement à des produits de substitution, soit qu'ils sont incomplètes si l'on considère l'évolution du carbone organique total.

L'oxydation des alcools en aldéhydes, cétones et acide carboxyliques peut être la classe de réaction d'oxydation la plus utilisée en chimie organique. Il existe de nombreux réactifs et catalyseurs pour ces transformations, mais le développement d'une nouvelle méthode pratique d'oxydation reste un défi.

Les  $\beta$ -hydroxycétones produits par la condensation d'aldol peuvent être oxydées en  $\beta$ -dicétones correspondantes, avec de nombreuses méthodes d'oxydation tel que l'oxydation de type (Swern, Dess-Martin, IBX et en catalyse homogène). En raison de l'importance du produit d'oxydation et son utilisation dans différentes activités humaines.

Nous dirigeons ce travail vers une amélioration des systèmes oxydants pour les  $\beta$ -hydroxycétones, et dans ce cadre l'étude de l'oxydation catalytique en milieu hétérogène en présence d'un catalyseur stable.

Dans cette synthèse le désigne du catalyseur est très important, pour cela il faut préparer des catalyseurs qui répondent à certains critère tel que : l'activité, la sélectivité et la stabilité, pour avoir les produits désirés tout en minimisant les produits secondaires.

Les catalyseurs les plus utilisés dans les réactions d'oxydation sont les catalyseurs à base de métaux de transition. Parmi ces métaux le cuivre et le cobalt très utilisé à cause de leur grand rôle en activité dans les réactions d'oxydation.

Le manuscrit sera divisé en **trois chapitres** :

- Le **chapitre 1** sera consacré à une étude bibliographique portant sur les différentes méthodes de réaction d'oxydation des  $\beta$ -hydroxycétones, ainsi qu'au passage à la catalyse hétérogène.
- Le **chapitre 2** sera destiné à la partie expérimentale à savoir, les méthodes de préparation des  $\beta$ -hydroxycétones et des catalyseurs, ainsi qu'un descriptif de chacune des techniques de caractérisation utilisées.
- Le **chapitre 3** rassemblera les différents résultats obtenus lors de ce travail.
- Enfin, nous clôturerons le manuscrit avec une conclusion générale.

**ETUDE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## Introduction :

Ce chapitre se présente sous deux grandes parties. Dans la première nous présentons une étude bibliographique concernant l'importance des  $\beta$ -dicétones en tant qu'intermédiaires réactionnelles en chimie ainsi les méthodes de synthèse de ces  $\beta$ -dicétones par oxydation des  $\beta$ -hydroxycétone.

Dans la deuxième, nous rappelons l'importance des catalyseurs à base de Cu et de Co dans les réactions d'oxydations.

### I) Généralité sur les $\beta$ -dicétones (1,3-dicétones) :

#### **I.1) Les $\beta$ -dicétones :**

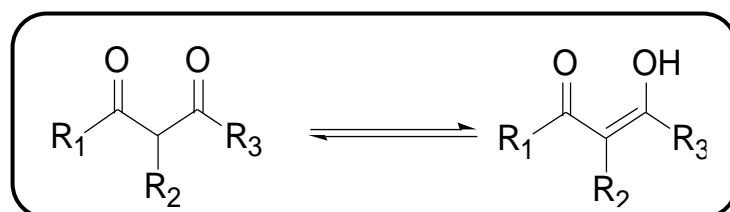
Les composés  $\beta$ -dicétones représentent une famille de molécules très importantes utilisés dans les synthèses de différents produits chimiques. [1]

Ils ont une structure qui comporte deux groupes carbonyle séparés avec un atome de carbone. Cela leur confère des propriétés très intéressantes et spécifiques. En effet, leur caractéristique essentielle est le tautomérisme céto-énolique. En effet, ces molécules se présentent sous forme d'un équilibre entre une forme dicétone et une forme énol en équilibre (**Schéma 1**).

L'équilibre cétone et de l'énol dans le cas des  $\beta$ -dicétones est fortement décalé vers la forme énol. L'équilibre céto-énolique est affecté d'un nombre d'autres facteurs, le plus important étant la polarité des solvants et la capacité à former des complexes stables avec la plupart des métaux.

Les  $\beta$ -dicétones sont des substrats précieux dans de nombreuses synthèses chimiques, ils sont fréquemment utilisés dans la technologie des polymères en tant que substrats pour la fabrication de catalyseurs homogènes et hétérogènes et en tant que catalyseurs de polymérisation, ils sont souvent utilisés comme catalyseurs de réaction telle l'oxydation et l'époxydation des oléfines et sont également utilisés dans le secteur de la santé[2].

Ces dernier se sont révélées être d'excellents intermédiaires polyvalents dans les réactions multi composants, en particulier régio-sélective et stéréo-sélective, ce qui est particulièrement important dans la synthèse organique[2], ainsi que des réactifs dans les réactions de formation de la liaison (C-C), y compris la condensation de Knoevenagel [2], la réaction de Tsuji-Trost[2] [2], et la réaction de DeMayo.



**Schéma 1: forme tautomère des  $\beta$ -dicétones.**

## I.2) Synthèse des $\beta$ -dicétones :

L'analyse des données publiées a montré qu'aujourd'hui, comme au cours du siècle dernier, la principale méthode de synthèse des  $\beta$ -dicétones est basée sur la condensation de Claisen, comme depuis 1887. Elle implique l'acylation de composés monocarbonylés (souvent des cétones). En présence de catalyseur favorisant leur énolisation[3]. Cependant, une méthode plus originale serait de synthétiser des  $\beta$ -dicétones par oxydation de  $\beta$ -hydroxycétone[4] (Schéma 2).

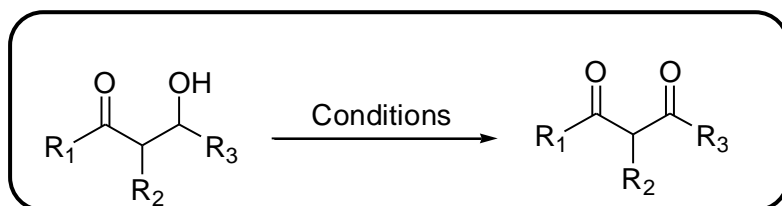


Schéma 2: réaction d'oxydation des  $\beta$ -hydroxycétones.

En effet, les  $\beta$ -hydroxycétones sont facilement accessibles à travers une réaction d'aldolisation simple et peu coûteuse. Cette réaction a été décrite par Benjamin List et coll.[5] qui ont rapporté une stratégie de synthèse des  $\beta$ -hydroxycétones simple et rapide. Cette réaction consiste en une aldolisation entre l'acétone et une variété d'aldéhydes catalysée par un acide aminé (**L-proline**) (Schéma 3).

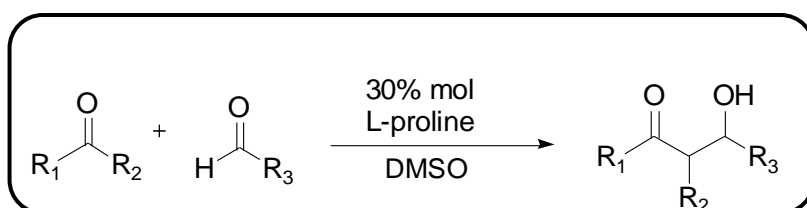


Schéma 3: synthèse des  $\beta$ -hydroxycétones.

## I.3) L'oxydation des $\beta$ -hydroxycétones :

L'oxydation des alcools en composé carbonyle correspondant est l'un des procédés de synthèse les plus importants, et le développement de réactifs sélectifs et efficaces pour la conversion, en particulier en présence d'autres groupes fonctionnels oxydables, intéresse depuis longtemps les chimistes organiques.

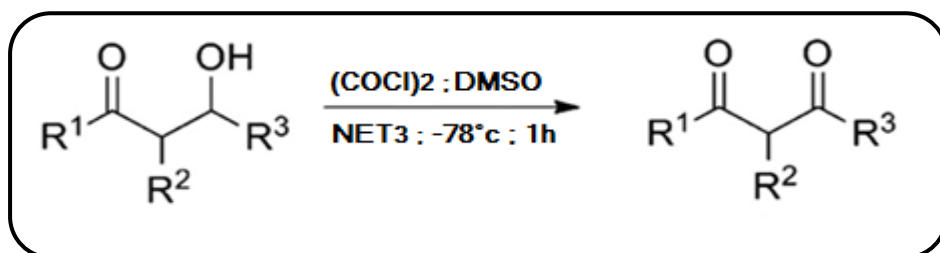
L'oxydation des  $\beta$ -hydroxycétones représente la voie la plus directe pour synthétiser des  $\beta$ -dicétones. A ce jour seulement quatre méthodes ont été rapportées pour ce type de réactions[6]. Ces réactions sont :

- Oxydation de type Swern.
- Oxydation de Dess-Martin (DMP).
- Oxydation par IBX.
- Oxydation en utilisant un catalyseur homogène.

Les différences entre ces différentes méthodes sont reliées aux types d'oxydants utilisés, les conditions opératoires ainsi que les catalyseurs

### I.3.1) Oxydation de type Swern [7]:

Cette réaction consiste à utiliser le chlorure d'oxalyle  $(\text{COCl})_2$  en présence de  $\text{Et}_3\text{N}$  et DMSO (**Schéma 4**) dans des conditions très douces. Smith et Levenberg [7] ont décrit l'oxydation des  $\beta$ -hydroxycétones de type Swern et ont montré que l'utilisation du DMSO comme base permettait d'avoir des rendements élevés. Par ailleurs, le DMSO permet de faciliter l'oxydation sélective de divers alcools fonctionnalisés en composés carbonyles correspondant sans risque de suroxydation c'est à dire sans risque d'avoir la formation d'acide carboxylique.

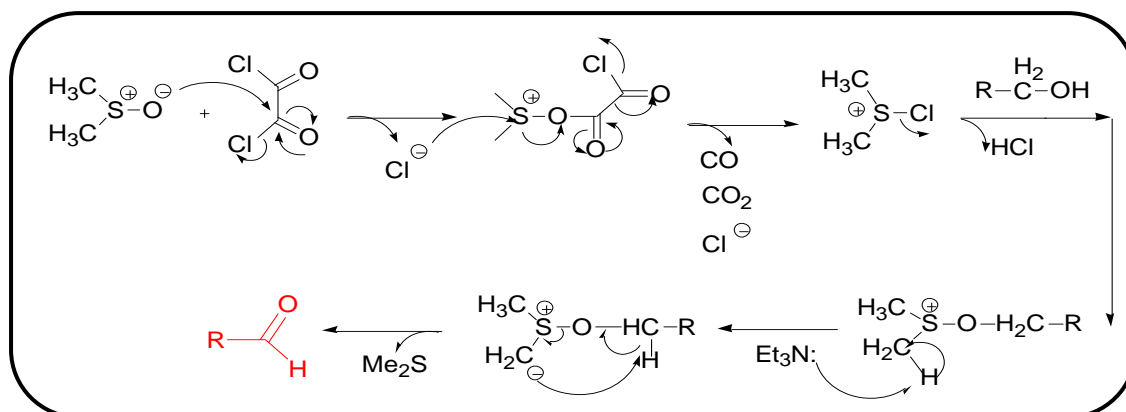


**Schéma 4: oxydation de type Swern.**

#### Mécanisme :

Le mécanisme de cette réaction (**Schéma 5**) stipule l'activation du DMSO par le chlorure d'oxalyle  $(\text{COCl})_2$  pour un cation permettant d'arracher l'hydrogène de la fonction alcool.

Cette oxydation présente deux principaux inconvénients qui sont l'utilisation de l' $\text{Et}_3\text{N}$  comme base qui peut épimériser un centre stéréogène en  $\alpha$ , sur certains substrats, lors de l'étape de déprotonation, ainsi que la température ( $-78^\circ\text{C}$ ) qui est très difficile à atteindre [8].



**Schéma 5: mécanisme de l'oxydation de Swern.**

### I.3.2) Oxydation de Dess-Martin (DMP)[9] :

Le periodinane de Dess-Martin (DMP) est un réactif doux, sélectif, facile à préparer et relativement peu coûteux, il est extrêmement utile et efficace pour la conversion d'alcools

primaires en aldéhydes, et d'alcools secondaires en cétones [10] (Schéma 6). Cette réaction évite certaines difficultés rencontrées lors de l'utilisation d'autres méthodes pour l'oxydation des alcools, telle que des temps de réaction longs, des procédures de traitement difficile, ou la nécessité d'utiliser un grand excès d'agent oxydant.

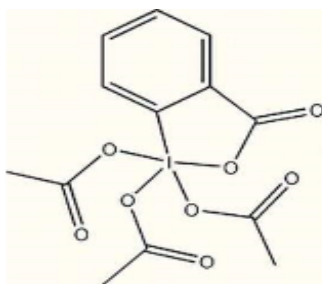


Figure 1: Le periodinane de Dess-Martin.

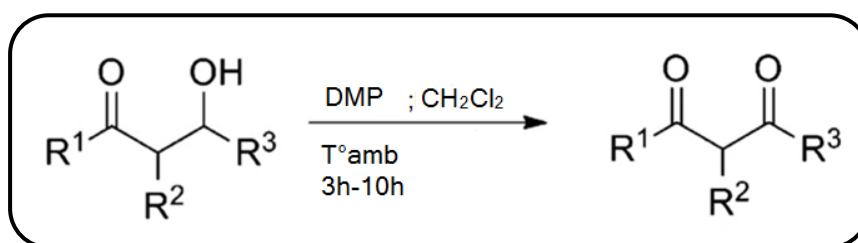


Schéma 6: Oxydation de Dess-Martin.

Le mécanisme de cette réaction (Schéma 7) indique l'activation directe de l'alcool par le DMP

### Mécanisme :

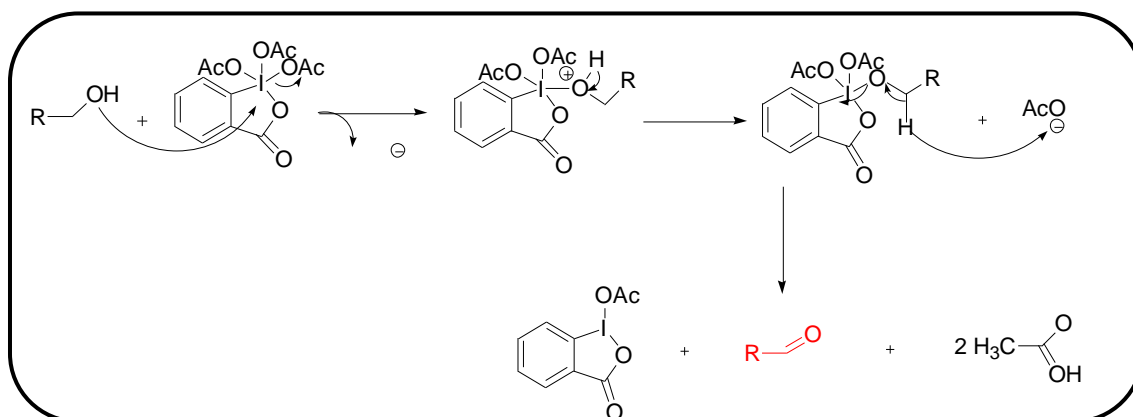


Schéma 7: mécanisme de l'oxydation de Dess-Martin.

### I.3.3) Oxydation par IBX[4] :

L'acide o-iodoxybenzoïque (IBX) est un réactif d'oxydation très intéressant, il permet d'oxyder un diol-1,2 en dicétone ou en céto-alcool, alors que la plupart du temps le DMP rompt la liaison (C-C) des diols [11].



L'oxydation des  $\beta$ -hydroxycétone en  $\beta$ -dicétones par l'IBX (**Schéma 8**) peut se faire dans des conditions douces pendant un temps raisonnable. Cependant, la synthèse de l'IBX reste très difficile et revient très chère.

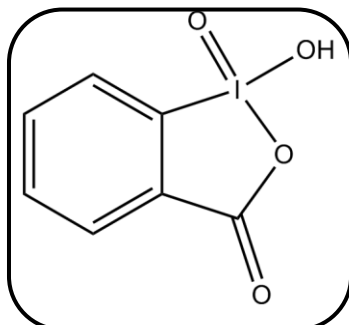


Figure 2: L'acide 2-iodoxybenzoïque.

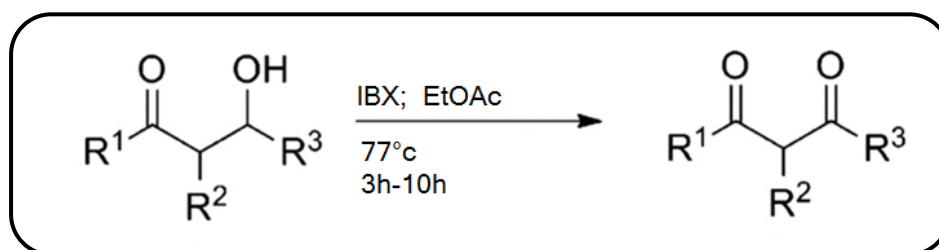


Schéma 8: oxydation par IBX.

### Mécanisme :

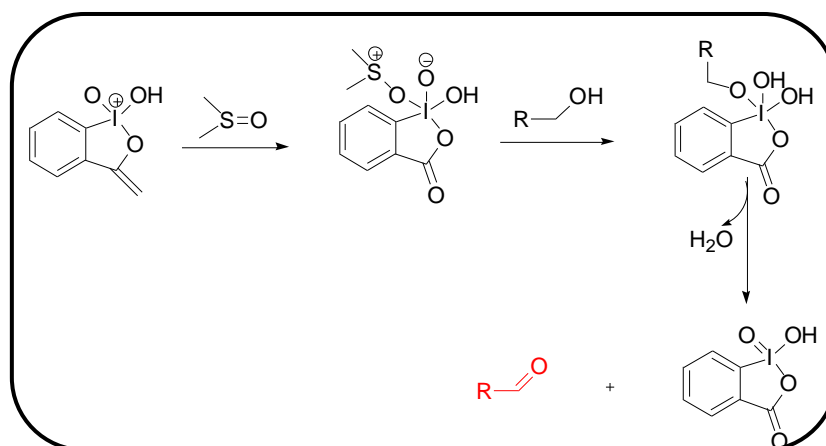
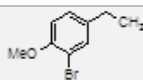
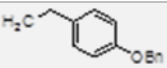


Schéma 9: mécanisme de l'oxydation par IBX

Comme dans le cas de l'oxydation de Swern, le mécanisme (**Schéma 9**) de cette réaction stipule la formation d'un composé entre l'IBX et le DMSO qui permet l'arrachement du H de la fonction alcool.

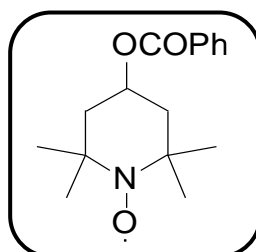
Les résultats obtenus en termes de rendement (%) pour les réactions d'oxydation de type Swern, Dess-Martin et IBX sont regroupés dans le (tableau1).

**Tableau 1: les différents rendements pour les différentes oxydations (Swern, DMP, IBX).**

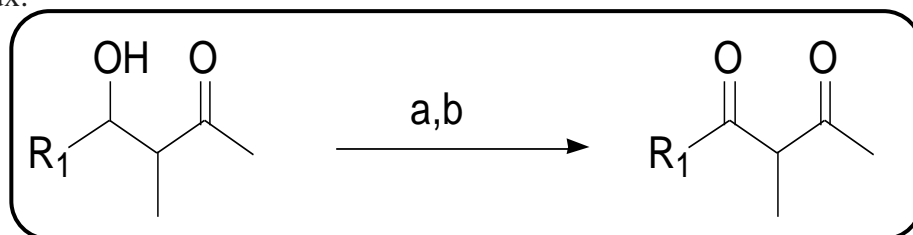
	1	2	3	4	5	6
<b>R1</b>		Ph	Ph	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Ph	Ph
<b>R2</b>	H	H	H	H	H	Cl
<b>R3</b>		Ph	Me	P-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	i-Bu	n-Pr
<b>Rdt(%) Swern</b>	35	52	74	91	63	63
<b>Rdt(%) DMP</b>	40	42	42	75	40	38
<b>Rdt(%) IBX</b>	95	99	98	98	99	96

**I.3.4) Oxydation en présence d'un catalyseur homogène [12]:**

En 1981, Smith et al. ont rapporté que l'oxydation d'un dérivé  $\beta$ -hydroxycarbonyle substitué de manière appropriée, qui serait facilement disponible via la condensation d'aldol, produirait des  $\beta$ -dicétones en présence du **BZOTEMPO** comme catalyseur [12]. (Schéma 10)

**Figure 3: BZOTEMPO.**

**TEMPO** et ses dérivés sont principalement utilisés pour l'oxydation d'alcools primaires et secondaires, ils possèdent d'excellentes propriétés dans les solvants organiques en milieu aqueux.

**Schéma 10: Oxydation en catalyse homogène**

**a:** 3eq 2N NaOCl 15% mol BzOTEMPO, KBr, NaHCO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5°C, 2h.

**b** : 0.6eq Cu(OAc)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, MeOH/H<sub>2</sub>O, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

L'inconvénient de cette méthode et l'utilisation de plusieurs réactifs, ainsi que les conditions qui rendent l'oxydation difficile. Cette dernière ne marche pas avec toutes les molécules β-hydroxycétones.

Les résultats en termes de rendement de l'oxydation en catalyse homogènes sont représentés dans le (tableau2).

**Tableau 2: les rendements de la réaction d'oxydation en catalyse homogène.**

	1	2	3	4	5	6
<b>R1</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
<b>Rdt(%)</b>	60	65	83	86	85	83

## Conclusion :

Les méthodes présentées dans cette bibliographie sont les seules connues pour la transformation des β-hydroxycétones en β-dicétones par oxydation.

Bien que ces méthodes soient efficaces, néanmoins elles présentent plusieurs inconvénients comme le coût élevé de certains réactifs et surtout leur incompatibilité du point de vue environnemental.

Notons aussi que cette réaction n'a jamais été réalisée en présence de catalyseurs hétérogènes.

## II) Réactions d'oxydation en présence de catalyseurs hétérogènes :

### **II.1.Catalyse hétérogène :**

On parle de catalyse hétérogène lorsque le catalyseur est solide et les réactifs sont gazeux ou en solution aqueuse ; ils n'évoluent pas dans la même phase.

La catalyse hétérogène est d'une grande importance dans de nombreux domaines de l'industrie chimique, l'industrie de l'automobile et le secteur de l'énergie sont importants. Cette importance est mise en évidence via les différents prix Nobel 1932[13], et 2007[14]...etc.

### **II.2.Les catalyseurs utilisés :**

Dans ce travail, nous proposons d'utiliser des matériaux à base de Cu et de Co supportés sur le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) comme catalyseurs pour cette réaction. Ainsi, nous présentons dans cette partie un rappel de l'utilisation de ces matériaux dans les réactions d'oxydation.

#### **II.2.1.Le support :**

Le choix du support est une étape importante dans le design et la préparation des catalyseurs supportés. L'optimisation de la surface métallique active sur le support est l'objectif primaire des chercheurs, les supports sont séparés en deux types : les supports inertes et les supports actifs ; des oxydes irréductibles peu actifs et des oxydes réductibles actifs tel que (TiO<sub>2</sub>) [15].

Le dioxyde de titane a été introduit comme matériau support alternatif pour les catalyseurs hétérogènes en raison de son effet de stabilisation élevé dans la structure mésoporeuse du catalyseur. Les catalyseurs à base de métal supporté par  $\text{TiO}_2$  ont suscité un grand intérêt en raison de l'activité élevée des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  pour diverses réactions de réduction et d'oxydation à basses pressions et température[6].

### II.2.2.les nanoparticules[16] :

Les nanoparticules NP sont des structures composées de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, leurs taille est de 1 à 100 nm. A cette échelle, la matière acquiert des propriétés physico-chimiques inattendues et souvent différentes de celle des même matériaux à l'échelle micro- ou macroscopique.

### II.2.3.Les catalyseurs à base de Cu et de Co :

Le cuivre est un élément métallique de symbole Cu avec  $Z=29$  et sa configuration électronique  $4s^2 3d^9$  ; il appartient au groupe (IB) de la classification périodique des éléments. C'est un métal de couleur rougeâtre, brillant, noble et peu oxydable[17]. Il possède une excellente conductivité thermique et électrique et présente une certaine résistance à la corrosion. En solution, le cuivre se retrouve généralement à deux degrés d'oxydation: +I et +II.

Supporté sur différents supports, le Cu a été utilisé comme catalyseurs pour plusieurs réactions d'oxydation. (Le **tableau 3**) regroupe un ensemble de réactions catalysées par le Cu.

**Tableau 3: quelques travaux effectués sur l'oxydation en utilisant un catalyseur à base de Cu.**

Catalyseurs utilisés	Les réactions	Les références
<b>CuO/CeO<sub>2</sub></b>	Oxydation sélective du CO	<b>[18]</b>
<b>Cu/Br</b>	Oxydation des alcools	<b>[19]</b>
<b>Au-Cu/TiO<sub>2</sub></b>	Oxydation des CO	<b>[20]</b>
<b>Cu(I)/TEMPO</b>	Oxydation des alcools	<b>[21]</b>
<b>Cu/Mn</b>	oxydation aérobie sélective d'alcools en combinaison avec le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl-1-oxyle.	<b>[22]</b>

Le cobalt est un élément métallique de symbole Co et de  $Z=27$  et de configuration électronique  $4s^2 3d^7$ .

C'est l'un des trois métaux magnétiques naturels (Fe, Ni) et conserve son magnétisme à une température supérieure à 1100°C. Malgré les nombreuses utilisations du cobalt métallique, ses principales applications se situent dans le secteur de la chimie, qui représente environ la moitié de la demande mondiale totale. Les produits chimiques au cobalt sont utilisés dans les cathodes métalliques des piles rechargeables, ainsi que dans les catalyseurs pétrochimiques, les pigments céramiques et les décolorants pour le verre.

Plusieurs réactions ont été catalysées par le cobalt sous forme d'oxyde ou de métal supporté. Les réactions les plus représentatives de son utilisation sont reportées sur (**le tableau 4**).

**Tableau 4: quelques travaux effectués sur l'oxydation en utilisant un catalyseur à base de Co.**

Catalyseurs utilisés	Les réactions	Les références
CoMoO <sub>4</sub>	Oxydation du cyclohexane	[3]
Co(II)	Oxydation d'alcènes cycliques	[23]
Co/NC	Oxydation des alcools	[24]
Co/NG	Oxydation des alcools	[25]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Oxydation sonochimique de l'alcool vanillylique en vanilline	[26]

### Conclusion :

L'oxydation des β-hydroxycétones est une réaction très importante dans les synthèses organiques. En effet, elle permet d'obtenir les β-dicétones qui sont souvent utilisés comme intermédiaires réactionnels pour la synthèse de molécules plus complexes. Dans ce chapitre, nous avons les différentes méthodes utilisées pour l'oxydation des β-hydroxycétones en β-dicétones. Il en ressort que toutes les méthodes connues sont des méthodes bien que efficaces du point de vue rendement mais non respectueuses des normes de sécurité environnementales. Par ailleurs, cette étude bibliographique montre que cette réaction n'a jamais été réalisée en présence de catalyseurs hétérogènes.

D'un autre côté, nous avons rappelé dans ce chapitre l'importance des catalyseurs à base de Cu et de Co dans les réactions d'oxydation

Dans le cadre de notre travail nous nous proposons d'étudier la réaction d'oxydation des β-hydroxycétones en β-dicétones en présence de catalyseurs hétérogènes à base de Cu et de Co.

# ETUDE EXPÉRIMENTALE

## Introduction :

Ce chapitre regroupe les méthodes utilisées pour les synthèses des différentes molécules de départ, les réactions d'oxydation, les modes opératoires pour les préparations des catalyseurs ainsi que les techniques de caractérisation. Il est divisé en trois parties

- i. Préparations des catalyseurs
- ii. Méthodes de caractérisations des catalyseurs et d'analyses des différents produits de réactions
- iii. Les modes opératoires pour les différentes réactions chimiques

## I) Préparation des catalyseurs

### **I.1) Catalyseurs 10%Cu/TiO<sub>2</sub>, 10%Co/TiO<sub>2</sub> :**

Ces catalyseurs ont été synthétisés par la méthode d'imprégnation classique.

#### **I.1.1) Pour 1g de catalyseur 10%Cu/TiO<sub>2</sub> :**

Nous avons mélangé  $m=0.38\text{g}$  de précurseur métallique de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  avec  $m=0.91\text{g}$  de support  $\text{TiO}_2$  commerciale dans  $V=10\text{ml}$  d'eau distillée, ce mélange a été laissé sous agitation pendant 24h à  $20^\circ\text{C}$ . Puis sécher à  $100^\circ\text{C}$ .

#### **I.1.2) Pour 1g de catalyseur 10%Co/TiO<sub>2</sub> :**

Le catalyseur a été préparé en mélangeant  $m=0.49\text{g}$  de précurseur métallique de cobalt  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec  $m=0.9\text{g}$  de support  $\text{TiO}_2$  commerciale dans  $V=10\text{ml}$  d'eau distillée, puis en laissant le mélange sous agitation pendant 24h à  $20^\circ\text{C}$ . Le séchage se fait dans l'étuve à  $100^\circ\text{C}$ .

### **I.2) Traitement thermique des catalyseurs :**

Le traitement thermique des catalyseurs est un traitement à haute température qui fait chauffer, déshydrater, décomposer ainsi que transformer chimiquement les matériaux (catalyseurs) solides, il aide aussi à libérer les pores des catalyseurs ce qui augmente leur surfaces spécifiques.

**Tableau 5 : les conditions de calcination et de réduction.**

Catalyseur	Traitement	Débit de gaz	Monté et durée
<b>10%Cu/TiO<sub>2</sub></b>	Calcination	N <sub>2</sub> : 48ml/min O <sub>2</sub> : 12ml/min	<b>2°/min pendant 3h à 400°c</b>
	Réduction	H <sub>2</sub> : 60ml/min	

<b>10%Co/TiO<sub>2</sub></b>	Calcination	N <sub>2</sub> : 48ml/min O <sub>2</sub> : 12ml/min	<b>2°c/min pendant 3h à 400°c</b>
	Réduction	H <sub>2</sub> : 60ml/min	

## II) Méthodes de caractérisations des catalyseurs et d'analyses des différents produits de réactions :

### II.1) Caractérisation des catalyseurs :

#### II.1.1) Diffraction des rayons X (DRX)[27] :

La DRX est une méthode qui permet de fournir des analyses structurales sur le catalyseur : la taille de ces particules, l'orientation dans le plan ainsi que les différentes phases cristallines présentes.

#### Principe :

L'échantillon en poudre déposé dans le porte échantillon et placé à l'intérieur de l'appareille reçoit un faisceau monochromatique de rayon X émis par une source fixe. Quand le faisceau rencontre les plans réticulaires il est diffracté selon des angles bien spécifiques ( $2\theta$ ).

La distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  se calcule par la loi de **Bragg** :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin \theta}$$

- ✚  $\theta$  : l'angle de diffraction (angle de Bragg).
- ✚  $\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau.
- ✚  $n$  : l'ordre de diffraction.

La taille des particules métalliques **D** se calcule par la loi de **Debye-Scherrer** :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

- ✚ **K** : une constante (=0.9).
- ✚  $\beta$  : la largeur des pics.



### Appareillage :

L'analyse a été effectuée à la faculté des sciences de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen à l'aide d'un appareil **DRX Rigaku MiniFlex 600** sous les conditions suivantes :

**Tableau 6: les conditions de l'analyse DRX.**

<b>2θ (°)</b>	(20°-80°)
<b>Pas (°)</b>	0.02°
<b>Vitesse</b>	3°/min



**Figure 4: l'appareil DRX MINIFLEX 600.**

### **II.1.2) Mesure des surfaces spécifiques (BET)[28] :**


La BET est une technique qui permet l'obtention des propriétés texturales de l'échantillon, telle que : la surface spécifique, la taille et le diamètre des pores ainsi que le volume des pores.

#### Principe :

Cette méthode est basée sur l'adsorption-désorption de multiples couches de molécules d'azote à 77K, la quantité de ces derniers augmente avec la pression. La mesure se fait alors point par point ce qui permet de tracer l'isotherme et d'en déduire la quantité de gaz adsorbé.

On peut calculer la surface spécifique (BET) de l'échantillon à l'aide de la relation suivante :

$$S_{BET} (m^2/g) = \frac{N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20}}{m \cdot VM}$$

 **VM** : volume occupé par une mole de vapeur ( $cm^3/mol$ ).

- ✚ **N** : nombre d'Avogadro.
- ✚ **m** : la masse du solide.
- ✚ **A** : aire occupée par une molécule d'adsorbat pour ( $N_2 A=16.2A^{\circ 2}$ ).

### Appareillage :

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil (**Quantachrome NOVA 1000 e**) au sein de notre laboratoire (**LCSCO**).



**Figure 5 : l'appareil Quantachrom Nova1000.**

### **II.1.3) Spectroscopie d'adsorption atomique (SAA) [29]:**

La SAA est une méthode qui permet de déterminer les teneurs des éléments métalliques dans l'échantillon, elle conduit aussi bien à des résultats quantitatifs qu'à des données qualitatives. On l'utilise pour déterminer le taux réel en métal dans le catalyseur.

#### Principe :

La flamme permet d'atomiser l'élément à doser qui par la suite absorbent des photons d'une certaine longueur d'onde produite par une source spécifique à chaque élément (lampe à cathode creuse). On pourra donc connaître la concentration ( $\text{mg/L}^3$ ) de l'élément à doser sachant que le nombre de photons est proportionnel au nombre d'atomes de ce dernier, dans la solution à analyser.

**Loi de Beer Lambert :**

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = K.L.C$$

- ✚ **I<sub>0</sub>** : intensité de la radiation incidente.
- ✚ **I** : intensité de la radiation après la traversé de la source thermique.
- ✚ **L** : longueur du chemin optique.

✚ **C** : concentration de l'élément

### L'appareillage :

L'analyse a été effectuée à l'aide d'un appareil d'absorption **atomique (Perkin Elmer instrument Analyst 300 Atomic Absorption Spectrometer)** au niveau de notre laboratoire (LCSCO).



**Figure 6: l'appareil Perkin Elmer instrument Analyst 300.**

### **II.1.4) Analyse Thermogravimétrique (ATG)[30] :**

#### Principe :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui permet la détermination des variations de masse de l'échantillon en fonction du temps, pour une vitesse constante d'augmentation de la température. Chaque perte de masse, renseigne sur une réaction chimique qui a eu lieu au sein de l'échantillon.

#### Appareillage :

L'analyse a été effectuée à l'aide de l'appareil (**LINSEIS.STA.PT 1600**) à la faculté de science de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.



**Figure 7 : l'appareil (LINSEIS.STA.PT 1600).**

## II.2) Caractérisation des molécules organiques :

### II.2.1) chromatographie sur colonne et couche mince[31] :

#### Principe :

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur la différence d'affinité des substances à l'égard de deux phases l'une stationnaire (plaque de Silice pour la CCM et Gel de Silice pour la chromatographie sur colonne), et l'autre mobile (solvant ou mélange de solvant appelé éluant). Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique de la substance appelé (**Rf**) rapport frontale.

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

Une même substance migre à la même hauteur (**même Rf**) dans les conditions opératoires identiques.

#### Appareillage :

✚ La CCM a été effectué sur les plaques de Silice (**Mercke 60 F254**), et les produits sont révélés sous une lampe UV de 250nm ou par Iode.

✚ La Chromatographie sur colonne a été effectué sur une colonne en verre, le Gel de **Silice 70\_230 mesh**, et l'éluant (acétate d'éthyle /hexane, 1 :1).

### II.2.2) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)[32] :

La spectroscopie infrarouge est une technique qui permet l'identification des groupements moléculaires ainsi que l'obtention de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions.

#### Principe :

Les atomes et les groupements fonctionnels sont animés de mouvement vibratoire et exposés à un rayonnement électromagnétique IR, une partie de cette énergie est absorbé par les liaisons moléculaires qui vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations, élongations ou déformations).

#### Appareillage :

Les mesures ont été effectuées sur un appareil **Agilent Technologies Cary 600** en utilisant la méthode ATR (**Attenuated Total Reflectance**), au niveau de notre laboratoire (LCSCO) dans le domaine du moyen infrarouge correspondant à des nombres d'ondes ( $\nu = 1/\lambda$ ) compris entre (**400-4000 $cm^{-1}$** ).



Figure 8: l'appareil FTIR Agilent Technologies Cary 600.

### III) Les modes opératoires pour les différentes réactions chimiques :

#### III.1.Synthèse des $\beta$ -hydroxycétone par la réaction d'aldolisation :

Avant de réaliser les réactions d'oxydation des composés  $\beta$ -hydroxycétone en  $\beta$ -dicétones, différentes molécules  $\beta$ -hydroxycétone ont été préparées par des réactions d'aldolisations à partir de cétones et d'aldéhydes (Schéma II-1). Pour cela deux méthodes ont été utilisées, la synthèse one pot et la synthèse en deux étapes.

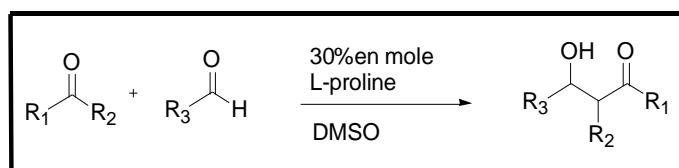


Schéma 11 : synthèse des  $\beta$ -hydroxycétone.

##### III.1.1.Synthèse one pot[33] :

0.3g d'aldéhyde, 3eq en mole de cétone dans 14 ml de DMSO avec 30% en mole du catalyseur L-proline ont été introduit dans un ballon muni d'un barreau magnétique. Ce mélange est laissé sous agitation à 20°C pendant 24h (l'avancement de la réaction est suivi par CCM). A la fin de la réaction le mélange a été traité avec 30ml d'une solution aqueuse saturée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , puis verser dans une ampoule à décanter où le mélange est extrait 3 fois par 40ml d'acétate d'éthyle. Les phases organiques ont été recueillies, lavée avec de l'eau distillée puis avec une solution saturée en  $\text{NaCl}$ , ensuite séchées sur du sulfate de magnésium et filtrées puis évaporées sous pression réduite, pour donner après purification par chromatographie sur colonne le produit pur.

##### III.1.2.Synthèse en deux étapes[34] :

Une solution de cétone dans le DMSO en présence du catalyseur L-proline a été introduite dans un ballon muni d'un barreau magnétique, le mélange a été laissé sous agitation à 20°C pendant 30min, puis l'aldéhyde a été ajouté. Le tout a été mis sous agitation pendant 5h30min (l'avancement de la réaction a été suivi par CCM jusqu'à

disparition du réactif de départ). Enfin de la réaction le mélange a été traité avec 40ml d'une solution aqueuse saturée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Les étapes de séparation et de purification des produits sont identiques à ceux utilisés dans le cas de la synthèse en one pot.

### III.2.Synthèse du réactif de Jones :

Le réactif est une solution d'acide chromique et d'acide sulfurique dans l'eau. Dans un ballon muni d'un barreau magnétique, nous avons introduit 50ml d'eau distillée,  $m=13.36\text{g}$  de  $\text{CrO}_3$ , à  $0^\circ\text{c}$  à l'aide d'un bain de glace, puis 11.5ml d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  gouttes à gouttes.

### III.3.Synthèse des $\beta$ -dicétones par oxydation des $\beta$ -hydroxycétones :

L'activité des catalyseurs a été testée dans la réaction d'oxydation de différentes molécules organiques ( $\beta$ -hydroxycétones) par  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le réactif de Jones.

- **L'oxydation en présence d' $\text{H}_2\text{O}_2$  :**

Dans un ballon tricole muni d'un réfrigérant et d'un barreau magnétique, on introduit  $m=0.1\text{g}$  de la  $\beta$ -hydroxycétone ( $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClNO}_4$ ), un volume  $v$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et une masse  $m$  du catalyseur. Le tout est dissous dans un solvant et porté à une température qui  $T$  varie entre ( $35^\circ\text{c}$  et  $70^\circ\text{c}$ ). (L'avancement de la réaction est suivi par CCM).

Les influences de la masse du catalyseur, du volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de la température ainsi que la nature du solvant ont été examinées



Figure 9: montage de l'oxydation par  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

- **L'oxydation en présence du réactif de Jones :**

**Sans catalyseur :**

Dans un ballon,  $n=3.72\text{mmol}$  de la  $\beta$ -hydroxycétone ( $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ ) ont été mélangées à 10ml d'acétone à une température de  $0^\circ\text{C}$  (Cette température a été stabilisée à l'aide d'un bain de glace). Par la suite, une solution contenant 2ml du réactif de Jones et 18ml d'acétone a été ajoutée gouttes à gouttes pendant 20min.

En fin de réaction le mélange a été traité par du propan-2-ol, ensuite extrait 2fois par 30ml d'éther diéthylique puis les phases organiques ont été recueillies, lavées avec de l'eau distillée. Au mélange ainsi obtenu est ajoutée une solution saturée de  $\text{NaHCO}_3$ , ensuite séchée sur du  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et évaporée sous pression réduite.

**Avec catalyseur :**

Les mêmes étapes ont été suivies en ajoutant  $m=0.1\text{g}$  de catalyseur (10%Cu/ $\text{TiO}_2$  ou 10%Co/ $\text{TiO}_2$ ), avec la  $\beta$ -hydroxycétone dans l'acétone.

# RÉSULTATS ET DISCUSSIONS



Ce chapitre regroupe les différents résultats de caractérisation des catalyseurs ainsi que ceux liés aux synthèses des composés  $\beta$ -hydroxycétone et aux réactions d'oxydations des molécules ( $C_{15}H_{12}ClNO_4$ ) et ( $C_{12}H_{16}O_3$ ).

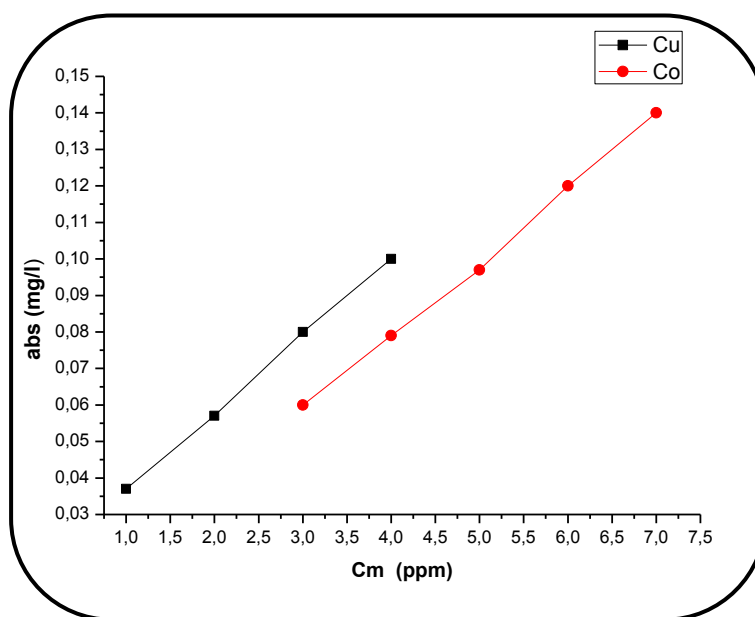
## I) Caractérisations des catalyseurs :

### I.1) spectroscopie d'absorption atomique :

Les catalyseurs **10%Cu/TiO<sub>2</sub>** et **10%Co/TiO<sub>2</sub>** ont été analysés par spectroscopie d'absorption atomique afin d'estimer les pourcentages réels de Cuivre et du Cobalt déposé sur TiO<sub>2</sub>.

En effet, au cours des préparations des catalyseurs, il est possible qu'une seule partie de la phase métallique ne se dépose sur le support ce qui menerait à des teneurs réelles inférieures aux teneurs théoriques.

Afin d'estimer ces teneurs, il est procédé en premier lieu à un étalonnage de l'appareil dans la gamme de mesure. Les résultats de cet étalonnage sont représentés sur la (**figure10**)



**Figure 10: courbe d'étalonnage du Cu et du Co.**

Par ailleurs, les résultats d'analyses SAA sont regroupés sur le (**tableau 7**). Nous remarquons que la teneur du cobalt estimée par SAA est de 8% ce qui est légèrement inférieure à la quantité théorique. Ceci confirme que presque toute la phase active a été déposée sur le support.

Dans le cas du **cuivre** nous remarquons que la quantité de métal mesurée par SAA est légèrement grande par rapport à la teneur théorique. Cette surestimation pourrait être liée à plusieurs raisons dont la plus probable serait en rapport avec la qualité de la lampe utilisée.

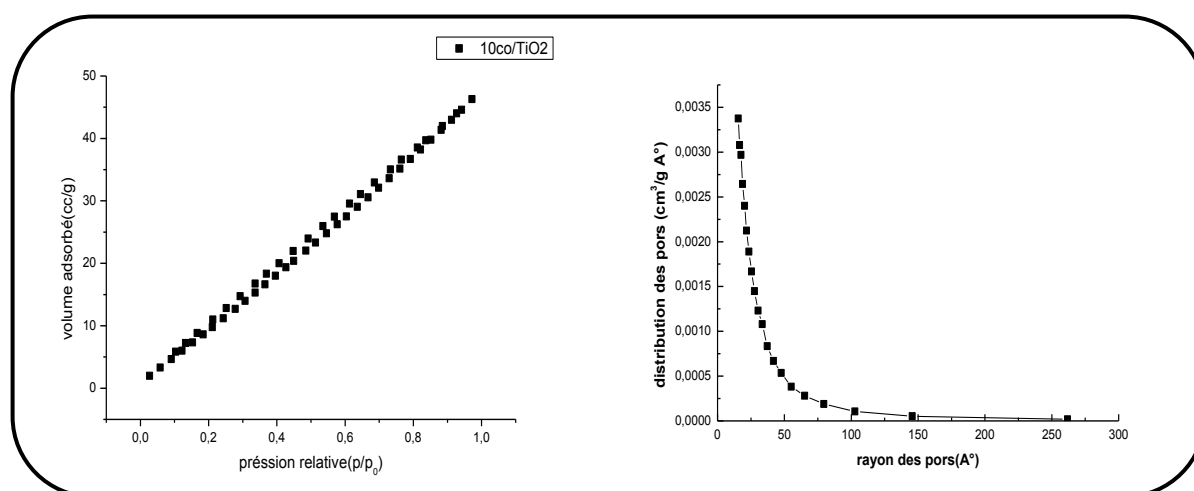
**Tableau 7: taux de dépôt de la phase métallique au cours de la synthèse.**

catalyseurs	Teneur théorique en métal (%)	Concentration mesurée (ppm)	Taux de dépôt (%)
10%Cu/TiO <sub>2</sub>	10	12	120
10%Co/TiO <sub>2</sub>	10	8	80

## I.2) Mesure de surface spécifique et volume poreux (BET) :

Afin d'estimer les surfaces accessibles des catalyseurs ainsi que la nature des pores, nous avons procédé à la caractérisation par mesure des surfaces BET.

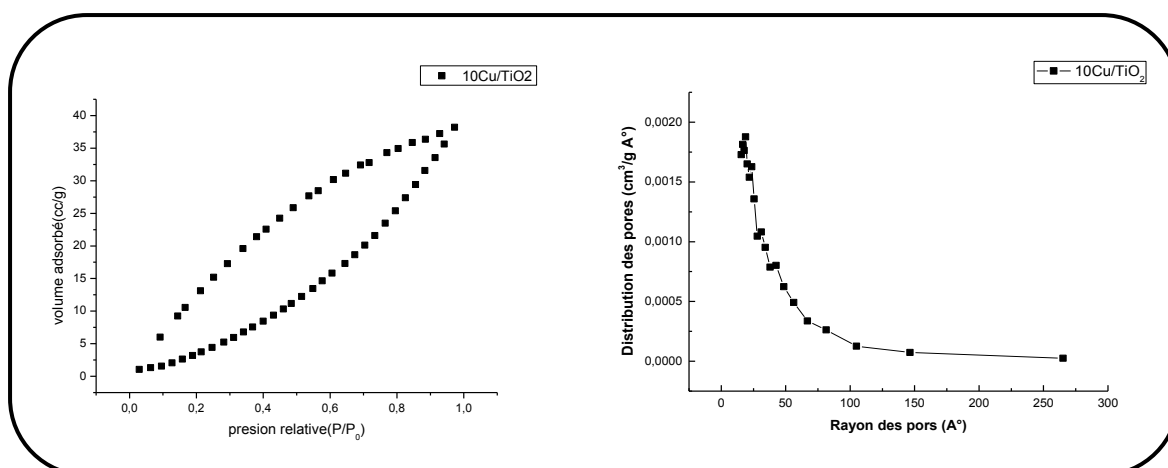
Les figures 11 et 12 représentent les isothermes d'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> ainsi que la distribution des tailles de pores BJH des catalyseurs 10%Cu/TiO<sub>2</sub> et 10%Co/TiO<sub>2</sub> calciné puis réduit à 300°C.



**Figure 11: isotherme d'adsorption/désorption et distribution de la taille des pores du catalyseur 10%Co/TiO<sub>2</sub>.**

Selon le classement de l'IUPAC [35], la courbe du catalyseur 10%Co/TiO<sub>2</sub> est une isotherme de type IV ce qui indique que ce sont des matériaux mésoporeux avec une boucle d'hystérésis de type H<sub>3</sub>.

De même pour le catalyseur 10%Co/TiO<sub>2</sub>, la courbe montre une isotherme de type IV caractéristique des matériaux mésoporeux avec une boucle d'hystérésis qui s'apparente à un type H<sub>3</sub>.



**Figure 12: isotherme d'adsorption désorption et distribution de la taille des pores du catalyseur 10% Cu/TiO<sub>2</sub>.**

Le (tableau 8) regroupe les résultats BET et BJH des catalyseurs. D'après la littérature [36] le TiO<sub>2</sub> P<sub>25</sub> possède une surface spécifique de  $s=56 \text{ m}^2/\text{g}$ . nos résultats montrent que la surface spécifique à diminuer pour le catalyseur 10%Cu/TiO<sub>2</sub>, ce qui peut être expliqué par la pénétration du métal dans les pores de l'oxyde de titane et qui a bloqué les pores du support.

Contrairement au cas du 10%Co/TiO<sub>2</sub> les résultats montrent que la surface a augmenté ce qui peut être dû au dépôt du métal qui n'était pas dans les pores, ce qui mènent à une amélioration de la surface du catalyseur.

**Tableau 8: surface spécifique, volume des pores et diamètre des pores des différents catalyseurs**

catalyseurs	Temps de dégazage	$S_{BET} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$V_p (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$d_p (\text{Å}^\circ)$
10%Co/TiO <sub>2</sub>	Une nuit	66	0,07	15,4
10%Cu/TiO <sub>2</sub>	Une nuit	36	0,07	18,9

### I.3) Diffraction des rayons X (DRX) :

La (figure 13) regroupe les spectres de diffraction des rayons X pour les catalyseurs 10%Cu/TiO<sub>2</sub> et 10%Co/TiO<sub>2</sub> qui sont comparés à celui de TiO<sub>2</sub>.

Pour le TiO<sub>2</sub>, nous remarquons la présence des pics à  $2\theta=25,8 ; 38,4 ; 54,5 ; 55,77 ; 63,3 ; 69,24$  qui correspondent aux plans (101), (004), (200), (105), (211), (213) et (116) respectivement [37] [38]. Il est à noter que le TiO<sub>2</sub> seul et le Co/TiO<sub>2</sub> est en phase anatase plutôt que rutile ou brookite [39].

Le spectre DRX du catalyseur 10%Co/TiO<sub>2</sub> est comparable à celui de TiO<sub>2</sub> et les pics liés à la présence du cobalt ne sont pas détectables.

Dans le cas du catalyseur 10%Cu/TiO<sub>2</sub> le diffractogramme indique non seulement un changement de l'intensité maximale, comparée à TiO<sub>2</sub>, mais aussi l'absence de certains pics de

TiO<sub>2</sub> observés à l'origine [40] et l'apparition de nouveaux pics indiquant la présence de phases oxydes de Cu[41].

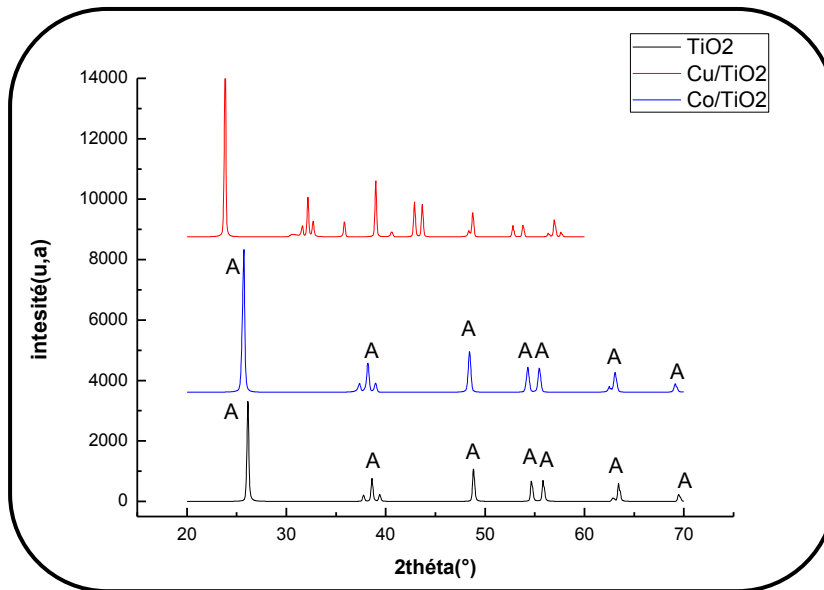


Figure 13: Spectres DRX de TiO<sub>2</sub>, 10%Cu/TiO<sub>2</sub> et 10%Co/TiO<sub>2</sub>.

#### I.4) Analyse thermogravimétrique (ATG) :

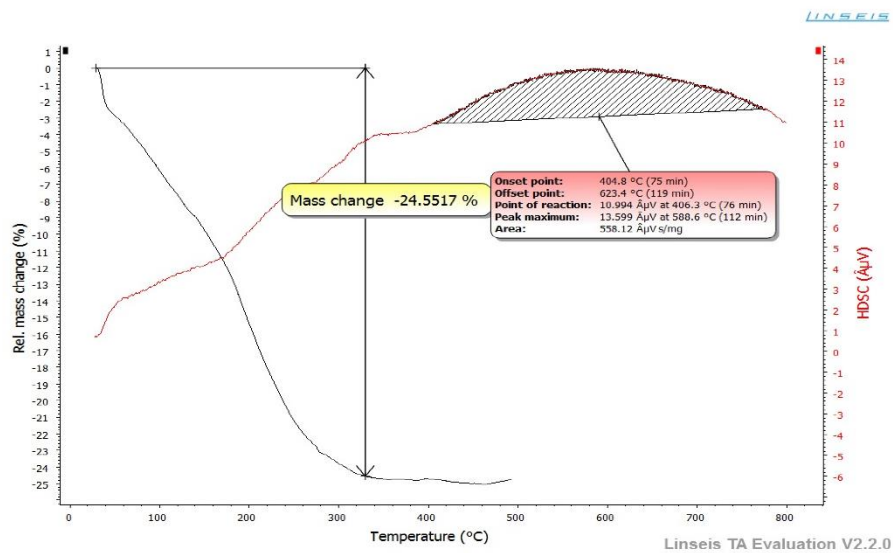


Figure 14: analyse thermogravimétrique du TiO<sub>2</sub>.

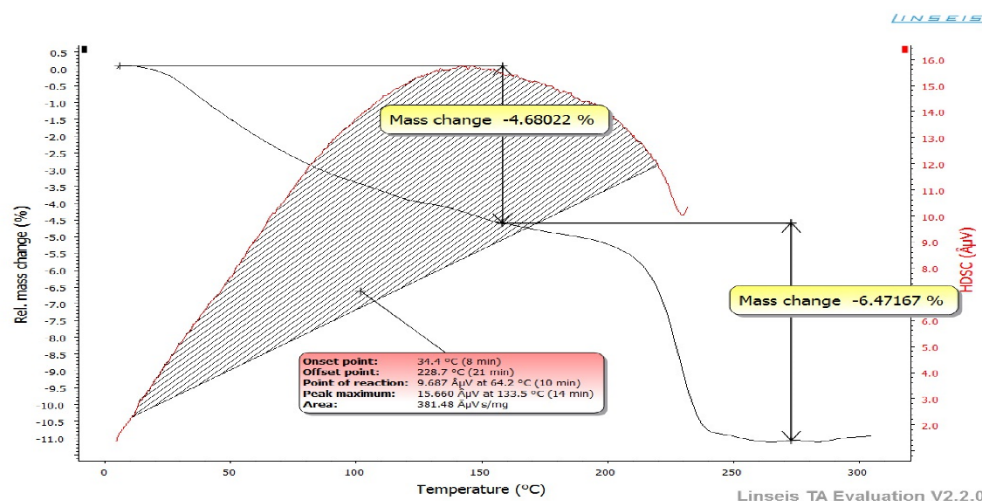


Figure 15: analyse thermogravimétrique du 10%Cu/TiO<sub>2</sub>.

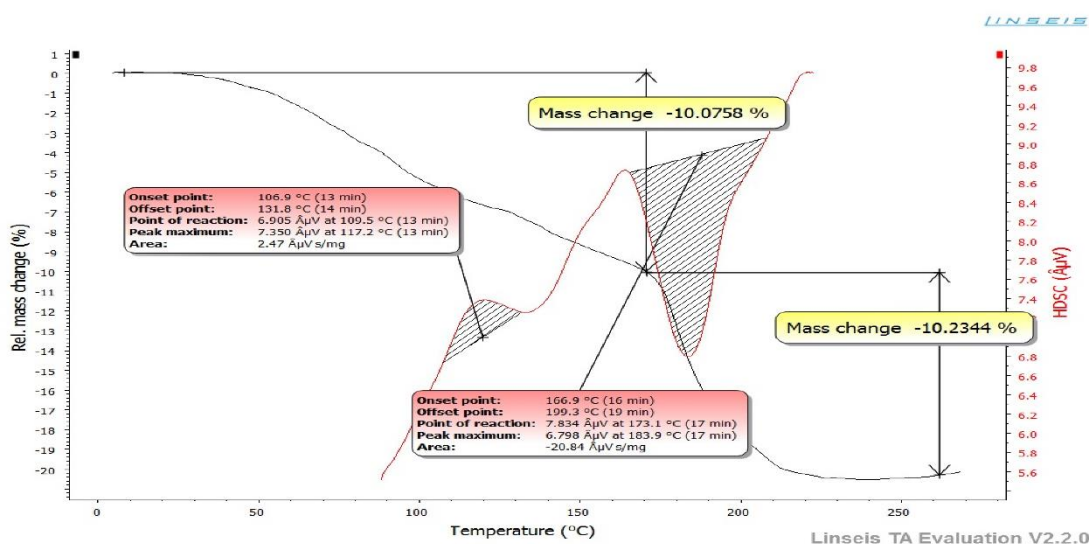


Figure 16: analyse thermogravimétrique du 10%Co/TiO<sub>2</sub>.

L'analyse thermogravimétrique de TiO<sub>2</sub> (Figure 14) montre une perte de masse d'environ 25% à une température de 300°C. Ceci est probablement lié au départ de certaines impuretés. Pour les catalyseurs 10%Cu/TiO<sub>2</sub> (Figure 15) et 10%Co/TiO<sub>2</sub> (Figure 16), nous constatons deux paliers de perte de masse le premier situé à environ 120 °C qui serait lié à la perte de l'eau présente sur les matériaux et le second à environ 250 °C dans le cas du Cu et 200°C dans le cas du Co. Cette perte de masse est attribuée au départ ligands des sels métalliques utilisés pour les préparations des catalyseurs.

## II) Synthèse des composés β-hydroxycétone

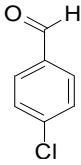
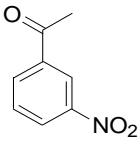
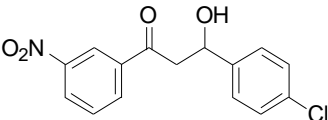
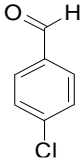

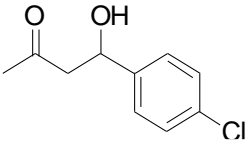
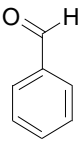

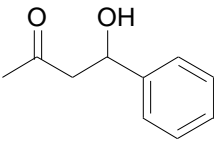
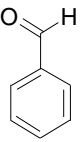
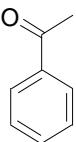
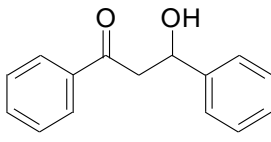
Avant de procéder à la réaction d'oxydation des composés β-hydroxycétone en β-dicétone, nous avons préparé une série de molécules β-hydroxycétone par réaction d'aldolisation de cétones et d'aldéhyde en présence de la L-proline comme catalyseur. Pour cela, nous avons utilisé deux méthodes de synthèse. La première appelée one pot qui consiste à mélanger tous les réactifs en même temps et la deuxième consiste à faire la synthèse en deux étapes où l'aldéhyde n'est ajouté qu'en fin de réaction.

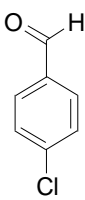
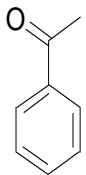
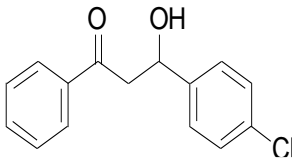
Les molécules synthétisées ont été caractérisées par CCM et FTIR.

Ainsi, cinq molécules ont été synthétisées par la méthode one pot avec des rendements allant de **30% à 50%** (**Tableau 9**). Cependant, nous avons préparé 9 molécules par la deuxième méthode avec des rendements allant de **38% à 67%** (**Tableau 10**).

La comparaison entre les deux méthodes indique que la synthèse en deux étapes permet d'avoir des rendements un peu plus élevés que ceux obtenus avec la méthode one-pot.

**Tableau 9: les molécules synthétisées par la méthode one-pot.**

Entrée	Aldéhyde	Cétone	L-proline	Produit	Propriétés du produit	Rdt
1		 m=1.05g	m=0.074g		<b>C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>4</sub></b> M=305.71 g/mol	43%
2		 V=0.47ml	m=0.074g		<b>C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ClO<sub>2</sub></b> M=198.65 g/mol	30%
3		 V=0.60ml	m=0.097g		<b>C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub></b> M=164.08 g/mol	45%
4		 V=0.32ml	m=0.097g		<b>C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub></b> M=226.27 g/mol	50%

<b>5</b>		 <b>V=0.24ml</b>	<b>m=0.074g</b>		<b>C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>2</sub></b> M=260.72 g/mol	<b>49%</b>
----------	---	--	-----------------	--	---	------------

### Molécules synthétisées en one-pot :

1) Formule brute : C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>4</sub>

Masse molaire : M=305.71 g/mol

Rdt : 43%

Aspect : solide blanc

Rf : (éluant : hexane/AcOEt : 50/50) : 0.48

IR  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 2987 (O-H), 1694 (C=O), 1254 (C-N), 747 (C-Cl), [1434-1533] (C=C) (Annexe1).

2) Formule brute : C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>2</sub>

Masse molaire : M=198.65g/mol

Rdt : 30%

Aspect : liquide marron.

Rf : (éluant : hexane/AcOEt : 50/50) : 0.53

IR  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 2987 (O-H), 1692 (C=O), 749 (C-Cl), 1435 (C=C) (Annexe2).

3) Formule brute : C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>

Masse molaire : M= 164.08g/mol

Rdt : 45%

Aspect : liquide orange

Rf : (éluant : hexane/AcOEt : 50/50) : 0.6

IR  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 2984 (O-H), 1735 (C=O), 1418 (C=C) (Annexe3).

4) Formule brute : C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>

Masse molaire : M=226.27g/mol

Rdt : 50%

Aspect : liquide jaune orange.

**Rf** : (éluant : hexane/AcOEt : 50/50) : 0.5

**IR**  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$  : 2993 (O-H), 1682 (C=O), [1435-1598] (C=C) (**Annexe4**).

**5) Formule brute** :  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$

**Masse molaire** :  $M=260.72\text{g/mol}$

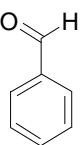
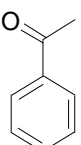
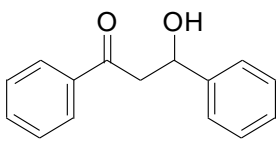
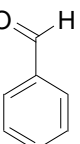
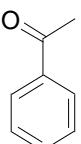
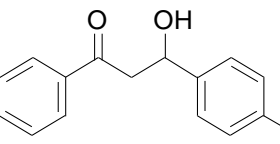
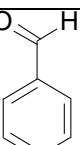
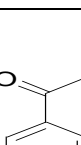
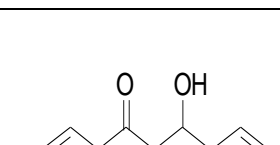
**Rdt** : 49%

**Aspect** : liquide marron.

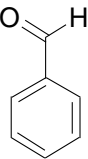
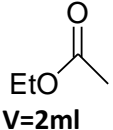
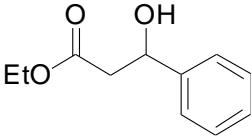
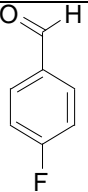

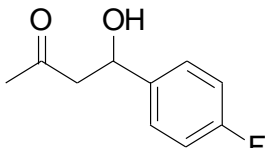
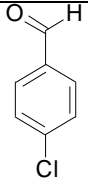

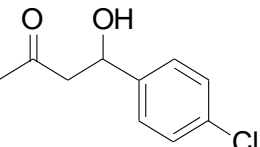
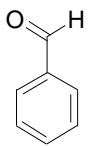

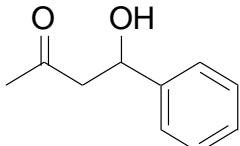
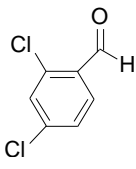

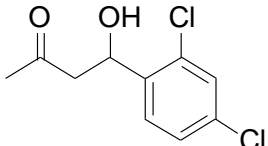
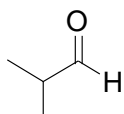

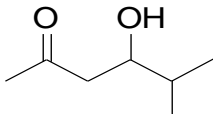
**Rf** : (éluant : hexane/AcOEt : 50/50) : 0.6

**IR**  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$  : 2983 (O-H), 1684 (C=O), 752 (C-Cl) 1490 (C=C) (**Annexe5**).

**Tableau 10: les molécules synthétisées en deux étapes.**

Entrée	Aldéhyde	Cétone	L-proline	Produit	Propriétés du produit	Rdt
1	 $m=0.3\text{g}$	 $V=1.7\text{ml}$	$m=0.1\text{g}$		$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ $M=226.27$ g/mol	38%
2	 $m=0.8\text{g}$	 $V=3.76\text{ml}$	$m=0.3\text{g}$		$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{FO}_2$ $M=244.26$ g/mol	62%
3	 $m=0.5\text{g}$	 $V=2.8\text{ml}$	$m=0.22\text{g}$		$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClO}_2$ $M=288.27$ g/mol	60%



4	 $m=0.5g$	 $V=2ml$	$m=0.19g$		$C_{12}H_{16}O_3$ $M=208.11$ g/mol	55%
5	 $m=0.5g$	 $V=8.175ml$	$m=0.19g$		$C_{10}H_{11}FO_2$ $M=182.07$ g/mol	53%
6	 $m=0.57g$	 $V=8.175ml$	$m=0.19g$		$C_{10}H_{11}ClO_2$ $M=198.05$ g/mol	67%
7	 $m=0.43g$	 $V=8.175ml$	$m=0.19g$		$C_{10}H_{12}O_2$ $M=164.2$ g/mol	43%
8	 $m=0.71g$	 $V=8.175ml$	$m=0.19g$		$C_{10}H_{10}Cl_2O_2$ $M=233.09$ g/mol	50%
9	 $m=0.3g$	 $V=8.175ml$	$m=0.19g$		$C_7H_{14}O_2$ $M=130.18$ g/mol	62%

### Molécules synthétisées en deux étapes :

1) **Formule brute** :  $C_{15}H_{14}O_2$

**Masse molaire** :  $M=226.27\text{g/mol}$

**Rdt** : 38%

**Aspect** : liquide jaune orange.

**Rf** : (éluant : hexane/AcOEt : 50/50) : 0.51

**IR  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$**  : 2993 (O-H), 1682 (C=O), [1435-1598] (C=C) (**Annexe6**).

2) **Formule brute** :  $C_{15}H_{13}FO_2$

**Masse molaire** :  $M=244.26\text{g/mol}$

**Rdt** : 62%

**Aspect** : liquide marron.

**Rf** : (éluant : hexane/AcOEt : 50/50) : 0.7

**IR  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$**  : 2993 (O-H), 1265 (C-F), 1682 (C=O), [1434-1598] (C=C) (**Annexe7**).

3) **Formule brute** :  $C_{17}H_{17}ClO_2$

**Masse molaire** :  $M=288.27\text{g/mol}$

**Rdt** : 60%

**Aspect** : liquide orange.

**Rf** : (éluant : hexane/AcOEt : 50/50) : 0.45

**IR  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$**  : 2969 (O-H), 751 (C-Cl), 1680 (C=O), [1411-1607] (C=C) (**Annexe8**).

4) **Formule brute** :  $C_{12}H_{16}O_3$

**Masse molaire** :  $M=208.11\text{g/mol}$

**Rdt** : 55%

**Aspect** : liquide orange.

**Rf** : (éluant : hexane/AcOEt : 50/50) : 0.56

**IR  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$**  : 2996 (O-H), 1697 (C=O), [1436-1697] (C=C) (**Annexe9**).

5) **Formule brute** :  $C_{10}H_{11}FO_2$

**Masse molaire** :  $M=182.07\text{g/mol}$

**Rdt** : 53%

**Aspect** : liquide orange foncé.

**Rf** : (éluant : hexane/AcOEt : 50/50) : 0.6

6) **Formule brute** :  $C_{10}H_{11}ClO_2$

**Masse molaire** :  $M=198.05\text{g/mol}$

**Rdt** : 60%

**Aspect** : liquide marron.

**Rf** : (éluant : hexane/AcOEt : 50/50) : 0.53

**IR  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$**  : 2993 (O-H), 1733 (C=O), 1490 (C=C) (**Annexe10**).

7) **Formule brute** :  $C_{10}H_{12}O_2$

**Masse molaire** :  $M=164.08\text{g/mol}$

**Rdt** : 43%

**Aspect** : liquide orange.

**Rf** : (éluant : hexane/AcOEt : 50/50) : 0.6

**IR  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$**  : 2985 (O-H), 1733 (C=O), 1435 (C=C) (**Annexe11**).

8) **Formule brute** :  $C_{10}H_{10}Cl_2O_2$

**Masse molaire** :  $M=233.09\text{g/mol}$

**Rdt** : 50%

**Aspect** : liquide marron foncé.

**Rf** : (éluant : hexane/AcOEt : 50/50) : 0.39

9) **Formule brute** :  $C_7H_{14}O_2$

**Masse molaire** :  $M=130.18\text{g/mol}$

**Rdt** : 62%

**Aspect** : liquide jaune foncé.

**Rf** : (éluant : hexane/AcOEt : 50/50) : 0.62

### III) Oxydation des composés $\beta$ -hydroxycétones en $\beta$ -dicétones

#### III.1) Oxydation en présence de $H_2O_2$ :

L'oxydation des  $\beta$ -hydroxycétones a été testée en utilisant le catalyseur 10%Cu/TiO<sub>2</sub> calcinés et réduits à 300°C, en présence d' $H_2O_2$ . Nous avons effectué la réaction à différentes températures de (35°C à 70°C), différents solvants ( Acétate d'éthyle et Dichlorométhane ), et différentes quantités du catalyseur 10%Cu/TiO<sub>2</sub> de (0.02g à 0.1g) (**Tableau II-5**)

Malgré le changement des conditions de la réaction le suivi par chromatographie sur couche mince (CCM) indique l'absence du produit d'oxydation. Ainsi, il semble que le  $H_2O_2$  ne permet pas d'oxyder cette molécule.

**Tableau 11: Différentes conditions de la réaction d'oxydation de (C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>4</sub>) avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence du catalyseur 10%Cu/TiO<sub>2</sub>.**

<b>β-hydroxycétone (C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>4</sub>)</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>Catalyseur</b>	<b>Solvant</b>	<b>Température (°c)</b>
m=0,1g	V=0,1 ml	m=0,02g	<b>EtOAc</b> V=3,2 ml	35°C
m=0,1g	V=0,5 ml	m=0,1g	<b>EtOAc</b> V=3,2 ml	70°C
m=0,1g	V=0,2 ml	m=0,1g	<b>DCM</b> V=10 ml	40°C

### III.2) Oxydation en présence du réactif de Jones :

La même réaction a été testée avec le réactif de Jones comme oxydant, sans catalyseur puis catalysée par 10%Co/TiO<sub>2</sub> ensuite par 10%Cu/TiO<sub>2</sub>. Le suivi par CCM dans le cas de la réaction sans catalyseur a révélé qu'aucune réaction ne s'est produite. Cependant en présence des catalyseurs 10%Co/TiO<sub>2</sub> et 10%Cu/TiO<sub>2</sub> un nouveau produit a été obtenu. Ce résultat a été confirmé par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) qui montre l'oxydation de la fonction alcool en cétone. C'est un résultat très important mais qui doit être confirmé par des analyses RMN.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) a révélé :

- Pour la molécule de départ : la présence de la bande (**O-H**) à **3452 cm<sup>-1</sup>** ainsi qu'une présence d'un pic très intense à **1044 cm<sup>-1</sup>** qui correspond à la liaison (**C-O-H**), la liaison (**C=O**) est représentée avec un pic de très faible intensité à **1687 cm<sup>-1</sup>**. (**Annexe 12**)
- Pour le produit d'oxydation sans catalyseur : l'absence des pic qui correspondent aux liaisons (**C-O**) et (**C=O**), ainsi que l'apparition d'une bande très large de (**O-H**) à **3383 cm<sup>-1</sup>** cette augmentation peut être due au **propan-2-ol** qui n'as pas été évaporé complètement. (**Annexe13**)
- Pour les produits d'oxydations catalysées :  
**10%Cu/TiO<sub>2</sub>** : l'absence de la bande (**O-H**) à **3452 cm<sup>-1</sup>** et une diminution de l'intensité du pic (**C=O**) **1015 cm<sup>-1</sup>** avec l'apparition de pic correspondant à la liaison (**C=O**) à **1705 cm<sup>-1</sup>**. (**Annexe 14**)  
**10%Co/TiO<sub>2</sub>** : dans ce cas, une diminution de l'intensité de la bande (**O-H**) **3393 cm<sup>-1</sup>** ainsi que du pic (**C-O**) **1023 cm<sup>-1</sup>** avec une apparition du pic (**C=O**) à **1674**. (**Annexe 15**)

## **Conclusion :**

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'oxydation des  $\beta$ -hydroxycétones en  $\beta$ -dicétones en présence de catalyseurs métalliques supportés. Pour cela deux catalyseurs en l'occurrence 10%Cu/TiO<sub>2</sub> et 10%Co/TiO<sub>2</sub> ont été préparés par la méthode d'imprégnation.

Ces catalyseurs ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption atomique SAA, mesure des surfaces accessible par BET, Diffraction des rayons X DRX et enfin analyse thermogravimétriques.

La SAA a révélé une bonne correspondance entre les teneurs théoriques et celle mesurées.

L'analyse BET a montré que les matériaux sont de types mésoporeux avec des surfaces BET allant de 36 à 66 m<sup>2</sup>/g.

La caractérisation DRX a révélé la présence de phases oxydes du Cu dans le cas du catalyseur 10%Cu/TiO<sub>2</sub>. Cependant, dans le cas catalyseur 10%Co/TiO<sub>2</sub> aucune phase oxyde du Co n'a été détectée. Cela indiquerait une bonne distribution du cobalt dans les pores de TiO<sub>2</sub>.

La préparation des  $\beta$ -hydroxycétones par deux différentes méthodes One-pot et en deux étapes, ainsi qu'à la synthèse des catalyseurs par imprégnation classique.

Enfin, les analyses thermogravimétriques indiquent la présence de deux paliers de pertes de masses liées à la déshydratation et au départ des ligands des sels métalliques utilisés pour la préparation des catalyseurs.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse de différentes  $\beta$ -hydroxycétones par réaction d'aldolisation. Pour cela deux méthodes ont été utilisées, la première en one-pot et la seconde en deux étapes.

Ainsi, 5 ont été préparés par la première méthode avec des rendements de 30 à 50% et 9 autres ont été préparés par la deuxième méthode avec des rendements de 38 à 67%.

Dans la troisième et dernière partie les tests catalytiques ont révélé que nous n'avons pas obtenue d'oxydation dans le cas de l'oxydation au peroxyde d'hydrogène ainsi que pour l'oxydation par réactif de Jones non catalysé. Cependant, en présence des deux catalyseurs, il semble que la  $\beta$ -hydroxycétone de départ s'est oxydée en  $\beta$ -dicétone.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de notre étude était de réaliser la réaction d'oxydation des  $\beta$ -hydroxycétones en  $\beta$ -dicétones en présence de catalyseurs hétérogènes. L'étude se compose en trois volets ; (1) la synthèse des catalyseurs et des  $\beta$ -hydroxycétones ; (2) leurs caractérisation par différentes méthodes et finalement (3) l'évaluation de l'activité catalytique des catalyseurs.

**Le premier volet**, consiste à la préparation des catalyseurs à base de nanoparticules de cuivre et de cobalt supportés sur le dioxyde de titane par la méthode de l'imprégnation classique; ainsi que la préparation des  $\beta$ -hydroxycétones par deux méthode différentes : one-pot et en deux étapes avec des rendements qui varient entre (30% et 67%).

**Le deuxième volet**, a été consacré à mettre en évidence les propriétés physico-chimiques des catalyseurs qui ont été caractérisés par plusieurs techniques (BET, DRX, SAA, ATG). Les  $\beta$ -hydroxycétones obtenus ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

- La mesure de surface spécifique et volume poreux (BET) a montré que nos catalyseurs présentent des isothermes de type IV avec une boucle d'hystérésis de type 3 ce qui montre que les matériaux sont de types mésoporeux avec des surfaces spécifiques qui allant de 36 à 66 m<sup>2</sup>/g.
- La diffraction des rayons X (DRX) a indiqué une absence de la phase oxyde du cobalt pour le catalyseur 10%Co/TiO<sub>2</sub>, contrairement au 10%Cu/TiO<sub>2</sub> des modifications et des phases d'oxyde de cuivre ont été révélé.
- La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) a révélé un dépôt presque total de la phase active pour les deux catalyseurs, donc une bonne correspondance entre les teneurs théoriques et celle mesurées.

**Le troisième et dernier volet**, a été consacré aux tests catalytiques, qui ont porté sur la réaction d'oxydation en catalyse hétérogène des  $\beta$ -hydroxycétones catalysé par les catalyseurs préparés en présence du peroxyde d'hydrogène ou le réactif de Jones comme oxydant. Cette réaction a été envisagée sur différents conditions dans les deux cas.

La spectroscopie infrarouge a montré que l'utilisation du réactif de Jones comme oxydant en présence de l'un des deux catalyseurs 10%Cu/TiO<sub>2</sub> ou 10%Co/TiO<sub>2</sub> permet d'oxyder la  $\beta$ -hydroxycétone en  $\beta$ -dicétone. Ce résultat mérite d'être confirmé par RMN.

## Références:

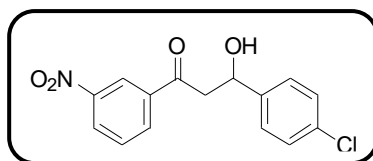
- [1] E. Shokova, J. Kim, V. Kovalev, *Russian Journal of Organic Chemistry* 51 (2015) 755-830.
- [2] W. Urbaniak, K. Jurek, K. Witt, A. Goraczko, B. Staniszewski, A. Mickiewicz, *Chemik* 65 (2011) 273.
- [3] A.P. Unnarkat, T. Sridhar, H. Wang, S.M. Mahajani, A.K. Suresh, *Catalysis Today* 310 (2018) 116-129.
- [4] S.L. Bartlett, C.M. Beaudry, *The Journal of organic chemistry* 76 (2011) 9852-9855.
- [5] B. List, R.A. Lerner, C.F. Barbas, *Journal of the american chemical society* 122 (2000) 2395-2396.
- [6] S. Bagheri, N. Muhd Julkapli, S. Bee Abd Hamid, *The Scientific World Journal* 2014 (2014).
- [7] A.B.S. Iii, P.A. Levenberg, *Synthesis* 1981 (1981) 567-570.
- [8] N. Al-Hayek, M. Doré, *Water Research* 24 (1990) 973-982.
- [9] D. Dess, J. Martin, *The Journal of organic chemistry* 48 (1983) 4155-4156.
- [10] D.B. Dess, J. Martin, *Journal of the american chemical society* 113 (1991) 7277-7287.
- [11] M. Rappoldt, P. Westerhof, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 80 (1961) 43-46.
- [12] Y. Yuasa, Y. Kato, *Organic process research & development* 6 (2002) 628-631.
- [13] M. gusta Cargando.
- [14] E. Madrigal, C. Villarreal.
- [15] Y.R.F. DALI, SYNTHESE DE PROPARGYLAMINES PAR DES CATALYSEURS Au-Co SUPPORTES SUR CeO<sub>2</sub>, département de chimie abou bekr belkaid, 2015, p. 34.
- [16] G. Chuto, P. Chaumet-Riffaud, *Médecine Nucléaire* 34 (2010) 370-376.
- [17] F. DAR KEBIRA, Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre, 2013.
- [18] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Applied Catalysis A: General* 244 (2003) 155-167.
- [19] Y. Zhu, B. Zhao, Y. Shi, *Organic Letters* 15 (2013) 992-995.
- [20] A. Sandoval, C. Louis, R. Zanella, *Applied Catalysis B: Environmental* 140 (2013) 363-377.
- [21] J.M. Hoover, B.L. Ryland, S.S. Stahl, *Journal of the american chemical society* 135 (2013) 2357-2367.
- [22] G. Yang, W. Zhu, P. Zhang, H. Xue, W. Wang, J. Tian, M. Song, *Advanced Synthesis & Catalysis* 350 (2008) 542-546.
- [23] M.M. Reddy, T. Punniyamurthy, J. Iqbal, *Tetrahedron Letters* 36 (1995) 159-162.
- [24] Y. Uozumi, T. Osako, *Synfacts* 13 (2017) 0556.
- [25] M. Li, S. Wu, X. Yang, J. Hu, L. Peng, L. Bai, Q. Huo, J. Guan, *Applied Catalysis A: General* 543 (2017) 61-66.
- [26] R. Behling, G. Chatel, S. Valange, *Ultrasonics sonochemistry* 36 (2017) 27-35
- [34] A. Boveris, B. Chance, *Biochemical Journal* 134 (1973) 707-716.
- [35] F. BELDJILALI, Synthèse de catalyseurs à base de cobalt supportés sur carbone mésoporeux. Application à l'oxydation du cyclohexane.



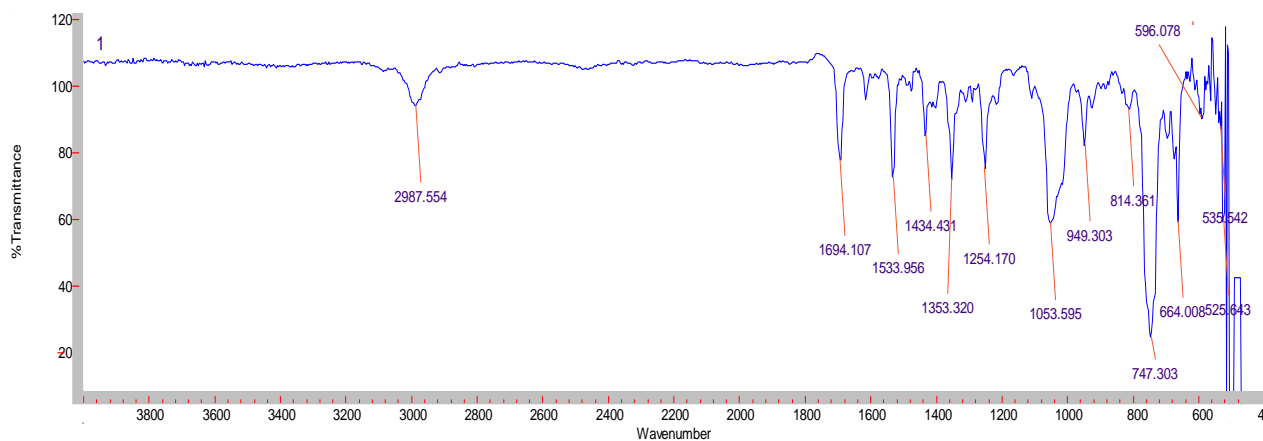
- [36] K.S. Sing, *Pure and applied chemistry* 57 (1985) 603-619.
- [37] K. Raj, B. Viswanathan, (2009).
- [38] N. Drăgan, M. Crișan, M. Răileanu, D. Crișan, A. Ianculescu, P. Oancea, S. Șomăcescu, L. Todan, N. Stănică, B. Vasile, *Ceramics International* 40 (2014) 12273-12284.
- [39] A. BERRICHI, Synthèses de propargylamines sur des catalyseurs à base de nanoparticules d'or supportés.
- [40] D. Kurita, S. Ohta, K. Sugiura, H. Ohta, K. Koumoto, Carrier generation and transport properties of heavily Nb-doped anatase Ti O 2 epitaxial films at high temperatures, *AIP*, 2006.
- [41] W. Wang, C.G. Silva, J.L. Faria, *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 470-478.

# ANNEXES

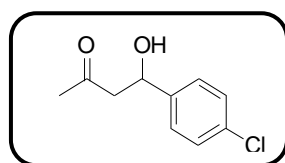
**Annexe1 :**



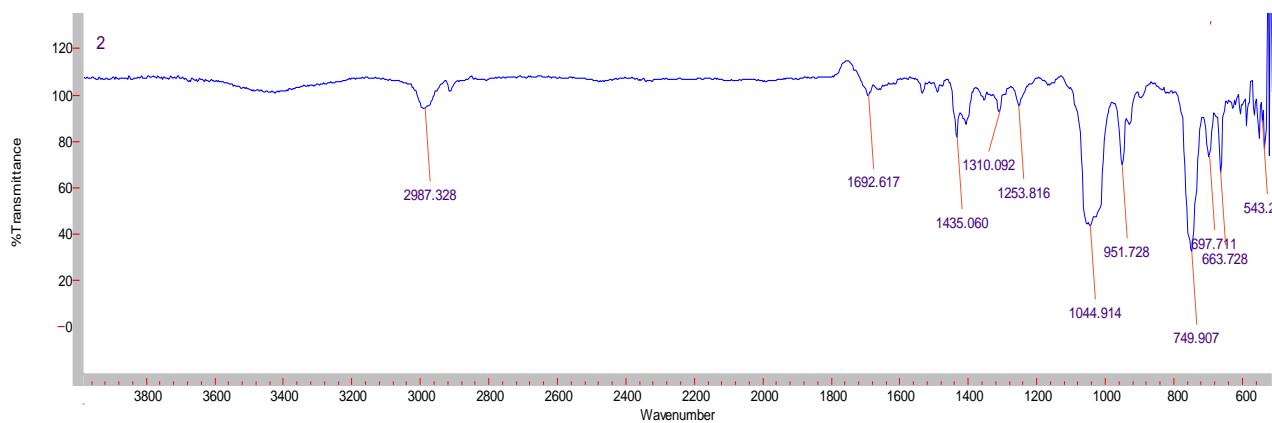
(I)



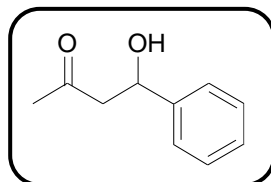
**Annexe2 :**



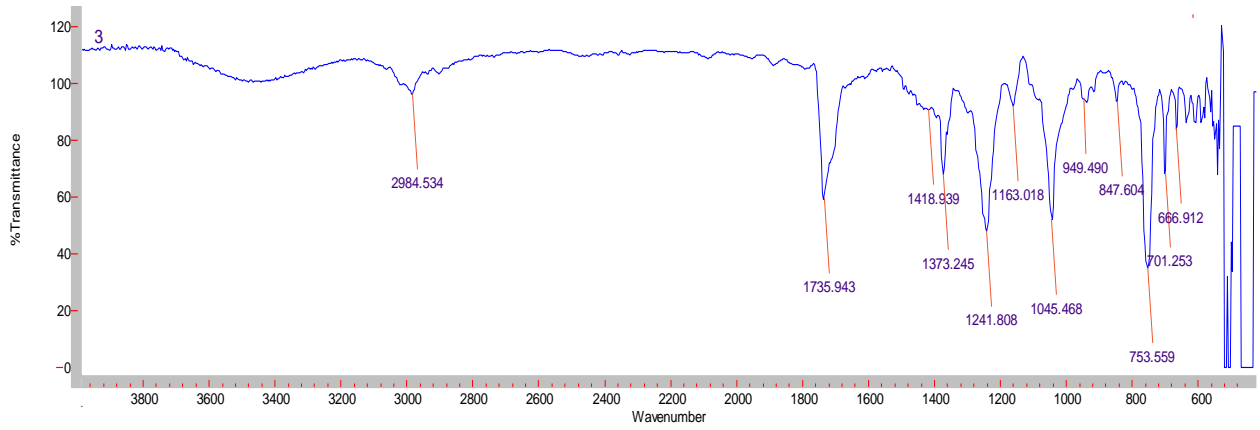
(II)



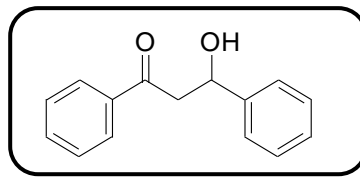
**Annexe3 :**



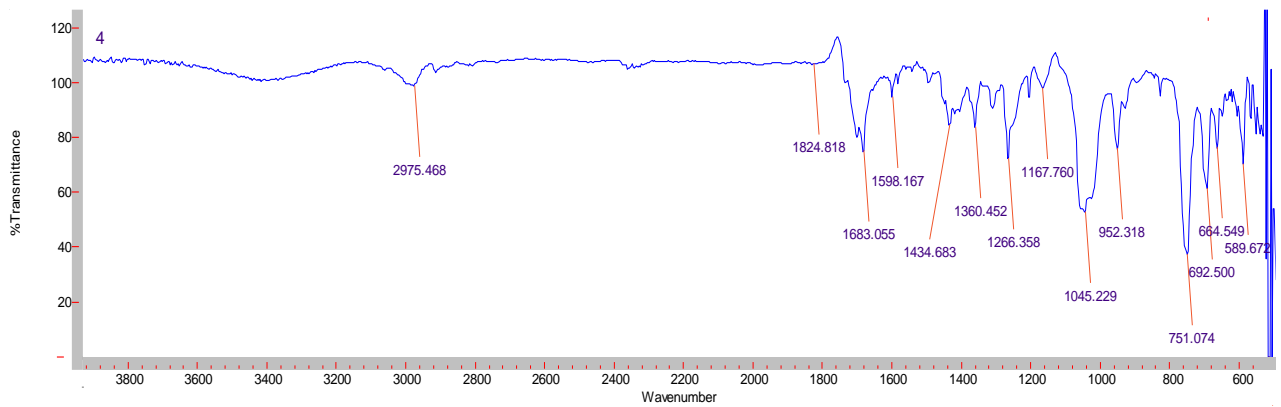
(III)



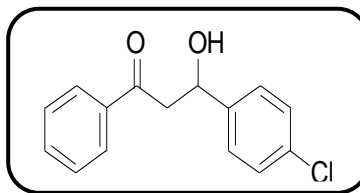
**Annexe4 :**



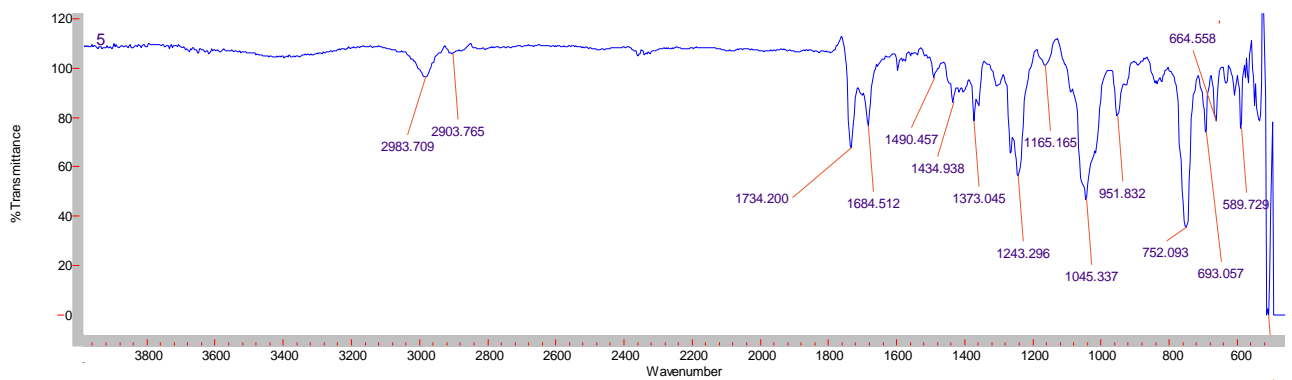
(IV)

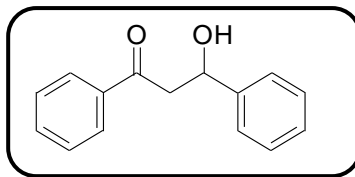
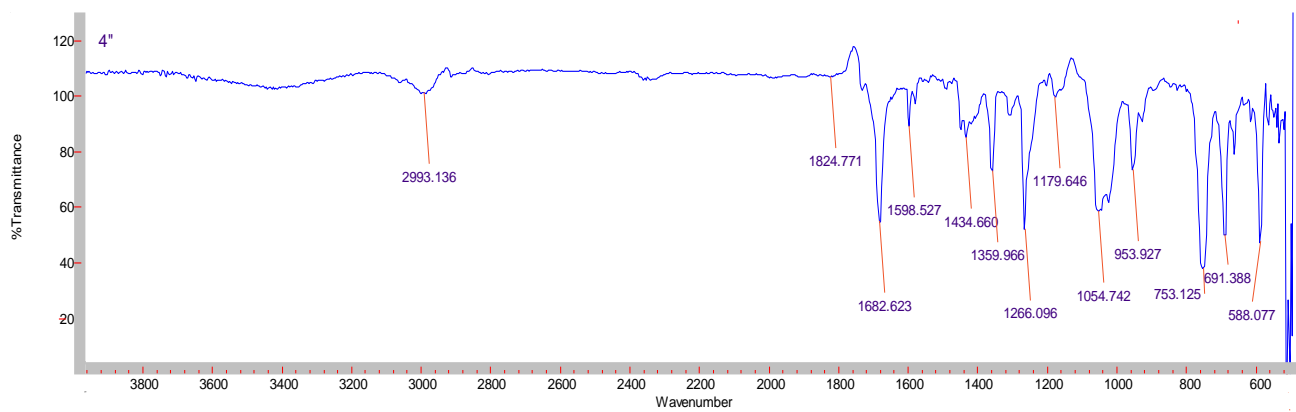
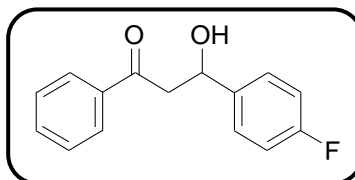
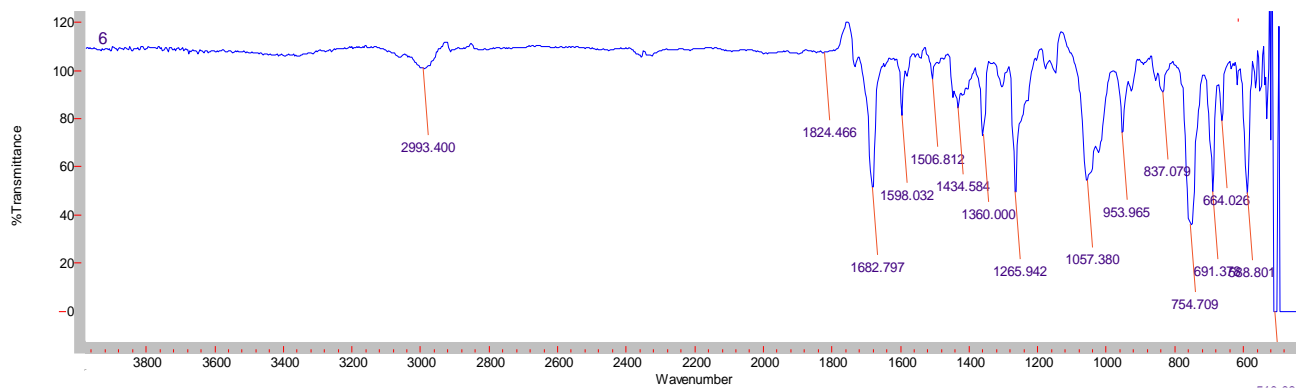
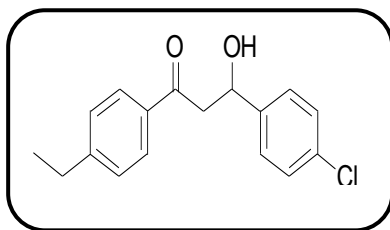


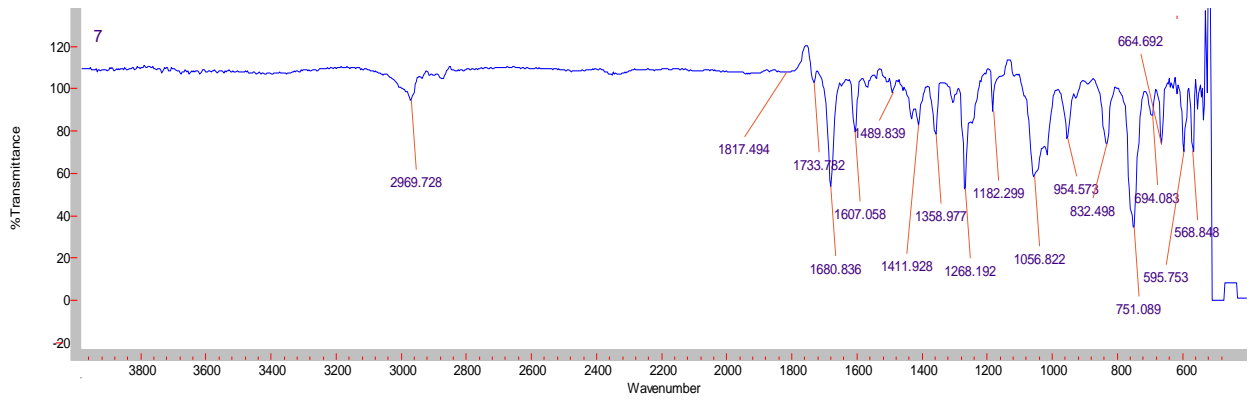
**Annexe5 :**



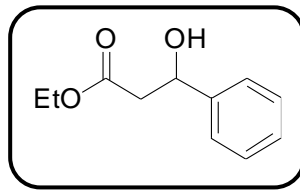
(V)



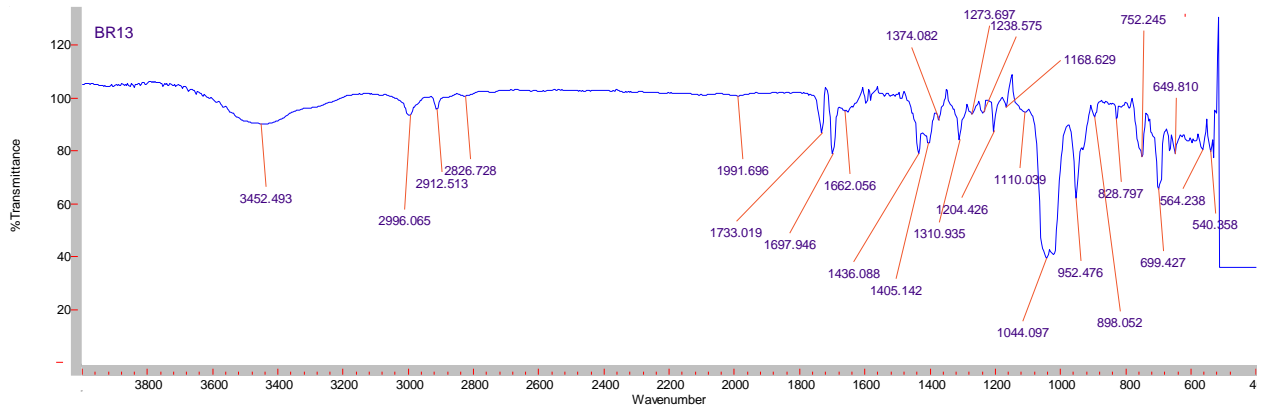
**Annexe6 :****(VI)****Annexe7 :****(VII)****Annexe8 :****(VIII)**



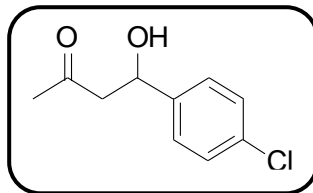
**Annexe9 :**



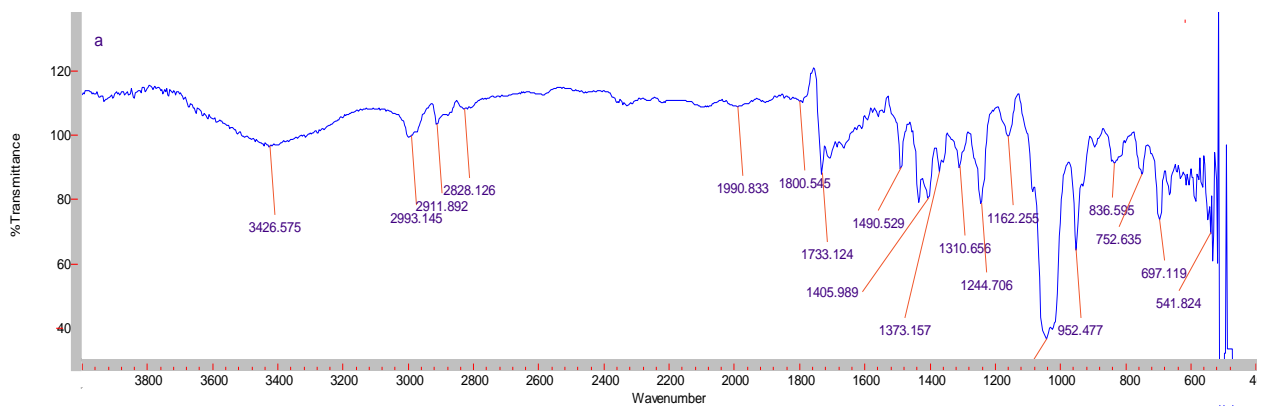
(IX)

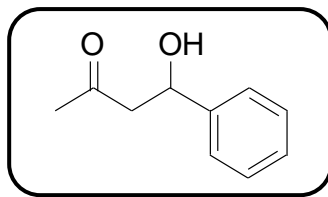
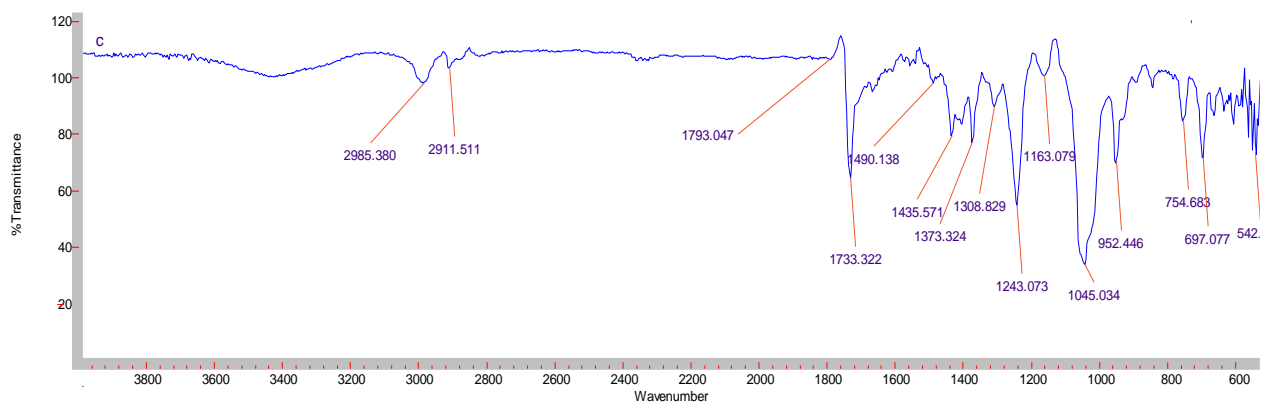
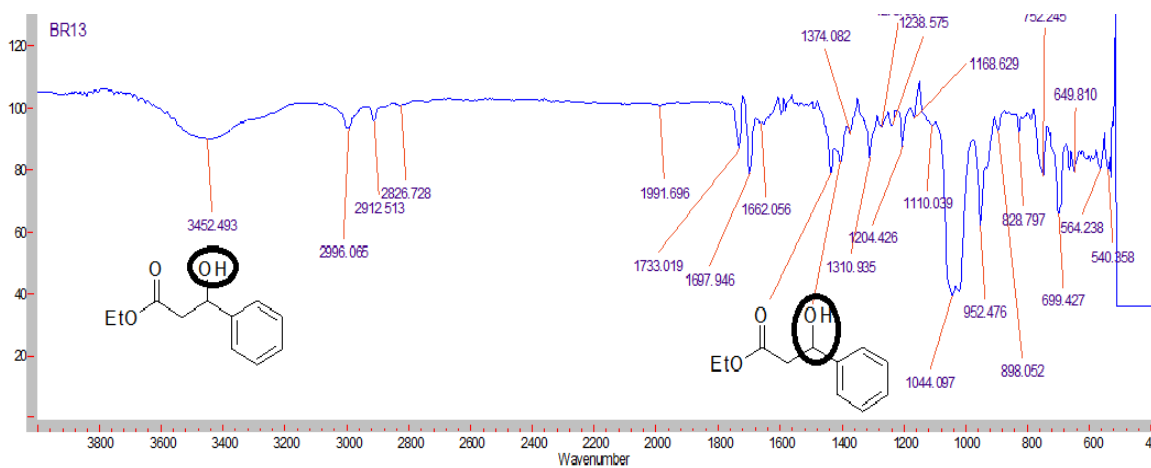
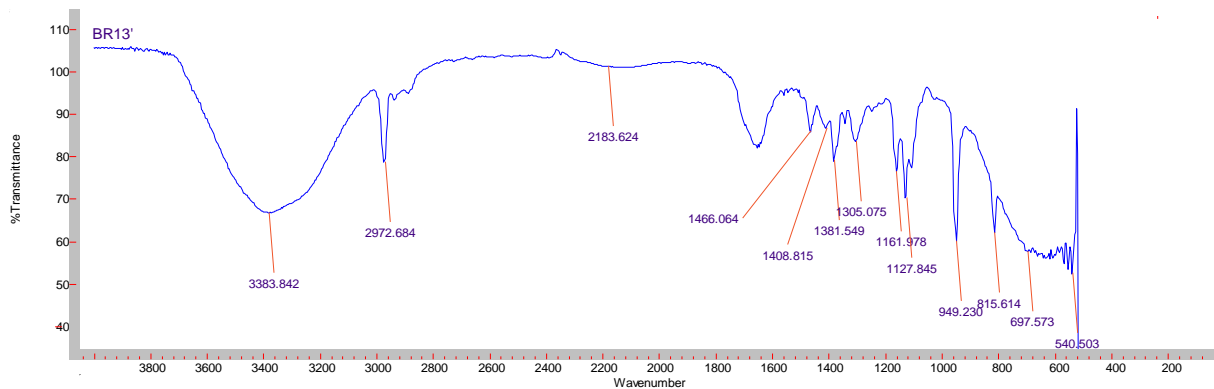


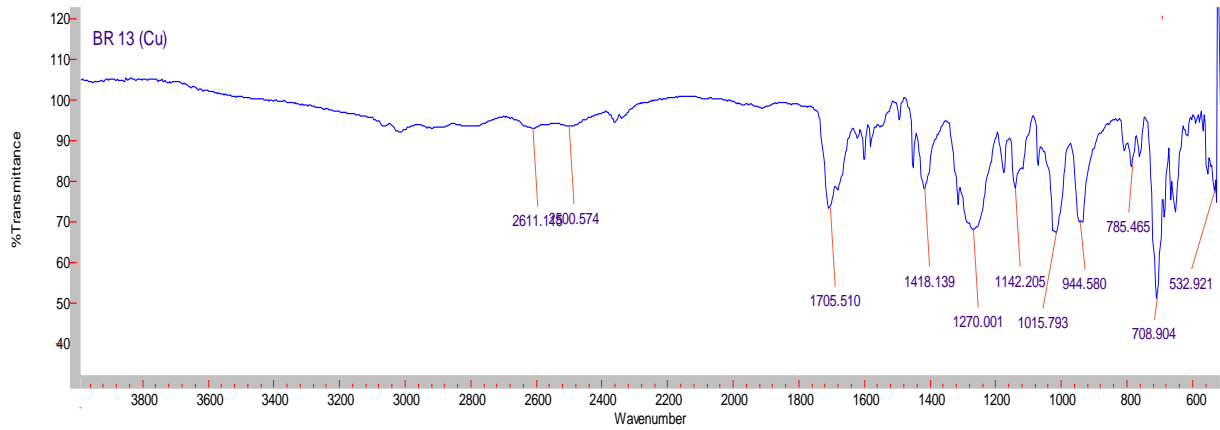
**Annexe10 :**



(X)



**Annexe11 :****(XI)****Annexe12 :****Annexe13 :**

**Annexe14 :****Annexe15 :**