

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب  
Université -Ain-Temouchent- Belhadj Bouchaib  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de science de la matière



Projet de fin d'études  
Pour l'obtention du diplôme de Master en :  
Domaine : SCIENCE DE LA MATIERE  
Filière : chimie.  
Spécialité : chimie macromoléculaire  
Thème

## Synthèse des dérivées de tétrazole catalysée par Me- sba 15 matériaux mésoporeux

### Présenté Par :

- 1) Righi khadidja hanane
- 2) Megueni chahinez hafida

### Devant le jury composé de :

Dr Benabi	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Président
Dr Bengrine	UAT.B.B (Ain Temouchent )	Examineur
Dr Bailiche zohra	M C A UAT.B.B (Ain Temouchent )	Encadrante
Dr Datou yazid	M C B UAT.B.B (Ain Temouchent )	Co-Encadrant

Année universitaire 2023/2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## **Remerciement**

Nous tenons à exprimer notre très sincère gratitude envers notre encadrante Mme **Z.BAILICHE** pour la confiance qu'elle nous a témoigné, et **Dr datou yazide** pour nous avoir fait confiance tout au long de cette période de travail.

Nous tenons également à membres de jury d'avoir accepté d'examiner notre travail  
Examineur Dr Bengrine, Président Dr Benabi.

Nous adressons de chaleureux remerciements à nos enseignants et enseignantes du département de chimie pour leurs conseils avisés et leur écoute, qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de ce travail. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour nous. Nous voudrions remercier les ingénieurs des laboratoires de chimie pour leur aide, Nous voudrions remercier les ingénieurs du laboratoire

Nous remercions également tous nos camarades de la promotion

2023/2024

pour leur aide au cours de ces années, et tous ceux qui ont contribué de Près ou de loin à la réalisation de ce travail.

***A vous tous un grand Merci.***

## **Dedicace**

Je remercie Dieu de m'avoir accordé sa grâce et sa grâce tout au long de mon cheminement jusqu'à l'obtention de mon travail.

**À ma famille bien-aimée, mon père Abd el Karim et ma mère Salmi Souria ,**

qui ont été la source de ma force et grâce à leurs prières, j'ai réussi, Dieu merci.

**Mon soutien et compagnon est mon mari,**

Righi Nadjib, qui m'a accompagné tout au long du parcours de remise des diplômes. Je lui adresse ma profonde gratitude.

**Mon grand frère Abd el Salam et sa femme Bouchra , mon frère Younes et sa femme Ramzia, mon frère DJamal Din et ma chère sœur Hadjar. Ma cousine Soufia et son merveilleux fils Haitham, ainsi que ma collègue Megueni chahinez,**

merci à tous pour votre soutien tout au long de ce merveilleux parcours éducatif qui restera à jamais gravé dans ma mémoire.

**Merci.**

*HANANE KHADIDJA*

## **Dedicace**

Tout d'abord, je tiens à remercier DIEU de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste de travail .

Je dédie ce mémoire à mes chers parents, **ma mère Zahia** qui nous a quitté en 2015 , **mon père Abd El Nacer** , **ma belle mère Rachida** pour leurs amours inestimables , leurs sacrifices et leurs confiances .

**À mon cher mari Amine**

mon compagnon , mon source de courage je le remercie pour son aide , son soutien on été une source d'énergie pour moi .

**À ma jolie fille Raouane Zahia.**

**À ma belle mère Houaria et mon beau père Mohamed .**

**À mon frère Sid Ahmed et leur femme Ahlem ,à mes nièces Ranim , Lina.**

**À ma belle sœur adoré Mounira .**

**À ma belle sœur Wassila , Bilel .**

**À toute la famille MEGUENI , BOUKHELALA et BELLAHCENE .**

**À ma copine Hanane** je la remercie franchement .

À toutes les personnes qui nous avons passé des beaux moments dans ma carrière universitaire .

***CHAHINEZ HAFIDA***

## *Table des matières*

Remerciement.....	
Dedicace .....	
Dedicace .....	
Table des matières .....	
La liste des figures.....	
Liste de tableaux.....	
Liste d'abréviation .....	
Résumé : .....	
<b>Introduction générale : .....</b>	<b>17</b>
Références : .....	19

### **Chapitre I: étude bibliographique**

#### **Partie 01 : recherche bibliographique sur les matériaux mésoporeux**

1-Introduction.....	21
2-Généralités : .....	22
3-Historique : .....	23
4. Différents types des matériaux mésoporeux .....	23
5-Les principaux matériaux mésoporeux .....	24
6-Synthèse des matériaux mésoporeux : .....	26
7-Mécanisme des matériaux mésoporeux : .....	27
7.1- Le procédé sol-gel.....	27
7.2- Le mécanisme d'auto-assemblage .....	27
7.3 Le mécanisme transcriptif LCT : .....	28
8-Les applications de matériaux mésoporeux : .....	28
9-Les matériaux mésoporeux du type SBA-n .....	28
9-1 Synthèse des SBA-15.....	29
9-2Mécanisme de formation de SBA-15 : .....	30
9.3 Domaines d'applications des matériaux mésoporeux de type SBA-15 : .....	31
10 - cobalt : .....	32
11 - L'oxyde de magnésium : .....	34

## **Partie 02 : : recherche bibliographique sur les tétrazoles**

1-Introduction.....	37
2- Généralités et nomenclature.....	37
3- Propriétés acido-basiques.....	38
4- Les tétrazoles à l'état naturel :.....	38
5-Utilisation des tétrazoles.....	39
5.1 Synthèse organique.....	39
5.1.1 Précurseurs d'alcynes La structure du noyau tétrazole.....	39
5.1.2.Couplage nucléotidique / Catalyseur.....	40
5.2. Chimie médicinale.....	40
5.2.1 Tétrazoles 5-substitués.....	40
5.2.2. Tétrazoles N-monosubstitués.....	41
5.2.3. Tétrazoles 1,5-disubstitués.....	42
5.2.4.Les tétrazoles 1,5-disubstitués.....	42
6-Voies de synthèse.....	42
6.1.Tétrazoles 5-substitués.....	43
Références :.....	44

## **Chapitre II : Les techniques expérimentales**

1-Introduction :.....	50
2-Les diffractions des rayons X (DRX) :.....	50
2-1-Principe :.....	51
3-Spectroscopie infra rouge à Transformation de Fourier (IRTF) :.....	52
3-1-Principe :.....	52
3-2-Conditions expérimentales :.....	53
4-Analyse par Adsorption-désorption d'azote (BET) :.....	54
4-1 Mesure de surface spécifique: théorie BET :.....	56
5- Chromatographiesurcouchemince(CCM):.....	57
Références:.....	59

## **Chapitre III : résultats et discussion**

### **Partie 1 : Synthèse et caractérisation par voie Post-synthétique de Me /SBA-15 Me=Mg,Co**

1-Synthèse de support SBA-15 :.....	61
2-Préparation de matériaux MgO ,Co/SBA-15 par Post synthèse :.....	62

3-Characterisation :	63
3.1-Etude par diffraction des Rayon X (DRX) De Me/SBA-15(20 ,60),Me=Mg,Co	63
3.2-Characterisation par adsorption-désorption d'azote N2 :Mg,Co/sba15(20),(60)	64
3.4-Etude par IR à transformation de Fourier (FTIR) :Mg,Co/sba15(20),(60)	66
4- Conclusion :	68

## **Partie 2 : Synthèse et caractérisation de tétrazole**

1-Introduction :	69
2-synthèse de 3-(1H-1,2,3,4-tétrazole-5-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-1-benzothiophene-2-amine	69
2.1. Le premier essai de synthèse de tétrazole avec chauffage	70
2.1.1 Mode opératoire :	70
2.1.1.1 Réactifs	70
2.1.1.2 Matériel	70
2.1.1.3 Procédure	71
2.2. le deuxième essai de synthèse de tétrazole en présence de catalyseur Co/sba15(60)	72
2.2.1 Mode opératoire	72
2.2.1.2 Matériel :	72
2.2.1.3 Protocole :	73
3-synthèse de 6-methyl- 3-(1H-1,2,3,4-tétrazol-5-yl)-4 ,5,6,7tetrahydro-1benzothiophen -2-amine	74
3.1. Le premier essai de synthèse de tétrazole avec chauffage	75
3.1.1 Mode opératoire :	75
3.1.1.1 Réactifs :	75
3.1.1.2 Matériel	75
3.1.1.3Protocole :	75
3.2. le deuxième essai de synthèse de tétrazole avec un catalyseur Si/Mg sba15 (60)	76
3.2.1 Mode opératoire	76
4-synthèse de 3-(1H-1,2,3,4-tétrazol-5-yl)-4H,5H,6H-cyclopenta[b]thiophen-2-amine	76
4.1Mode opératoire :	77
4.1.1 Réactifs :	77
4.1.2 Mode opératoire :	77
5-Characterisation :	77
5-1-Préparation de tétrazole avec un chauffage :	77
5.1.1 Synthèse :	77
5.1.2 Rendement de la réaction de tétraole avec un chauffage :	78



5.1.3- mécanisme : .....	79
5.1.3.1 Etape du mécanisme :.....	80
5.1.3.2 Mécanisme détaillé :.....	80
5.2-préparation de tétrazole en présence des catalyseurs :.....	80
5.2.1 Synthèse : .....	80
5.2.2 Rendement de la réaction :.....	80
5.2.3 Mécanisme .....	81
5.2.4 Spectroscopie Infrarouge (IR).....	82
6- Chromatographie sur couche mince :.....	83
7-Teste de solubilité : .....	84
8-Conclusion : .....	85
Références : .....	<b>88</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>90</b>

## *La liste des figures*

FigureI- 1:Représentation schématique des distribution s'entaille de poresde certains matériaux poreux .....	22
figureI- 2:schéma de strois structures.....	24
FigureI -3: simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux.....	26
Figure I- 4: simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux avec Schéma 3 intermédiaires possibles.....	27
Figure I -5: Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM .4.....	28
FigureI -6:Représentation schématique de quelques phases mésostructurées de la famille....	29
Figure I- 7 : schéma de mécanisme de matériaux mésoporeux de type SBA-15.....	30
Figure I- 8: Formes tautomères des tétrazoles et nomenclature.....	37
Figure I- 9: Structure de l'unique produit supposément naturel comprenant un tétrazole et biosynthèse possible.....	39
Figure I- 10: Distribution des donneurs d'hydrogène à proximité d'un carboxylate ou d'un tétrazolate.....	41
Figure I- 11: Structure des composés bioactifs comprenant un tétrazole 1-substitué.....	42
Figure I 12: Données géométriques d'une amide cis et de l'analogue tétrazole 1,5-disubstitué.....	42
Figure I -13:Exemple de la formation de tétrazole par Wittenberger.....	43
FigureI -14: Mécanismes possibles de formation de tétrazoles.....	43
figure II -1: Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (d est la distance interréticulaire entre deux plans de plans atomiques, et $\lambda$ est la longueur d'onde du rayonnement incident).....	51
Figure II- 2: Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X.....	52
Figure II- 3: Appareil de Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier.....	53
Figure II- 4: Classification IUPAC d'isothermes d'adsorption-désorption de vapeurs et les boucles d'hystérésis.....	55
Figure II- 5: Appareil NONOQAM employé pour les mesures BET.....	57

FigureIII- 1: Exemple d'un schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux hexagonaux de type SBA-15.....	61
FigureIII- 2: protocole de synthèse des matériaux MgO,Co/SBA-15 par voie poste synthèse62	
FigureIII -3: caractérisation par des DRX des matériaux MgO,Co/SBA-15(20) et MgO,Co/SBA15(60) superposé.....	63
FigureIII- 4: A: les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux SBA-15, MgO/SBA-15(20), MgO/SBA-15(60). B: Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux SBA-15, MgO/SBA-15(20), MgO/SBA-15(60).....	65
FigureIII- 5: Caractérisation par spectroscopie FTIR du : matériau SBA15 calciné,Mgo/SBA15 (60), Mgo/SBA15 (20).....	66
FigureIII- 6: les réactifs de cette réaction.....	70
FigureIII- 7: montage de la réaction et la suive de CCM.....	71
FigureIII- 8: filtration de la mélange.....	72
FigureIII- 9: le produit final de la première synthèse.....	72
FigureIII -10:préparation de la réaction 2.....	73
FigureIII -11: filtation de catalyseur.....	73
FigureIII- 12: le suive de PH de la réaction.....	74
FigureIII -13:le produit final de la réaction.....	74
FigureIII -14: préparation de tétrazole.....	76
FigureIII -15: le produit final de la réaction du catalyseur Si/Mg sba 15 (60).....	77
FigureIII -16: synthèse générale de tétrazole avec 3 composée hétérocycles utilis.....	79
FigureIII- 17: les des deux spectre de IR (produit départ et produit final ).....	80
FigureIII -18: mécanisme de la formation de tétrazole .....	81
Figure III- 19 :le résultat de les produits final des tétrazoles .....	82
FigureIII- 20: synthèse de tétrazole en présence des catalyseurs.....	83
Figure III- 21: mécanisme de la formation de tétrazole avec un catalyseur.....	83
FigureIII- 22: les des deux spectre de IR de tétrazole en présence des catalyseurs .....	84
FigureIII- 23: Caractérisation par CCM.....	85
Figure III- 24: test de solubilité de tétrazole dans les solvants.....	86

## *Liste de tableaux*

TableauI- 1:Les silicates mésoporeux principaux et les symétries correspondantes sont récapitulés dans le tableau.....	25
Tableau I- 2: Différentes SBA-15 préparées et les conditions de synthèse optimisées avec des quantités de HCl et de TEOS fixes. (Pour 4g de P123 on utilise 125 ml de HCl à 1.9 mol/l et 9.15 ml de TEOS).....	30
TableauI- 3 Comparaison de l'acidité entre les acides carboxyliques et les analogues tétrazoles 5- substitués .....	38
Tableau II -1: Principaux nombres d'ondes pour l'étude d'une silice.....	53
Tableau III- 1: surface spécifique de Co ;MgO/SBA-15-20,60.....	64
TableauIII- 2: les bandes d'adsorption des matériaux SBA-15, MgO/SBA-15(20), et MgO/SBA-15(60).....	67
TableauIII- 3: bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et Co/SBA-15(n).....	68
TableauIII -4: Les résultats de rendement.....	79
TableauIII- 5: Les résultats de rendement des tétrazole.....	82
TableauIII -6: teste de solubilité de tétrazole .....	85

## Liste d'abréviation

DRX : Diffraction des rayons X.

FTIR : Infrarouge à Transformé de Fourier.

BET : Analyse Brunauer-Emmet-Taylor. BJH : Barrett, Joyner, Helenda.

CCM: Chromatographie sur couche mince.

SBA-15: Santa Barbara Amorphes HMS :

Hexagonal Mesoporous Silica MCM : Mobil Composition Matter

HCl : Acide chlorhydrique.

P123 : Pluronic 123 TEOS : Tetraéthylorthosilicate.

DMC : Dichlorométhane.

T: Température

IUPAC : Union International de Chimie Pure et Appliquée

Pf : Point de fusion

Rdt : Rendement

Rf : Rapport frontal

R : Alkyle

MeOH : Méthanol

EtOH : Ethanol

AcOEt: Acétate d'éthyle

ml : Millilitre

## ملخص :

الجزء الأول هو مساهمة في دراسة المواد المسامية النانوية التي تقدم إمكانات كبيرة في مجال التحفيز. لقد قمنا بتخليق مواد مسامية من نوع SBA-15، في ظروف حمضية باستخدام البوليمر المشترك ثلاثي الكتل (Pluronic 123) كمصفوفة ومركب رباعي إيثوكسي سيلان (TEOS) كمصدر للسليكا. تم دمج الذرات غير المتجانسة مثل الكوبالت والمغنيسيوم بعد عملية التخليق داخل مسامية المواد النانوية لتحويل بنيتها السداسية ومساحتها السطحية. تم استخدام تقنيات حيود الأشعة السينية على المسحوق، وامتصاص النيتروجين، وقياس الطيف بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) لتحليل المحفزات ودراسة العلاقة بينها وبين النشاط التحفيزي.

الجزء الثاني يتعلق بتطبيقات المحفزات في تخليق مشتقات النترزول. لقد درسنا تأثير العوامل التفاعلية على نشاط وانتقائية المحفزات المحضرة، وتطبيقاتها في إنتاج النترزول لما لها من فوائد بيئية واقتصادية عديدة.

عملية النترزول تتأثر بنوع التفاعل، وطبيعة وكمية المحفزات، ووقت التفاعل، ونسبة المعدن، ودرجة الحرارة.

كان الهدف الأول من هذه الأطروحة هو تطوير طريقة جديدة لتخليق مشتقات النترزول من الأنماط الحلقية غير المتجانسة التي تحتوي على مجموعات نتريل في الموقعين 2 و 3 على التوالي. لتحقيق ذلك، اخترنا ثلاثة أنواع من الحلقات غير المتجانسة مع محفزات لاختبار هذه التفاعل.

محفزات Mg/SBA-15(n) و Co/SBA-15(n) مع (n=60,20) تُظهر عوائد جيدة جدًا للنترزول ونشاطًا كبيرًا للمحفز.

نترزول، نيتريل، الحلقات الغير متجانسة، بعد التوليف " "، sba-15، Mg، Co، الكلمات المفتاحية : الميسوبور

## Résumé :

**Ce travail de master est divisé en deux volets :**

Le premier volet est une contribution à l'étude de matériaux mésoporeux présentant un potentiel principalement dans le domaine de la catalyse. Nous avons synthétisé les matériaux mésoporeux du type SBA-15, dans des conditions acides en utilisant le tribloc copolymère (Pluronic 123) comme matrice et le tétraéthoxysilane (TEOS) comme source de silice. Les hétéroatomes tels que le Cobalt et le magnésium ont été incorporés par la voie post-synthèse à l'intérieure de la porosité des matériaux mésoporeux afin de modifier ces derniers de structure hexagonale et de surface spécifique. Les techniques de DRX en poudre, d'adsorption de N<sub>2</sub>, infrarouge à transformation de fourrier FTIR ont été utilisées pour la caractérisation des catalyseurs et l'étude des relations avec l'activité catalytique.

Le deuxième volet concerne les applications des catalyseurs dans la synthèse des dérivés de tétrazole . Nous avons étudié l'influence des paramètres réactionnels sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs préparés. et leurs applications dans la production du tétrazole , pour leurs nombreux avantages environnementaux et économiques.

Le processus de tétrazole est influencé par le mode de réaction, la nature et la quantité des catalyseurs, le temps de réaction, la teneur du métal, et la température.

L'objectif de cette volet a été de développer une nouvelle méthode de synthèse des dérivés des tétrazoles à partir de motifs hétérocycliques portant des fonctions nitrile en positions 2 et 3 respectivement. Pour ce faire, nous avons choisi trois types d'hétérocycles avec des catalyseurs sur lesquels nous allons tester cette réaction, La synthèse du tétrazole se fait en réagissant un nitrile avec de l'azoture de sodium et  $\text{CuSO}_4$  I en présence d'un catalyseur mésoporeux.

Les catalyseurs Mg/SBA-15(n) et co/sba-15(n) avec (n=60 ; 20) présentent de très bon rendement de tétrazole et une importante activité du catalyseur.

**Mots clés:** mésoporeux, SBA-15, Mg, Co ,post-synthèse, hétérocycles ,Nitrile , tétrazole.

### **Abstract:**

#### **This master's work is divided into two parts:**

The first part is a contribution to the study of mesoporous materials presenting a potential mainly in the field of catalysis. SBA-15 mesoporous materials were synthesized under acidic conditions using the copolymer triblock (Pluronic 123) as template and tetraethoxysilane (TEOS) as the source of silica. Heteroatoms such as magnesium have been incorporated by the post-synthesis pathway within the porosity of mesoporous materials to modify the latter of hexagonal structure and specific surface area. Powder XRD,  $\text{N}_2$  adsorption, FTIR Fourier Transform Infrared techniques were used for characterization of catalysts and study of relationships with catalytic activity.

The second part concerns the applications of catalysts in the synthesis of tetrazole derivatives. We have studied the influence of reaction parameters on the activity and selectivity of the prepared catalysts, and their applications in the production of tetrazole, for their numerous environmental and economic advantages.

The objective of this thesis was to develop a new method for synthesizing tetrazole derivatives from heterocyclic motifs that bear nitrile groups at positions 2 and 3, respectively. To achieve this, we selected three types of heterocycles with catalysts to test this reaction.

The catalysts Mg/SBA-15(n) and Co/SBA-15(n) with (n=60; 20) exhibit very good yields of tetrazole and significant catalytic activity.

**Key words:** mesoporous, SBA-15, Mg,co post-synthesis, Heterocycles,Nitrile , Tetrazole .

# **Introduction générale**



### Introduction générale :

Le développement de la catalyse hétérogène au cœur de l'industrie chimique s'est fortement accéléré depuis la découverte des matériaux mésoporeux organisés, [1,2]. avec plus de 90% des procédés industriels qui l'utilisent. [3].

Les matériaux poreux sont ainsi présents autant dans le monde industriel (support/catalyseur en raffinerie ou encore en chimie (catalyse hétérogène, [4], séparation, [5]. adsorption, nanoréacteurs). C'est ainsi qu'on peut les retrouver dans des univers très différents tels que l'automobile, l'électronique, l'aéronautique ou encore la médecine.

Ces matériaux sont définis et classés par l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) selon leur type de porosité.

En 1998 ont été décrits des matériaux apparentés, appelés SBA-15, (Santa Barbara numéro 15) sont des silices mésoporeuses synthétiques, dont l'arrangement des pores est 2D hexagonal ( $p6mm$ ) et qui possède des murs poreux épais (entre 3 et 7 nm) et des tailles de pores ajustables de 4 à 15 nm environ [5,6]. Une telle épaisseur de mur favorise une grande stabilité thermique et hydrothermale. La taille des pores dépend des conditions de synthèse, et elle est facilement contrôlée par la durée et la température de vieillissement du gel de synthèse. [7]

Les silices mésoporeuses présentent les mêmes avantages que les zéolites, à savoir : une très grande surface spécifique et une grande capacité d'adsorption, un arrangement ordonné et une distribution de la taille des pores étroite; mais leurs pores sont plus grands que ceux des zéolites ce qui permet de faire des réactions ou des séparations en utilisant des composés à poids moléculaire plus élevé, comme des hydrocarbures légers.[8]

Les matériaux mésoporeux ont attiré une attention considérable dans le domaine de la chimie des matériaux en raison de leurs propriétés uniques, telles que leur grande surface spécifique, leur taille de pore ajustable et leur stabilité thermique. Parmi eux, le SBA-15, un silice mésoporeux ordonné, est particulièrement intéressant pour de nombreuses applications catalytiques en raison de ses pores uniformes et de sa structure hexagonale bien définie.

L'obtention de structures mésoporeuses à texture contrôlée est devenue de plus en plus un thème très attractif en catalyse supportée en raison de leur potentiel élevé. La synthèse et la caractérisation de supports siliciques de type SBA-15 à différentes tailles de pores à l'aide du traitement hydrothermal entrent dans le cadre de la conception de nouvelles structures aptes à supporter des métaux de transition très actifs dans divers processus chimiques. Il s'agit d'une stratégie dans le désigne de structures plus actives et plus stables thermiquement. [9]

Les SBA-15 peuvent être modifiés pour incorporer divers métaux, créant ainsi des matériaux mésoporeux catalysés qui combinent les avantages des métaux (comme l'activité catalytique) avec les propriétés des supports mésoporeux (comme la dispersion élevée des particules actives et la diffusion facilitée des réactifs et produits). Ces matériaux, de type métal-

## Introduction générale

---

SBA15[10], offrent des performances supérieures dans de nombreuses réactions catalytiques, y compris la synthèse de composés hétérocycliques comme les tétrazoles.

Les tétrazoles, une classe importante de composés azotés hétérocycliques, sont largement utilisés dans les domaines pharmaceutique, agrochimique et des matériaux fonctionnels en raison de leurs propriétés uniques et de leur grande diversité d'applications. La synthèse efficace et sélective des tétrazoles est donc un objectif majeur en chimie organique.

Dans ce mémoire, nous explorons l'utilisation des matériaux mésoporeux de type métal-SBA15 comme catalyseurs pour la synthèse de tétrazoles. Nous nous concentrerons sur la préparation et la caractérisation de ces matériaux, ainsi que sur l'optimisation des conditions de réaction pour maximiser le rendement et la sélectivité des tétrazoles. Cette étude vise à fournir une compréhension approfondie des mécanismes catalytiques impliqués et à démontrer le potentiel de ces matériaux pour des applications pratiques dans la synthèse organique.

**Ce mémoire est divisé en trois chapitres :**

- **Le premier chapitre:** présente une recherche bibliographique concernant les matériaux mésoporeux, l'application des matériaux Me/SBA-15 (Me = Mg,Co), suivie d'une recherche bibliographique sur le tétrazole.
- **Le deuxième chapitre :** décrit les techniques de caractérisation utilisées
- **Le troisième chapitre :** résultat et discussion

### Références :

- [1]. Taguchi, A.; Schuth, F. *Microporous Mesoporous Mater*, 77, 1-45. . 2005.
- [2]. Ford, D.M.; Simanek, E.E.; Schantz, D.F. *Nanotechnology*, 16, S458. 2005.
- [3]. Hagen, J. *Industrial Catalysis*, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2nde Ed., pp.1-13. 2006.
- [4]. Corma, A. *Chem. Rev.*, 97, 2373-2419. 1997.
- [5] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *science* 1998, 279, 548-552.
- [6] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Nature* 1998, 396, 152-155.
- . *J. Chromatogr. A*, 892,47-55. 2000.
- [7] R. Sarin, M. Sharma, S. Sinharay and R. K. Malhotra, *Fuel* 2007, 86, 1365-1371.
- [8] C. Q. Nguyen, H. Yin, B. H. Lee, W. C. Carcamo, J. A. Chiorini and A. B. Peck, *Arthritis research & therapy* 2010, 12, 1-11
- [9] A. Frache, B. Paleilla, M. Cadoni, R. Pirone, P. Cimbelli, H. O. Pastore, L. Marchese, *Catal. Today.*, 75, (2002), 359.
- [10] N. O. Elbashir, P. Dutta, A. Manivannan, M. S. Seehra, C. B. Roberts, *Appl. Cata .*, 285, (2005), 169.

# **Chapitre I: étude bibliographique**

### **Partie 01 : recherche bibliographique sur les matériaux mésoporeux**

#### **1-Introduction**

Des matériaux mésoporeux existent depuis très longtemps. En effet des structures possédant des ouvertures plus larges que les zéolithes peuvent être préparés par simple polymérisation d'espèces majoritairement silicatés en conditions hydrothermales.

Certaines études montrent que les matériaux mésoporeux sont très utilisés dans différentes disciplines et plus spécifiquement dans les domaines d'adsorption et de catalyse [1-2].

Ces matériaux sont constitués des canaux souvent organisés selon une symétrie hexagonale, mais il est également possible d'obtenir des structures cubiques et lamellaires [3]. A cause de leur propriété texturale intéressantes telles que : surfaces spécifiques très élevées qui peuvent atteindre 1000 m<sup>2</sup>/g, taille de pores uniforme, et un volume poreux important de l'ordre de 1 à 2 cm<sup>3</sup> /g, ce type de matériaux a attiré l'attention de plusieurs chercheurs. Cependant, ces matériaux possèdent une faible stabilité hydrothermique [4]. Par la suite, un autre groupe de chercheurs de l'université Santa Barbara a synthétisé un nouveau matériau mésoporeux de type SBA-15 par l'intermédiaire d'interactions entre un agent structurant non ionique, et une source de silice TEOS dans un milieu fortement acide .Ces derniers présentent un arrangement des pores régulier et une symétrie hexagonal 2D avec des surfaces spécifiques plus élevées de l'ordre de 1000 m<sup>2</sup> /g, épaisseurs de mur varient entre 3 et 7 nm, ce qui leur confèrent une grande stabilité thermique et hydrothermique.

Ce premier chapitre consiste à faire un rappel bibliographique et des notions de base sur les matériaux poreux organisés, les différentes familles, la définition de tensioactifs, ainsi que les mécanismes de formation et leurs applications.

## Chapitre I: étude bibliographique

### 2-Généralités :

Le mot poreux est dérivé de pore, du latin porus, et du grec poros, qui signifie passage. La porosité est définie à la fois comme une propriété caractéristique d'un milieu poreux et comme un paramètre qui l'exprime quantitativement (rapport de volumes sans dimension).

Les matériaux poreux sont présents partout dans la nature, à l'exemple du bois, du liège, des éponges, des os. . . La création de la porosité naturelle est complexe, mais les processus de sa formation suivent tous la règle de la consommation du minimum de matière pour une stabilité optimale de la structure globale.

Une grande variété de matériaux poreux organiques synthétiques nous entourent tels que les mousses polymères, utilisées pour la fabrication de nombreux produits, dans des domaines allant de l'emballage au secteur automobile, ou encore l'isolation. Les techniques développées permettent maintenant d'obtenir des matrices poreuses non seulement de matériaux organiques mais aussi de métaux, d'oxydes métalliques, de céramiques et de verres.

Selon la classification de l'IUPAC [5], les solides poreux peuvent être classés en trois catégories selon la dimension des pores (figure I.1)

- Les solides microporeux tels que les zéolithes et les solides apparentés (diamètres des pores inférieurs à 2 nm).
- Les solides mésoporeux organisés ou non (diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm).
- Les solides macroporeux, tels les verres poreux (diamètres des pores supérieur à 50 nm).

Les principaux avantages des solides poreux par rapport aux solides massiques sont leur très grande surface spécifique (qui conduit souvent à plus grande activité grâce à une dispersion accrue des sites actifs), des capacités d'adsorption élevées et la possibilité d'induire une sélectivité (de taille ou de forme) à la réaction.

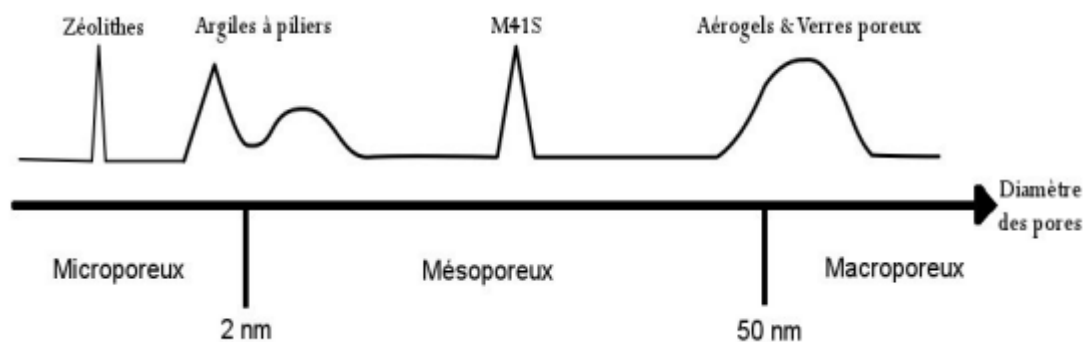


Figure I-1: Représentation schématique des distributions de tailles de pores de certains matériaux poreux .

## Chapitre I: étude bibliographique

---

### 3-Historique :

La première synthèse de matériaux mésoporeux ordonnés a été décrite dans un brevet américain en 1970. Cependant, à cause d'un manque d'analyses, les propriétés notables de ces composés ne sont pas remarquées [6]

Un brevet américain en 1971 décrit la synthèse d'une silice de faible densité basée sur l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur de silice en présence de tensio-actif cationique. Cependant, à cause d'un manque d'analyses, les propriétés notables de ces composés ne sont pas remarquées [7]

Au début des années 90, le groupe japonais de Kuroda réussit à synthétiser un matériau mésoporeux à partir d'une argile nommée Kanémite possédant des couches de silices lamellaires. L'échange ionique entre les ions alcalins de l'argile et les molécules tensioactives, molécules hydrophobes pourvues d'une tête hydrophile chargée positivement, permet la réorganisation des couches de silices en structures hexagonales ordonnées.[8]

Une équipe de recherche de la société **Mobil Oil** dépose un brevet en 1991 sur des matériaux similaires, obtenus en introduisant dans un milieu de synthèse précurseur de zéolithes ces mêmes agents tensioactifs de type ammonium quaternaire. Ces molécules organisées en micelles jouent le rôle d'agent structurant et présentent des tailles plus importantes que celles habituellement utilisées pour la synthèse de zéolithes. [9]

En 1992, les chercheurs de la firme Mobil ont réalisé une avancée majeure dans ce domaine en réussissant à synthétiser des réseaux silicatés cristallins organisés autour de micelles de tensioactif cationique. Après élimination de la phase organique par calcination, seul le squelette silicaté poreux est conservé. [10,11].

La vraie nouveauté méthodologique est venue de l'utilisation d'agrégats supramoléculaires de tensioactifs. Ces derniers, sous la forme d'une phase de type cristal liquide, permettent l'assemblage d'un composite mésostructuré pendant la condensation de précurseur de silice. Les matériaux mésoporeux sont obtenus après retrait du tensioactif par calcination ou par extraction.

### 4. Différents types des matériaux mésoporeux

Beck et collaborateurs [11] ont synthétisé une nouvelle famille d'aluminosilicates mésoporeux nommés M41S. L'emploi du procédé sol-gel permet une multiplication des synthèses. Ainsi, de légères modifications des conditions de synthèse ou des réactifs permettent de faire varier la composition chimique, le diamètre des pores compris entre 2 et 10 nm ainsi que l'organisation spatiale des matériaux. [12-13].

Les représentants les plus connus de cette famille sont : -les solides siliciques MCM-41 (MCM pour « Mobil Composition of Matter ») dont les pores sont agencés de façon hexagonale 2D à l'instar des nids d'abeilles,

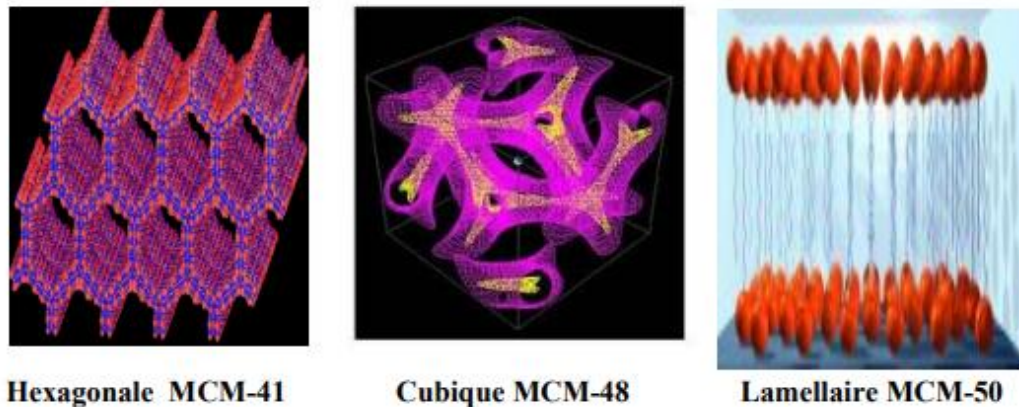
le groupe d'espace correspondant est (P6mm) ;

## Chapitre I: étude bibliographique

---

\_les MCM-48 d'arrangement 3D cubique avec des canaux qui s'enchevêtrent groupe d'espace (Ia3d)

\_les MCM-50 de structure lamellaire, groupe d'espace P2, elle est constituée de couches successives séparées par des agents tensioactifs agencés en lamelles, cela ressemble fortement aux membranes cellulaires.[10]



**figureI-2:**schéma de trois structures.

### 5-Les principaux matériaux mésoporeux

Les matériaux de type M41S ont été à l'origine préparés dans des conditions basiques. Mais ces synthèses ont été étendues ultérieurement aux conditions acides menant à des matériaux mésoporeux de diverses symétries et de propriétés de paroi différentes, tels que la famille de matériaux de type SBA de symétries hexagonales et cubiques variables. [11, 12, 13, 14] Des conditions neutres ont été utilisées pour préparer des matériaux mésoporeux en utilisant les amines primaires non ioniques pour la synthèse, exemple du MSU matériau hexagonal désordonné et du HMS [15, 16, 17]



## Chapitre I: étude bibliographique

**Tableau I-1:** Les silicates mésoporeux principaux et les symétries correspondantes sont récapitulés dans le tableau

Code	Dimensionnalité, ordre Et groupespatial	Type des urfactant	Milieu	Diamètre des pores(nm)
<b>MCM-41</b>	2Dhexagonal( <i>P6mm</i> )	Cationique	Basique	3,70
<b>MCM-48</b>	cubique( <i>Ia3d</i> )	Cationique	Basique	3,.49
<b>FSM-16</b>	2Dhexagonal( <i>P6mm</i> )	Cationique	Basique	2,80
<b>MSU</b>	hexagonal(désordonné)	Neutre	Neutre	3,10-5,80
<b>MSU-G</b>	Lamellaire	Cationique	Neutre	3,.20
<b>SBA-1</b>	cubique( <i>Pm3n</i> )	Cat/anionique	Acide	2,00
<b>SBA-2</b>	3Dhexagonal( <i>P63/mmc</i> )	Gemini	Acide	2,22
<b>SBA-3</b>	2Dhexagonal( <i>P6mm</i> )	Cat/anionique	Acide	2,.77
<b>SBA-11</b>	cubic( <i>Pm3m</i> )	Copolymère	Acide	2,50
<b>SBA-15</b>	2Dhexagonal( <i>P6mm</i> )	Copolymère	Acide	7,.80
<b>SBA-16</b>	cubic( <i>Im3m</i> )	Copolymère	Acide	5,40
<b>KIT-1</b>	hexagonal(désordonné)	Neutre	Basique	3,52
<b>HMS</b>	hexagonal(désordonné)	Neutre	Neutre	2,80
<b>HMM</b>	3Dhexagonal( <i>P63/mmc</i> )	Cationique	Basique	2,70

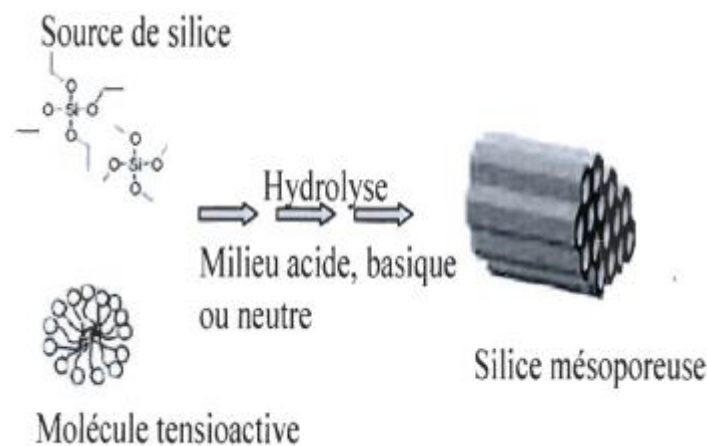
## Chapitre I: étude bibliographique

### 6-Synthèse des matériaux mésoporeux :

D'une façon générale, lors de la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments majeurs sont utilisés :

- 1- Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre pour diriger la structure finale du matériau
- 2- Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS, TMOS.....)
- 3- Un solvant (eau, éthanol.....)
- 4- Un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

La synthèse peut être schématisée comme suit:



**FigureI-3:** simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux

La formation du matériau mésoporeux peut être expliquée de la manière suivante [18] Les Molécules tensioactives comprennent une tête chargée positivement, négativement ou neutre, très hydrophile, et une longue chaîne hydrophobe. Lorsque les solutions contenant les molécules tensioactives et la source de silice sont mélangées, trois types d'interaction peuvent avoir lieu:

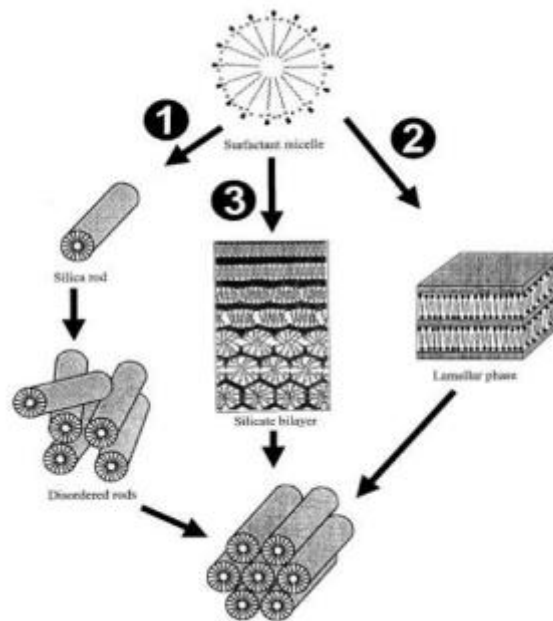
organique-inorganique, organique-organique, inorganique-inorganique. Afin de minimiser l'énergie libre du système, on observe:

- a) La formation d'une interface organique-inorganique (échange d'ions),
- b) L'organisation des micelles organiques entre eux de façon à former une structure cubique, Hexagonale ou lamellaire.
- c) La condensation de la phase inorganique.[19]

## Chapitre I: étude bibliographique

Mais pour passer des micelles de molécules tensioactives au matériau mésoporeux, plusieurs intermédiaires sont proposés : canaux désordonnés (1), structure lamellaire (2), double couche silicatée (3) (Figure I-4) [20].

Ce qui est certain, c'est que compte tenu des quantités mises en jeu, la concentration en molécules tensioactives est insuffisante pour qu'avant le mélange avec la solution contenant la source de silice il y ait formation d'un cristal liquide hexagonal de tensioactif. Cependant, dans d'autres conditions de synthèse un tel mécanisme est envisageable [21]



**Figure I-4:** simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux avec Schéma 3 intermédiaires possibles

### 7-Mécanisme des matériaux mésoporeux :

#### 7.1- Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel, découvert par Ebelmann en 1846 est utilisé pour préparer des matériaux mésoporeux à partir de Systèmes Moléculaires Organisés. La chimie du sol-gel est basée sur des réactions de polymérisation inorganique dans lesquelles un précurseur inorganique, le plus souvent un alcoxyde métallique  $M(OR)_z$ , s'hydrolyse et se condense. Les réactions de polymérisation conduisent à des espèces de plus en plus condensées, des particules colloïdales « sol » puis des « gels ».

#### 7.2- Le mécanisme d'auto-assemblage

coopératif CTM Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel. Ce mécanisme a été découvert en 1992 par les chercheurs de chez Mobil et appliqué à la Silice

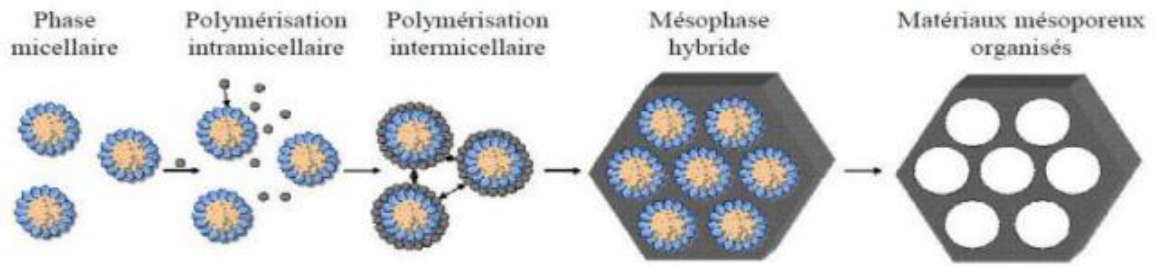


Figure I-5: Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM .4

### 7.3 Le mécanisme transcriptif LCT :

Ce mécanisme consiste à utiliser directement des cristaux liquides comme empreinte pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. Ce mécanisme a réellement été utilisé pour la première fois par Attard et al en 1995 pour préparer des silices mésostructurées à partir de tensioactifs hydrogénés non ioniques

### 8-Les applications de matériaux mésoporeux :

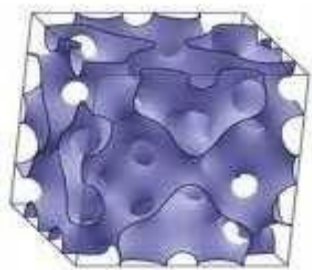
Les chercheurs se sont intéressés aux matériaux mésoporeux depuis 1992, et plus particulièrement à la maîtrise de leurs textures (épaisseur des murs, taille des pores, surface spécifique), au mécanisme de synthèse ainsi qu'à une meilleure compréhension de leurs états de surfaces et leurs modifications.

la synthèse et des applications des matériaux mesoporous ont été intensivement étudiés. Bien que les matériaux mesoporous ont été employés pour beaucoup d'applications comprenant des sondes, l'adsorption, la catalyse et d'échange ionique, [22] électronique , livraison de drogue ou diagnostics médicaux[23] chromatographie[24].

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, fortement dispersé (Bi) les nanoparticules métalliques support (d'oxyde) (NPs) ont a suscité beaucoup d'attention ces dernières années en raison de leur haute activité et/ou sélectivité dans l'oxydation importante et (De) - réactions d'hydrogénation support la plupart des applications catalytique dans le contrôle de la pollution environnemental, énergie, et chimie fine.

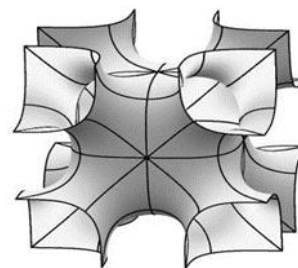
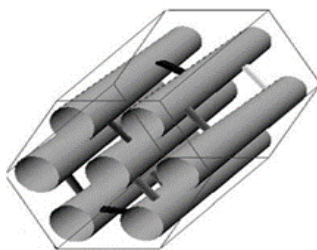
### 9-Les matériaux mésoporeux du type SBA-n

La famille des SBA-n découverte fin des années 90 par Zhao et al. à l'Université de Santa Barbara en Californie [25].



SBA-1

SBA -16



SBA-15

**Figure I-6:** Représentation schématique de quelques phases mésostructurées de la famille

SBA-n.

### 9-1 Synthèse des SBA-15

Les synthèses des SBA-15 telles que décrites dans la littérature consistent à induire la précipitation d'un matériau hybride organique et inorganique en utilisant une faible concentration en copolymères triblocs, du TétrathoxySilane (TEOS) comme précurseur de la silice et en travaillant à pH acide. Dans les publications originales [26], [27] les auteurs ont décrit que la taille des mésopores peut être modifiée en utilisant des traitements hydrothermaux, qui conduisent à une condensation des parois siliciques avant la calcination pour libérer la porosité. La température de la synthèse est un paramètre très important pour faciliter la formation des micelles, si les chaînes des blocs hydrophiles et hydrophobes sont courtes, il devient difficile de former des agrégats cylindriques. Pour des chaînes longues, on peut contourner la difficulté en diminuant la température de réaction de façon à favoriser la protonation des groupements EO et à faciliter l'agrégation des triblocs de copolymères.

L'obtention d'un matériau de structure hexagonale bien structuré requiert des concentrations en espèces organiques et inorganiques ajustées, qu'on appelle « concentration micellaire critique » (CMC). Au delà de la CMC, l'association des molécules amphiphiles se traduit par des changements importants dans le comportement des solutions.

Les conditions de synthèse que nous avons utilisées pour obtenir des silices SBA-15 avec ou sans traitement hydrothermal sont regroupées dans le tableau I.2

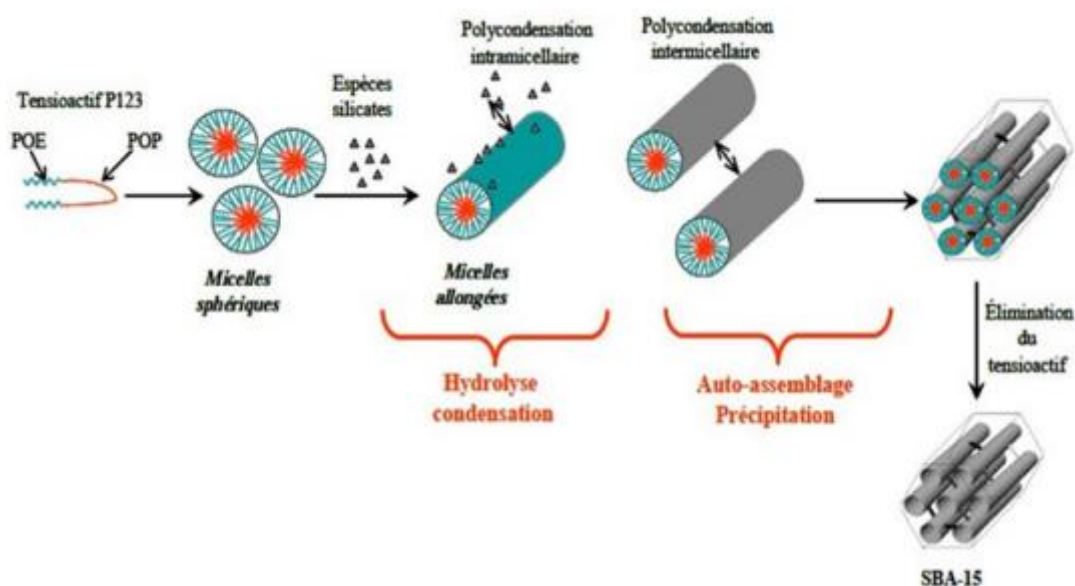
## Chapitre I: étude bibliographique

**Tableau I-2:** Différentes SBA-15 préparées et les conditions de synthèse optimisées avec des quantités de HCl et de TEOS fixes. (Pour 4g de P123 on utilise 125 ml de HCl à 1.9 mol/l et 9.15 ml de TEOS).

Supports synthétisés	Masse de Pluronic P123	Température de la synthèse	Durée de la synthèse
SBA-15C0H35°C	4g, 8g, 16g	35C°	Quelques minutes
SBA-15C24H100°C	4g, 8g, 16g	100C°	24h
SBA-15C72H100°C	4g, 8g, 16g	100C°	72h
SBA-15C24H130°C	4g, 8g, 16g	130C°	24h

### 9-2 Mécanisme de formation de SBA-15 :

Le matériau mésoporeux SBA-15 est synthétisé selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM [28]. Ce dernier, consiste à faire polymériser un précurseur de silice autour de micelles de tensioactif dans une solution aqueuse très acide selon le procédé sol-gel,



**Figure I-7 :** schéma de mécanisme de matériaux mésoporeux de type SBA-15.

Plusieurs études ont été menées sur les mécanismes de formation de la SBA-15, et bien qu'il y ait toujours des phénomènes à éclaircir, il semblerait que les interactions entre les chaînes poly (oxyde d'éthylène) et la silice soient primordiales. En effet, c'est en modulant ces interactions (en faisant varier la température de synthèse, ou en ajoutant des agents chimiques) que l'on peut modifier la taille des pores, réduire la microporosité, ou changer l'épaisseur des parois. Ces études ont investigué le mécanisme de formation de SBA-15 à l'aide de différentes techniques de caractérisation institue [29-30].

## **Chapitre I: étude bibliographique**

---

Yu et al [31], Ont proposé un mécanisme basé sur la séparation d'une phase colloïdale (colloïdal phase separation mechanism (CPSM)), suite à une étude qu'ils ont menée sur le mécanisme de formation de la silice mésoporeuse SBA-15. Ils suggèrent un mécanisme en trois étapes :

- Auto-assemblage coopératif de composites organiques/inorganiques.
- Formation d'une nouvelle phase cristal-liquide riche en agrégats tensioactif/espèces siliciques.
- Séparation de phase et croissance de mésostructures par condensation des espèces siliciques.

### **9.3 Domaines d'applications des matériaux mésoporeux de type SBA-15 :**

Les matériaux mésoporeux SBA-15 trouvent des applications dans des domaines divers et variés, en raison de leurs caractéristiques modulables. Dans cette dernière partie seront exposés quelques domaines d'applications de ce type de matériau.

La SBA-15 est utilisée dans le domaine de la catalyse , la séparation , l'immobilisation d'enzymes , l'adsorption , comme une phase stationnaire en chromatographie [36] etc. Le matériau SBA-15 est également utilisé comme agent structurant pour la synthèse du carbone mésoporeux [32].

L'équipe dirigée par le professeur L. Chérif [32] s'intéresse à la synthèse de nouveaux matériaux mésoporeux et leurs applications ; citons l'insertion et le greffage du gallium dans le matériau SBA-15 ; ces matériaux sont très actifs et sélectifs dans les réactions d'acylation et d'alkylation de « Friedel-Craft », Il faut également noter le succès de la synthèse du matériau Ga/SBA-15/Basique, ce matériau étant performant dans la benzoilation du benzène. La même équipe a reporté que les catalyseurs Pd/SBA-15 et Pt/SBA-15 sont performants dans l'oxydation totale d'un composé organique volatil modèle. Cette même équipe a également reporté que les catalyseurs Au/ cérine mésoporeuse et oxyde de cobalt mésoporeux sont très performants dans l'oxydation totale d'un composé organique volatil modèle.

Les SBA-15 peuvent accueillir de l'oxyde de vanadium afin de catalyser la réaction de déshydrogénation oxydante du propane, le palladium dans la combustion du méthane ou le nickel pour l'hydrodéchlorination sélective du 1,1,2-trichloroéthane, qui est très toxique pour l'environnement en chlorure de vinyle.

Les méthodes directes et post-synthèse ont été utilisées par Chandra Mouli et coll [38] pour la préparation de catalyseurs NiMo supportés par Al-SBA-15 (rapport molaire nominal  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  de 20). Dans la méthode de synthèse directe, lorsque la quantité de HCl dans le gel de synthèse est réduite, la teneur en aluminium dans le produit final était plus grande. Ceci a été attribué au pH du gel de synthèse, lequel alumine est condensé pour former des unités de construction structurales primaires, ce qui conduit en outre aux unités de construction secondaires. Le greffage du support post-synthèse avec Al a été effectué dans la plage de pH de  $9,0 \pm 0,5$  en utilisant de l'hexafluoroaluminate d'ammonium comme précurseur d'Al. Au



## **Chapitre I: étude bibliographique**

---

cours de ce processus, l'Al a été incorporé dans le cadre de SBA-15, ce qui a aidé à atteindre l'acidité et le diamètre de pores requis.

Les matériaux siliciques mésoporeux modifiés par les métaux de transition (Co, Ni, Mo, V....) sont des catalyseurs de choix dans l'oxydation des composés organiques volatils. Les catalyseurs à base de cobalt présentent une meilleure activité et sélectivité en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O

Szegedi et coll., montrent que les catalyseurs Co/MCM41 et Co/SBA-15 présentent la même activité catalytique dans l'oxydation du toluène. D'après ces auteurs, la haute dispersion des Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et la réductibilité sont responsables de la haute activité catalytique. Les catalyseurs Co/SBA-15 sont actifs également dans l'oxydation de l'éthyle benzène. Bailiche.Z. [39]. a incorporé le Fer dans la SBA-15 par synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide et elle a montré que la synthèse n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier pour les rapports Si/Fe utilisés (Si/Fe=20 et 60).

L'incorporation du Pt dans la SBA-15 en milieu neutre et en utilisant un surfactant neutre a été étudiée par Song et al [40], ils ont trouvé que le matériau Pt/ SBA-15 possède une structure ordonnée avec une bonne dispersion de nanoparticules de Platine.

- ❖ **Après la lecture de ce qui précède, il nous apparut intéressant d'introduire l'oxyde de magnésium et cobalt dans la matrice des matériaux mésoporeux de type SBA-15 afin de les tester en estérification des acides gras**

### **10 - cobalt :**

Les catalyseurs Co / SBA-15 et Co / SBA-16 ayant 20% en poids de cobalt ont été préparés par le procédé d'imprégnation classique. Ensuite, les traitements post-imprégnation, y compris les traitements sous vide et ultrason, ont été appliqués. Les catalyseurs synthétisés peuvent également diminuer l'interaction métal-support entraînant une activité accrue pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> sous méthanation [41]

Le Co / Al-SBA-15 peut être considéré comme un catalyseur très prometteur pour la production de biocarburants dans le domaine du diesel à partir d'huiles végétales ayant une activité L'hydrodésoxygénation (HDO) remarquable [33].

Le choix du précurseur de cobalt semble être de première importance. Martinez et al. [34], en utilisant trois sources de cobalt, le nitrate de cobalt, l'acétate de cobalt et l'acétylacétonate de cobalt, ont préparé par voie post-synthétique les matériaux Co/SBA-15. Ces auteurs ont montré que pour une même teneur en cobalt (20% en masse), une meilleure dispersion des espèces de cobalt et une plus forte interaction cobalt-support conduisant à une faible réductibilité des espèces oxyde de cobalt sont obtenues pour les matériaux synthétisés à partir des précurseurs organiques l'acétate et l'acétylacétonate de cobalt. Notons que les catalyseurs synthétisés à partir des précurseurs organiques sont moins actifs dans la réaction de Fisher-Tropsch.

Shu et al.[35] et Zhou et al.[36] ont synthétisé le matériau mésoporeux Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en utilisant le matériau mésoporeux SBA-15 comme agent structurant. Dans le premier cas la SBA-15 est



## Chapitre I: étude bibliographique

---

ajoutée à la solution de nitrate de cobalts dissous dans l'éthanol; dans le second cas le nitrate de cobalt est mélangé à la SBA-15 à l'état sec.

A la lecture de ce qui précède, il nous a paru intéressant de préparer les matériaux Co SBA-15 via différentes stratégies de synthèse et de suivre à l'aide des techniques de diffraction de rayons X, adsorption d'azote, spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, UV-Visible leur évolution structurale et texturale selon différents modes de préparation :

Le matériau SBA-15 étant moins stable qu'une zéolithe , il nous a paru intéressant de préparer un matériau mésoporeux par assemblage de nanoparticules de CoMFI autour du copolymère tribloc (OE)20(OP)70(OE)20 (OE : oxyde d'éthylène , OP : oxyde de propylène) ,surfactant utilisé pour la synthèse du matériau SBA-15.[37].

Wang et al [38] ont étudié l'effet du solvant dans lequel le nitrate de cobalt est dissout, sur la structure de la SBA-15. L'utilisation de l'acétone et de l'éthanol ne montre pas la présence de l'oxyde de cobalt  $Co_3O_4$  et le métal est incorporé dans la matrice mésoporeuse.

L'étude sur les catalyseurs à base de cobalt promus a également montré une meilleure performance catalytique [39]. De plus, selon les essais [40, 41, 42], la méthode d'incorporation ionique peut être efficace sur la surface métallique et la dispersion métallique sur le support. Rezaei et al. [43]

Un ensemble de catalyseurs monométalliques et bimétalliques supportés sur du SBA-15 à canal court a été préparé par le procédé d'imprégnation d'humidité naissante, qui a été soumis à une oxydation de FFF en THFA. Parmi ces catalyseurs, le catalyseur supporté par Ni-Co présentait une meilleure performance catalytique et une sélectivité plus élevée du THFA que les catalyseurs Ni, Co monométalliques. Les catalyseurs bimétalliques Ni-Co (10% en poids de charge de Ni dans un supportnu) avec un rapport molaire Ni / Co de 0,67 ont montré [44]

les caractéristiques de réflexion bien définies à 18,9°, 31,3°, 36,9°, 44,8°, 59,4° et 65,2° pour les catalyseurs activés par Co / SBA-15 et Zr indiquaient la présence d'espèces de cobalt cristallin de Spinelle  $Co_3O_4$  [45]. Pendant ce temps, les réflexions de et 10°-40° ont été prises comme preuve de la présence de SBA-15 .

Il a été révélé que le  $Co_3O_4$  était considéré comme la phase de surface principale du cobalt et que la surface BET et la taille des pores étaient diminuées indépendamment de la manière d'incorporation. Le degré de réduction des espèces de cobalt est passé de 80% (Co / SBA-15) à 90% (Co / Zr / SBA-15) et 85% (CoZr / SBA-15) avec l'ajout de Zr, à l'exception du Co / Catalyseur de ZrSBA-15 (74%) .[46].

Au cours des dernières décennies, d'autres supports alternatifs avec des silices mésoporeuses ont également été explorés pour offrir de nouvelles possibilités de réglage de la sélectivité des produits [47,48]. En particulier, le SBA-15 avec une aire de surface élevée et une distribution étroite des diamètres de pores permet une dispersion de Co élevée même avec des chargements métalliques élevés et peut réaliser un confinement spatial sur la taille des particules métalliques pour limiter la formation d'hydrocarbures.

Au-Co supporté sur des matériaux de silice mésoporeuse de surface élevée SBA-15 a été préparé par imprégnation naissante d'humidité avec du cobalt puis dépôt-précipitation avec Au. Pour identifier les propriétés physicochimiques, il a été caractérisé au moyen de diverses techniques. Les résultats ont montré que si le SBA-15 fournissait l'arrangement long et ordonné des canaux de support, des mélanges d'oxydes de cobalt et de nanoparticules d'or

## **Chapitre I: étude bibliographique**

---

sont dispersés dans les canaux mésoporeux, ce qui indique que les matériaux mésoporeux offrent un support de surface élevé pour les métaux [49].

Au-Co bimétallique supporté sur SBA-15 a été préparé et utilisé pour l'oxydation catalytique du toluène dans les événements des activités industrielles et de transport, Ce catalyseur a été préparé avec environ 15% en poids de cobalt puis dépôt-précipitation avec 2% en poids d'Au. [50].

Chen et al [51] ont ajusté le pH des catalyseurs Co-SBA-15 par NaOH ; les matériaux préparés à pH 3 ont une surface et un volume poreux plus élevés.

Tsoncheva et al [52] ont rapporté l'incorporation du Co par witness imprégnation dans les matériaux mésoporeux SBA-15, KIT-5 et KIT-6. Les différentes analyses ont montré une dispersion homogène du métal avec une bonne réductibilité permettant aux catalyseurs à être très actifs en oxydation d'acétate d'éthyle

Baoshan et al [53] ont étudié la synthèse par assemblage de nanoparticules de M1MFI/M2-MCM- 41(M1, M2 = Ni, Co) autour du copolymère utilisé dans la synthèse de la MCM41. Les matériaux obtenus sont mésoporeux, possèdent une surface spécifique élevée et de larges pores avec une distribution bien définie.

### **11 - L'oxyde de magnésium :**

L'oxyde de Magnésium (MgO) est un oxyde largement répandu, caractérisé par des propriétés basiques fortes. Il est d'un grand intérêt catalytique, soit comme support, soit comme promoteur. L'oxyde de magnésium est un matériau modèle des cristaux ioniques : la faible électronégativité du magnésium, et la forte électronégativité de l'oxygène font que la structure de l'oxyde de magnésium peut s'expliquer uniquement grâce à des interactions entre des particules ponctuelles chargées.

L'oxyde de Magnésium (MgO) est un oxyde polyvalent selon ses larges applications, telles que : la catalyse, traitement des déchets dangereux, matériaux anti-microbiens, matériaux réfractaires, matériaux super conducteurs. La méthode la plus classique pour la synthèse de MgO est celle de la décomposition thermique de plusieurs sels de magnésium [54-55], cependant, les particules de MgO résultants possèdent inévitablement des tailles de particules relativement grandes et non uniformes et une faible surface spécifique, ce qui n'est pas préférable pour les applications catalytiques.

Jusqu'à présent, des efforts considérables ont été consacrés pour développer de nouveaux matériaux d'oxyde mésoporeux possédants des structures uniformes. Le MgO nanostructuré est également d'un grand intérêt en raison de ses diverses propriétés, qui proviennent de sa structure spécifique.

Récemment, il y a eu plusieurs méthodes pour le synthétiser, par exemple : technique de gel moulant, technique de torche de plasma à micro-ondes, combustion directe et la technique sol-gel combinée à un agent structurant.

Les nanoparticules cristallines de MgO ont été préparé par Piya Ouarapryvan et coll [56]. Par procédé sol-gel, l'agent structurant c'était le chlorohydrate Laurylamine, L'oxyde a présenté une phase cristalline ultra pure et une surface spécifique de l'ordre de 94 m<sup>2</sup>/g.

Dans une autre étude, M. Bhagiyalakshmi et coll [57], Ont réussi à immobiliser le magnésium à différentes teneurs sur le carbone mésoporeux par synthèse directe, le matériau était testé

## Chapitre I: étude bibliographique

---

dans l'adsorption de dioxyde de carbone, Pour différentes teneurs en magnésium, le matériau 1%Mg-OCM semblait d'être le plus performant avec une adsorption de 92 mg/g à 25°C, comme il a présenté la plus basse température de régénération (200°C). Dans le même contexte,

Ning Wang et al [58], ont essayé de supporter le Nickel sur MgO/SBA-15 par poste synthétique et par synthèse directe, en vue de l'utiliser dans le reformage du méthane, ils ont trouvé que le Ni/8MgO/SBA-15 issu de synthèse directe a présenté le potentiel catalytique le plus performant vis-à-vis la conversion, la sélectivité et la stabilité (il résiste à la formation de coke).

En vue de convertir l'huile de Canola en Biodiesel, MgO mésoporeux [59] a été préparé via deux voies : avec et sans agent structurant. L'oxyde de magnésium moulé a présenté une grande stabilité thermique avec une conversion maximale.

Par co-précipitation thermique, Hongmei Cui et al [60], Ont préparé l'oxyde en utilisant les nitrates de magnésium comme source de magnésium et les carbonates de sodium NaCO<sub>3</sub> comme agent précipitant pendant 24 h suivi d'un traitement hydrothermique à 160°C. Le matériau obtenu présente une surface spécifique importante de l'ordre de 114 m<sup>2</sup> /g et un diamètre poreux moyen égal à 9.5 nm.

Des nanoparticules de MgO [61] supportés sur l'alumine mésoporeuse par imprégnation à humidité naissante, ont été testées dans l'adsorption des ions Fluorures de l'eau potable. Une élimination maximale de 90% était obtenu pour 40%MgO/Al<sub>2</sub>O ayant une surface spécifique d'environ 105 m<sup>2</sup> /g.

Anh-TuanVu et al [62], ont pu élaborer des oxydes mixtes mésoporeux à base de MgO par voie aérogel, pour éliminer l'espèce toxique le 2 Chloroethylethyl sulfide. Le résultat trouvé montre que le catalyseur 40% MgO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ayant la surface spécifique la plus faible (274 m<sup>2</sup> /g) a donné une conversion maximale (12.5%).

Chen et al [63], Ont préparé MgO mésoporeux en forme de tiges, Des nanoparticules de Mg (OH)<sub>2</sub> ressemblant à des bâtonnets ont été synthétisées via une coprécipitation humide avec certains types de très petite quantité d'ions étrangers (0,4 mol% de Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> et Zn<sup>2+</sup>). Les résultats ont montré que les cristaux de Mg (OH)<sub>2</sub> obtenus avec des ions étrangers possédaient une morphologie en forme de bâtonnet et des stabilités thermiques plus élevées alors que Mg (OH)<sub>2</sub> échantillons obtenus sans ions étrangers réalisés morphologie lamellaire, aussi le MgO subséquent calciné à partir du Mg (OH)<sub>2</sub> correspondants ont préservé les caractéristiques morphologiques d'origine, mais a présenté des structures mésoporeuses d'environ 5 nm.

Sun et al [64], Ont rapporté la synthèse du matériau mésoporeux par assemblage des nanocristaux de MgO, ils ont utilisé des fibres de coton comme agent structurant comme matrice et de l'acétate de magnésium comme précurseur du MgO.

Ces matériaux MgO mésoporeux reproduisent la structure microtubulaire ou zonale de la morphologie du coton, La structure mésoporeuse à pores étroits ressemblant à une fente peut être formée si des quantités choisies convenablement d'acétate de magnésium, Ces matériaux biomorphes de NAM MgO ont une grande surface spécifique, une grande sélectivité dans la décomposition catalytique de l'isopropanol et un potentiel de catalyseur ou de support basique efficace.

## Chapitre I: étude bibliographique

---

Par répliation rigide Jan Roggenbuck et al [65], Ont synthétisé des oxydes de magnésium mésoporeux ordonnés périodiquement en utilisant du carbone CMK<sup>-3</sup> mésoporeux comme exo template. Les produits présentent une stabilité thermique élevée et des propriétés basiques, ce qui les rend prometteurs pour une application en catalyse basique hétérogène avec un diamètre poreux de 10.25nm et une surface spécifique de 280 m<sup>2</sup> /g.

Wang et al [66], Ont étudié la Synthèse et caractérisation de différentes compositions de membranes nanocomposites de polyéthersulfone (PES) et d'oxyde de magnésium (PESMgO) et leur évaluation contre les bactéries et la synthèse et la caractérisation d'un mélange de poudres de PES greffées avec du polystyrène sulfonate, avec évaluation contre les bactéries.

Piya Ouaraipryvan et al [67], ont préparé les nanocristaux de MgO via une répliation souple, ils ont utilisé le chloro-hydrate de lauryl amine comme agent structurant, l'oxyde possède une phase cubique cristalline, et une surface spécifique de l'ordre 94 m<sup>2</sup> /g.

Zongxin Ling et al [68], Les nanoplaques de l'oxyde de magnésium mésoporeux ont été préparé par la méthode solvothermique à différentes températures (120, 150,180) °C ; Le MgO a été obtenu par recuit de Mg (OH)<sub>2</sub> à basse température. Les résultats de caractérisation par DRX, MET, et BET indiquent que l'échantillon de MgO hérite de la morphologie de la nanoplaque et de la structure monocristalline de Mg (OH)<sub>2</sub>. De plus, la nanoplaque de MgO a une structure mésoporeuse désordonnée et que l'oxyde de magnésium a présenté une surface spécifique élevée 373.2 m<sup>2</sup> /g à T : 180°C.

Qingshaw lu et al [69], La silicate de magnésium mésoporeuse a été préparée par via un procédé hydrothermal à T=140°C, ils ont utilisé la silicate de carbone (C/SBA-15) : comme source de silicium et comme support par une méthode hydrothermale ,le silicate de magnésium obtenu possédait une structure mésoporeuse ordonnée, une surface spécifique élevée de 446 m<sup>2</sup> /g, un grand volume de pores de 0,84 cm<sup>3</sup> /g et une structure hiérarchique cette méthode de synthèse ouvre une nouvelle approche pour la fabrication d'autres silicates mésoporeux ordonnés.

Ning Wang et al [70], Le Nickel supporté sur MgO/SBA-15 a été synthétisé par deux voies : synthèse directe et post synthèse, pour l'utiliser dans le vaporeformage du méthane, le Ni/8MgO/SBA-15 issu de la synthèse directe a présenté le potentiel catalytique le plus élevé : en conversion ; en sélectivité et en stabilité (il résiste au cokage). Les résultats ont montré que le MgO avait été appliqué avec succès sur les parois du silice mésoporeuse et la structure mésoporeuse de SBA-15 était bien maintenue après modification du MgO. Comparé au matériau imprégné de MgO, et L'addition de MgO a augmenté l'activité catalytique initiale de Ni /SBA-15.

Ramasamy Anbarasan et al [71], ont synthétisé l'oxyde de magnésium (MgO) par la méthode sol-gel assistée par ultrasons. Dont l'effet de l'ultrason est d'augmenter la vitesse des réactions de synthèse et l'obtention des cristaux plus petits avec une répartition de taille plus uniforme, les échantillons synthétisés ont été caractérisés par diverses techniques analytiques, qui ont confirmé que les particules de MgO ainsi obtenues avaient des structures hiérarchiques de grande pureté et que leur taille variait entre 30 nm et plusieurs µm. Les particules ont une forme uniformément sphérique.

LathaKumari et al [71], ont synthétisé un hydroxyde de magnésium (Mg (OH)<sub>2</sub>) nanostructuré par voie hydrothermale en utilisant le sel de magnésium comme matière première. L'hydroxyde a été décomposé à 450 °C pour obtenir le MgO, ce dernier a montré une bonne activité optique dans la région UV.

### Partie 02 : : recherche bibliographique sur les tétrazoles

#### 1-Introduction

Depuis le début de l'humanité, l'Homme a utilisé la nature pour subvenir à ses besoins, incluant notamment l'utilisation de plantes à des fins médicinales. Un important registre, le papyrus d'Ebers, faisant état de l'utilisation de 700 plantes en médecine traditionnelle, a été retrouvé et daté de l'Antiquité (2900 av. J-C).[72] Depuis, les produits naturels suscitent la curiosité au sein de la communauté scientifique. Alors que seulement 10% de la biodiversité ont été explorés d'après les dernières estimations, la découverte de nouveaux traitements reste un enjeu capital face à l'apparition continue de nouvelles maladies. [73] À l'interface entre la chimie et la biologie, l'étude des produits naturels permet la conception de médicaments qui n'auraient pas vu le jour en s'appuyant seulement sur la chimie combinatoire.[73] Un important nombre de médicaments sont en fait une réplique des structures trouvées dans la nature, la plupart contenant au moins un azacycle aromatique.

#### 2- Généralités et nomenclature

Les tétrazoles sont des hétérocycles aromatiques à 5 chaînons constitués de 4 atomes d'azote et d'un atome de carbone. Il s'agit de cycles stables ayant le ratio d'azote/carbone le plus élevé en chimie organique. Les tétrazoles peuvent exister sous deux formes tautomères généralement en équilibre. Néanmoins, cet équilibre peut être déplacé par la présence de substituants sur le carbone ou selon la polarité du solvant.[74] Selon la substitution, les tétrazoles peuvent être non-, mono- ou disubstitués en suivant la nomenclature présentée à la Figure 8. Plus rarement, ils peuvent être trouvés sous forme de sels chargés positivement alors appelés tétrazoliums lorsqu'ils sont trisubstitués.

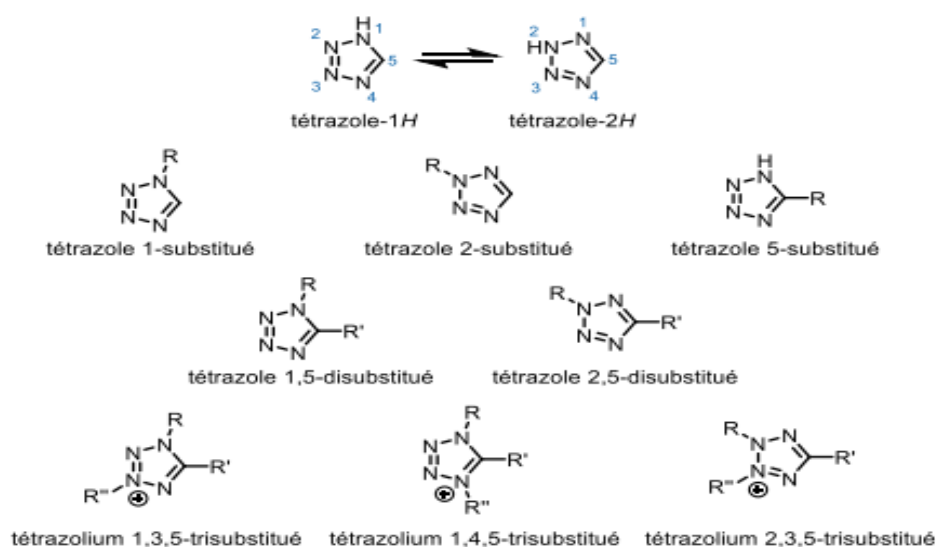


Figure I-8: Formes tautomères des tétrazoles et nomenclature

## Chapitre I: étude bibliographique

La première synthèse d'un tétrazole est attribuée au chimiste suédois Bladin en 1885. La structure proposée était le 1-phenyl-5-carbonitrile tétrazole même si de nombreux doutes ont subsisté les années suivantes. Plus tard, Hantzsch et Vagt ont rapporté la synthèse du 5-aminotétrazole par la cycloaddition [3+2] entre une cyanamide et l'acide hydrazoïque. Depuis,[75] plusieurs méthodes de synthèse ont été développées et de nouvelles publications apparaissent régulièrement à l'heure de l'écriture de cette thèse.

### 3- Propriétés acido-basiques

Lorsque le tétrazole n'est pas N-substitué, son pKa est similaire à celui d'un acide carboxylique. Quelques valeurs comparatives sont données dans le Tableau I-3. Dans la série des azoles, une telle acidité est unique aux tétrazoles. En effet, le pKa de différents azoles par titrage spectrophotométrique a été mesuré expérimentalement tel que: pyrazole: 13.88; imidazole: 13.87; 1,2,4-triazole: 9.74; tétrazole: 4.26. Ces valeurs indiquent une nette variation de l'acidité en fonction du nombre d'atomes d'azote dont le nombre élevé chez les tétrazoles conduit à l'appauvrissement électronique du cycle et donc à l'abaissement du pKa.[76]

Tableau I-3 Comparaison de l'acidité entre les acides carboxyliques et les analogues tétrazoles 5- substitués

R =	H	Me	Et	Ph	4-MeOPh	4-NO <sub>2</sub> Ph
pKa (R-COOH)	3.77	4.76	4.88	4.21	4.25	3.43
pKa (R-CN <sub>4</sub> H)	4.70	5.50	5.59	4.83	4.75	3.45

### 4- Les tétrazoles à l'état naturel :

Une autre singularité du noyau tétrazole est que, à notre connaissance, celui-ci ne se trouve pas à l'état naturel contrairement aux imidazoles ou pyrazoles. Il s'agit d'un motif considéré comme purement synthétique. Cependant, il a été rapporté qu'après avoir inoculé une culture de dinoflagellés *Gymnodinium breve* dans de l'eau de mer artificielle, l'extraction des toxines produites par les microorganismes a conduit à l'isolement de la phtalazine 1.16 dont la structure a été identifiée par diffraction des rayons X. Ce composé intrigant qui possède à la fois un noyau tétrazole et un azoture, avait été synthétisé pour la première fois par Stollé en 1932, bien avant cette découverte de 1985. Alors que le noyau phtalazine a été trouvé en une seule autre occasion dans la nature, il semblerait qu'aucun produit naturel comprenant un groupement azoture n'ait été isolé jusqu'alors. Ainsi, pour expliquer la formation de 1.16, il faudrait supposer que la dihydralazine 1.17 soit formée dans le milieu de culture et qu'elle soit transformée par nitrosation enzymatique (Figure I-9). Si cette hypothèse est tangible du fait que les hydrazines et les nitrosamines peuvent être d'origine naturelle, il est fort probable que la formation de 1.16 soit issue d'une contamination plutôt que d'une biosynthèse. En effet, avec 8 atomes d'azote pour autant d'atomes de carbone, le composé est même répertorié



## Chapitre I: étude bibliographique

comme "potentiellement explosif" dans le Dictionnaire des Produits Naturels. Malheureusement, à moins de pouvoir isoler 1.16 à partir d'une souche naturelle de *G. breve* extraite des marées rouges en Floride, l'authenticité de ce produit reste en suspens.[26]

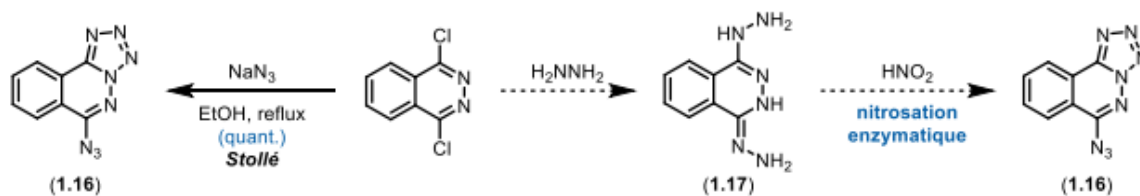


Figure I-9: Structure de l'unique produit supposé naturel comprenant un tétrazole et biosynthèse possible

La présence d'une telle phthalazine à l'état naturel est par conséquent douteuse. Toutes ces observations amènent à penser que les tétrazoles sont purement des produits synthétiques, et s'ils ne sont pas naturellement présents sur Terre, ils s'avèrent pour autant, être très employés en chimie organique.

## 5-Utilisation des tétrazoles

### 5.1 Synthèse organique

Cette sous-partie a pour but d'illustrer la variété des réactions dans lesquelles les tétrazoles sont employés comme substrats de départ pour fournir d'autres motifs après transformation. Les exemples sélectionnés sont ceux qui présentent un intérêt synthétique où les produits de réaction ont été isolés et caractérisés. Les publications mentionnant la formation de certains produits en phase gazeuse ou l'interception d'intermédiaires par le biais d'analyses spectrales sont donc volontairement omises.

#### 5.1.1 Précurseurs d'alcynes La structure du noyau tétrazole

peut être potentiellement vue comme un atome de carbone et deux molécules de diazote: s'il est possible de cliver le cycle ainsi, le dégagement de deux molécules de gaz permettrait d'avoir un facteur entropique favorable. Ce principe a été mis en œuvre pour former des alcynes en passant par un carbène vinylique. La réaction fondatrice est attribuée à Behringer et Matner qui, en 1966, ont rapporté la pyrolyse d'un 5- $\alpha$ -halo-1H-tétrazole 1.18 ou d'un 5- $\alpha$ -hydroxy-1H-tétrazole conduisant à la formation du diphenylacétylène 1.19. [78] L'idée a ensuite été reprise et adaptée plus généralement au groupement hydroxyle par Wardrop et Komenda .[79]

l'utilisation des tétrazoles possédant un bon groupement partant (LG) en  $\alpha$  est une bonne alternative aux autres méthodes plus anciennes d'homologation des carbonyles en alcynes. Toutes ces réactions passent par un carbène vinylique qui peut également être diversifié dans la formation de cyclopentènes ou autres hétérocycles par insertion C-H [1,5].[80]

## ***Chapitre I: étude bibliographique***

---

### **5.1.2. Couplage nucléotidique / Catalyseur**

En plus de leur utilité comme substrats de départ, les tétrazoles peuvent catalyser certaines réactions. Les couplages nucléotidiques sont une des applications principales des tétrazoles en tant que catalyseurs. La synthèse d'oligonucléotides a connu un essor important ces dernières années dû à l'élaboration de thérapies dites "antisens".[81] L'étape cruciale de la synthèse réside essentiellement dans le couplage entre deux nucléotides. La voie principale passe par la substitution nucléophile d'une phosphoramidite 1.30 par l'hydroxyl 5' du nucléoside 1.29 souvent supporté sur résine solide. Cette substitution ne peut se faire en l'absence de catalyseur et les tétrazoles font partie des espèces les plus utilisées dans l'activation des phosphoramidites. Le mécanisme de l'activation par le tétrazole-1H est bien connu et il a été démontré que le tétrazole exerce deux rôles dans la réaction.[82] Tout d'abord, son acidité permet la protonation de l'amine de la phosphoramidite 1.31 (généralement, la diisopropylamine) la rendant encore meilleur groupement partant. Ensuite, le tétrazole substitue l'amine 1.32 pour générer l'intermédiaire 1.33 hautement réactif permettant la formation de la phosphite 1.34 et du sel de tétrazolate d'ammonium par substitution de l'alcool nucléosidique. D'autres tétrazoles, comme le 5-(benzylmercapto)-tétrazole-1H ou les tétrazoles arylsulfonates ont également été utilisés pour favoriser certaines réactions où le simple tétrazole-1H s'avérait inefficace.

Finalement, les tétrazoles ont été utilisés comme substitués du groupement acide carboxylique de la proline en organocatalyse. Les réactions les plus communes sont les adolisations, la réaction de Mannich ou les additions de nitro-Michael. En général, ces réactions sont effectuées dans des solvants très polaires comme le DMSO, le méthanol ou encore l'eau. Ces restrictions posées par le solvant ne permettent pas nécessairement une bonne solvataion des substrats lipophiles. Les tétrazoles sont davantage solubles dans les solvants organiques et étendent ainsi le champ d'application de la proline.[83] Également, il est possible de diminuer la charge du catalyseur tout en ayant des rendements et sélectivités similaires.

### **5.2. Chimie médicinale**

Les composés qui comportent une unité tétrazole s'avèrent actifs dans la plupart des domaines de la chimie médicinale: antiviraux, antibiotiques, antifongiques, antihypertenseurs, anticancéreux et anti-inflammatoires pour ne citer qu'eux. Les propriétés biologiques de ces composés dépendent notamment de la façon dont l'unité tétrazole est substituée.

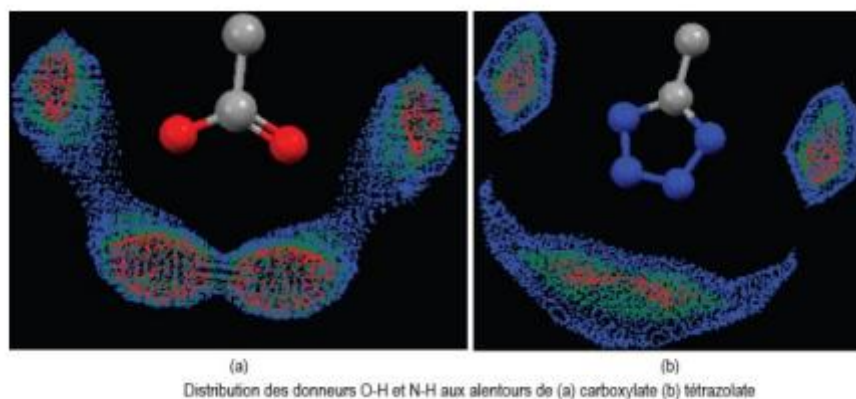
#### **5.2.1 Tétrazoles 5-substitués**

le noyau tétrazole est une meilleure délocalisation de la charge négative par rapport au carboxylate. Par ailleurs, la taille du tétrazole est légèrement supérieure à celle de l'acide carboxylique. Ces deux différences peuvent néanmoins conduire à une diminution de l'affinité avec la cible biologique. Par conséquent, la substitution d'un acide carboxylique par un tétrazole n'est pas nécessairement avantageuse et il est difficile de prévoir les effets qu'aura ce remplacement. Une étude computationnelle des données cristallographiques a montré que les tétrazolates possédaient un environnement propice aux liaisons hydrogènes plus grand que celui des carboxylates. La Figure I.10 montre la probabilité de présence de résidus O-H ou N-



## Chapitre I: étude bibliographique

H donneurs à proximité des groupements carboxylate et tétrazolate. Les nuages de points obtenus proviennent des molécules enregistrées dans la Cambridge Structural Database (CSD) et ont été calculés par le logiciel Isostar®. [84]



**Figure I-10:** Distribution des donneurs d'hydrogène à proximité d'un carboxylate ou d'un tétrazolate

Même si remplacer un acide carboxylique par un tétrazole n'est pas toujours favorable, les subtiles différences entre les deux motifs peuvent amener à une amélioration considérable du candidat médicament. Il est fort à parier que l'essor des tétrazoles 5-substitués persiste durant les prochaines années et que de nouveaux médicaments en contenant fassent leur apparition.

### 5.2.2. Tétrazoles N-monosubstitués

Peu d'exemples d'utilisation des tétrazoles monosubstitués en position 1 ou 2 en chimie médicinale existent. La plupart des composés importants sont des dérivés appartenant à la famille des céphems.<sup>15</sup> L'exemple phare est la Cefazoline (1.40), une céphalosporine de 1ère génération administrée par injection. Un autre exemple pouvant être cité est le TAK-457 (1.41), un antifongique dont le développement a cependant été arrêté en phase III des études cliniques (Figure I-11).

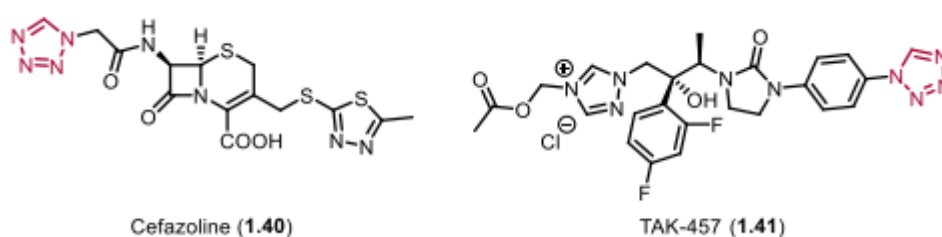


Figure I-11: Structure des composés bioactifs contenant un tétrazole 1-substitué

## Chapitre I: étude bibliographique

L'intérêt des tétrazoles 1-substitués a par la suite connu un déclin, même s'ils possèdent des propriétés intéressantes comme la capacité de se lier au fer de l'hème. Par ailleurs, aucun médicament contenant un tétrazole 2-substitué n'a vu le jour jusqu'alors, la difficulté de leur synthèse étant une des causes probables de leur non-existence. [46]

### 5.2.3. Tétrazoles 1,5-disubstitués



**Figure I-12:** Données géométriques d'une amide cis et de l'analogue tétrazole 1,5-disubstitué

**Les tétrazoles 1,5-disubstitués** sont notamment efficaces comme inhibiteurs de la protéase du VIH (Virus de l'Immunodéficience Humaine) et de la Cyclooxygénase 2 (COX<sup>2</sup>), cible importante dans l'inflammation ou certains cancers.[86] Ces exemples sont des voies prometteuses mais n'ont cependant jamais été utilisés comme traitements thérapeutiques. Les 5-thiotétrazoles 1- substitués sont quant à eux présents dans les trois premières générations d'antibiotiques et forment au moins 7 médicaments disponibles sur le marché. Comme la Cefazoline (1.40), les molécules sont également des céphems. Les variations structurales ont lieu notamment sur la partie amide secondaire, alors que le cycle 1,3,4-thiadiazole est remplacé par un tétrazole

Les tétrazoles sont utilisés dans de nombreux domaines autres que ceux de la chimie organique et médicinale. En fait, leur utilisation en chimie médicinale est très récente par rapport au reste de leurs applications, les principales étant les explosifs, les colorants ou encore comme ligands en chimie de coordination.[87]

### 6-Voies de synthèse

Si la première synthèse d'un tétrazole par Bladin date de 1885, l'engouement pour ce motif n'a eu lieu qu'à partir des années 1950.[88] Avant cette période, les chimistes de l'époque, Bladin inclus, ne voyaient pas les applications potentielles que pouvait avoir un tel cycle. Dès lors, les outils synthétiques permettant l'accès aux différents modes de substitution des tétrazoles ont connu un développement continu. Le choix de la voie de synthèse privilégiée est d'ailleurs généralement guidé par la substitution du produit final voulant être obtenu. Si les méthodes de synthèse de tétrazole sont très diverses, toutes ont en commun l'utilisation d'une source d'azote pour former le cycle. Les sources du carbone et de l'azote restants sont nombreuses et font intervenir des groupements fonctionnels plus communs en chimie organique, dont quelques exemples sont donnés dans cette sous-partie.

## Chapitre I: étude bibliographique

### 6.1. Tétrazoles 5-substitués

À partir de nitriles La cycloaddition [3+2] d'un nitrile avec un azoture inorganique est sans doute la réaction la plus utilisée pour obtenir des acides tétrazoliques C-substitués. Historiquement, Vagt et Hantzsch utilisaient l'acide hydrazoïque  $\text{HN}_3$  comme source d'azoture. Mélangé avec un nitrile dans un solvant type benzène, la solution ainsi obtenue était agitée à chaud pendant plusieurs jours. Néanmoins, l'acide hydrazoïque présente de sérieuses limitations puisqu'il s'agit d'un liquide à faible point d'ébullition ( $37\text{ }^\circ\text{C}$ ), explosif, dont les vapeurs sont léthales par inhalation. En 1958, Finnegan, Henry et Lofquist ont proposé une alternative consistant à utiliser des sels d'azoture d'ammonium dans le DMF ou le DMSO.[89] Ces sources d'azoture étaient ensuite chauffées à  $100\text{-}120\text{ }^\circ\text{C}$  avec des dérivés du benzonitrile pour obtenir les tétrazoles correspondants en moins d'une journée.

Il s'agit d'une des méthodes les plus utilisées encore aujourd'hui. Les auteurs ont également noté que la présence de groupements électroattracteurs sur le cycle aromatique augmentait la cinétique de la réaction. Également, l'ajout d'un catalyseur acide (Brönsted ou Lewis) favorisait grandement la formation du tétrazole.

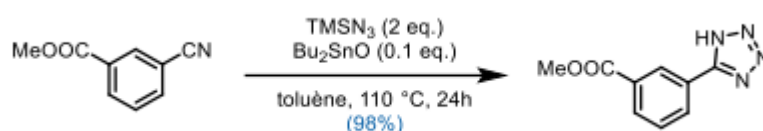


Figure I-13: Exemple de la formation de tétrazole par Wittenberger

La formation de tétrazole à partir de nitrile et d'azoture peut suivre deux voies réactionnelles qui dépendent notamment de la nature de l'azoture utilisé. Il s'agit soit d'une cycloaddition [3+2] concertée (voie a), soit de l'addition de l'azoture sur le nitrile suivi de la cyclisation (voie b) (Figure I-14). L'équipe du Pr. Sharpless a prouvé que la voie b était plus favorable thermodynamiquement que la voie a lorsque le milieu réactionnel était protique.[90] L'activation du nitrile par le catalyseur (un proton ou le zinc en l'occurrence) s'avère être l'élément critique dans la réaction. Les auteurs ont estimé que l'ajout de zinc diminuait l'énergie d'activation de  $5\text{-}6\text{ kcal.mol}^{-1}$

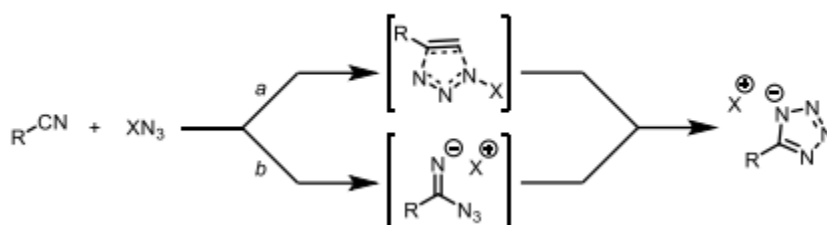


Figure I-14: Mécanismes possibles de formation de tétrazoles

## **Chapitre I: étude bibliographique**

---

### **Références :**

- [1] A. Corma, Chemical reviews, 97, 2373-2420, (1997).
- [2] B.-h. Zhang, D.-y. Wu, W. Chong, S.-b. HE, Z.-j. ZHANG, H.-n. KONG, Journal of Environmental Sciences ,19, 540-545, (2007).
- [3] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck, nature ,359, 710-712, (1992).
- [4] C.A. Fyfe, Fu, G., Am, J, Chem.Soc ,117, (1995).
- [5] G.J.d.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chemical reviews 102 4093-4138(2002).
- [6] M. Kruk, M. Jaroniec, Chem. Mater. 13 3169(2001).
- [7] F.Di Renzo, H.Cambon et R.Dutrate, Micro. Mater. 10 (1997) 283.
- [8] V.Chiola,J.E.Ritsko et C.D.Vanderpool, US.Patent. 3 (1971) 556.
- [9] T.Yanagisawa,T.Shimizu, K.Kuroda, C.Kato, Bull.Chem.Soc.Japan. 63 (1990) 988.
- [10] S.Inagaki, Y.Fukushima, K.Kuroda, J.Chem.Soc-Chem.Commu (1993) 680.
- [11] T.Yanasigawa, T. Shimizu, K. kuroda, C. Kato, Bull. Chem . Soc.Jpn,1990,63 ,988.
- [12] J.S . Beck , Brevet USA N<sup>o</sup> 5057296,1991 .
- [13] C.T.Kresge, M. E.Leonowicz, W. J.Roth, J. C.Vartuli, J. S. Beck. Nature 359 (1992) 710.
- [14] J.S.Beck, J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Leonowicz, C. T.Kresge, K.D.Schmitt, C.T.W.Chu, D. H.Olsen, E. W.Sheppard, S. B.McCullen, J. B.Higgins, J.L.Schlenker, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10834.
- [15] Q. S. Huo; D. I. Margolese; U. Ciesla; P. Y. Feng; T. E. Gier; P. Sieger; R. Leon; P. M.
- [16] D. Y. Zhao; Q. S. Huo; J. L. Feng; B. F. Chmelka; G. D. Stucky; ”. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 6024-6036.
- [17] S. Inagaki; S. Grun; Y. Fukushima; O. Terasaki; . J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 9611-9614.
- [18] R. Ryoo; J. M. Kim ;C. H. Ko; C. H. Shin;, J. Phys. Chem., 1996, 100, 17718-17721.
- [19] W. Zhang; T. R. Pauly; T. J. Pinnavia; “ (S0I0) AssemblyPathway”, Chem. Mater, 1997, 9, 2491-2498
- [20] M. Mesa, L. Sierra, B. López, A. Ramirez and J.-L. Guth, Solid State Sciences 2003, 5, 1303-1308.
- [21] N. ŞAHİN and A. ERASLAN, Research Highlights in Education and Science 2016 2016, 103.

## ***Chapitre I: étude bibliographique***

---

- [22] D. Majda, W. Makowski, M. Mańko, K. Mlekodaj, A. Michalik-Zym, B. D.
- [23] J.F.Q. D.Zhao, Huo, N. Melosh, G.H. Frederickson, B.F. Chmelka et G.D. Stusky, *Sci* 279 .548. 1998.
- [24] A. Corma, *Chemical reviews*, 97, 2373-2420, (1997).
- [25] W. Yue, W. Zhou, *Chem. Mater.* 19.2359. (2007).
- [26] B.-h. Zhang, D.-y. Wu, W. Chong, S.-b. HE, Z.-j. ZHANG, H.-n. KONG,
- [27] G. Øye, J. Sjöblom, M. Stoker, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 89, 439, (2001).
- [28] C.Z. Yu, J. Fan, B. Z. Tian, D. Y. Zhao, *Chem. Mater*, 16, 889, (2004).
- [29] M. Mesa, L. Sierra, J. L. Guth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 112, 338, (2008).
- [30] M. Anbia, R. Dehghan, *Journal of Environmental Sciences* 26,1541, (2014).
- [31] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Colloid. Interface. Sci*, 180.623, (1996).
- [32] K. Chandra Mouli, K. Soni, A. Dalai, J. Adjaye. *Appl. Catal. A General* .404, 21,29, (2011).
- [33] H. Ma, J. Xu, C. Chen, Q. Zhang, J. Ning, H. Miao, L. Zhou et X. Li, *Catal.Lett.* 113.104, (2007).
- [34] Z. Bailiche. *Mémoire de magister, Université Aboubekr Belkaid-Tlemcen*, (2008)
- [35] S. Pathan, P. Solanki and A. Patel, *Microporous and mesoporous materials* 2018, 258, 114-121.
- [36] Y. Yang, C. Ochoa-Hernández, A. Víctor, P. Pizarro, J. M. Coronado and D. P. Serrano, *Applied Catalysis B: Environmental* 2014, 145, 91-100.
- [37] A. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz, *J. Catal.* 220.486. 2003.
- [38] P. Shu, J. Ruan, C. Gao, H. Li, S. Che, *Micro. Meso. Mater.* 123 () 314. 2009.
- [39] Z. Bailiche. *Mémoire de magister, Université Aboubekr Belkaid-Tlemcen*, (2008)
- [40] Ye Wang, Masato Noguchi, Yoshimoto Takahashi, Yasuo Ohtsuka *Catalysis Today* 68. 3-9. 2001.
- [41] Ferreira-A, Guerrero-R1. *Appl Catal A General*.170(1):177e87. 2000.
- [42] Taherian Z, Yousefpour M, Tajally M, Khoshandam B. *Int J Hydrogen Energy* .42(26):16408e20.2017.
- [43] Imperor-Clerc M, Bazin D, Appay MD, Beaunier P, Davidson A. *Chem Mater* .16(9):1813e21.2004.
- [44] Kaydouh MN, El Hassan N, Davidson A, Casale S, El Zakhem H, Massiani P. *Microporous Mesoporous Mater* .220:99e109. 2016.
- [45] Rezaei M, Alavi SM, Sahebdehfar S, Yan Z-F. *Syngas . J Nat Gas Chem* .15:327e34.2006.

## ***Chapitre I: étude bibliographique***

---

- [46].Shuai. Li.Yuan. W.Lijing .G.Microporous and Mesoporous Materials 262 .154–165 .2018.
- [47] .L.Wu,Z.Li,J.Wu,D.Zhang,FuelProcess.Technol.134 .449–455.2015.
- [48].Zhuo Li, Jinhua .W. A:Chemical 424.384–392. 2016.
- [49].A.Y.Khodakov,R.Bechara,A.Appl.Catal.A:Gen.254 .273–288.2003.
- [50].A.Y.Khodakov,A.Griboval-Constant,R.Bechara,J.Catal.206 . 230–241.2002.
- [51].Zhimin .W, Li Zhang .Q, Guan .M, S0025-5408 00354-2 . 2015.
- [52].Z. Lou, R.Wang, H?Sun, Y.Chen .Microporous and Mesoporous Materials 110.347–354 .2008.
- [53].Tanya Tsoncheva , Ljubomira Ivanova, Jessica Rosenholm , Mika Linden Applied CatalysisB: Environmental 89 .365–374. 2009.
- [54].Baoshan Li a, Xiao Li a, Junqing Xu a, Xinmei Pang b, Xiaohui Gao b, Zhiyuan Zhou. Journal of Colloid and Interface Science 346.199–207.2010.
- [55] P. Ouraipryvan, T. Sreethawong and S. Chavadej, Materials Letters, 63, 1862-1865, (2009).
- [56] M. Bhagiyalakshmi, P. Hemalatha, M. Ganesh, P. M. Mei and H. T. Jang, Fuel,90, 1662-1667, (2011).
- [57] N. Wang, X. Yu, K. Shen, W. Chu and W. Qian, International Journal of Hydrogen Energy,38, 9718-9731, (2013).
- [58] H. Jeon, D. J. Kim, S. J. Kim and J. H. Kim, Fuel Processing Technology,116, 325-331, (2013).
- [59] H. Cui, X. Wu, Y. Chen and R. I. Boughton, Materials Research Bulletin,50, 307-311, (2014).
- [60] D. Dayananda, V. R. Sarva, S. V. Prasad, J. Arunachalam, P. Parameswaran and N. N. Ghosh, Applied Surface Science,329, 1-10, (2015).
- [61] A.-T. Vu, S. Jiang, K. Ho, J. B. Lee and C.-H. Lee, Chemical Engineering Journal,269, 82-93, (2015). [62] D. Chen, L. Zhu, P. Liu, H. Zhang, K. Xu, M. Chen, Journal of Porous Materials,16,13- 18, (2009).
- [63] R.-Q. Sun, L.-B. Sun, Y. Chun, Q.-H. Xu, H. Wu, Microporous and Mesoporous Materials,111,314-322, (2008).
- [64] J. Roggenbuck, M. Tiemann, Journal of the American Chemical Society,127,1096-1097, (2005). [65] G. Wang, L. Zhang, H. Dai, J. Deng, C. Liu, H. He, C.T. Au, Inorganic chemistry,47 ,4015-4022, (2008).
- [66] P. Ouraipryvan, T. Sreethawong, S. Chavadej, Materials Letters ,63,1862-1865, (2009).
- [67] Z. Ling, M. Zheng, Q. Du, Y. Wang, J. Song, W. Dai, L. Zhang, G. Ji, J. Cao, Solid State Sciences,13, 2073-2079, (2011).
- [68] Q. Lu, Q. Li, J. Zhang, J. Li, J. Lu, Applied Surface Science,360, 889-895, (2016).
- [69] N. Wang, X. Yu, K. Shen, W. Chu, W. Qian, international journal of hydrogen energy, 38 9718-9731, (2013).

## ***Chapitre I: étude bibliographique***

---

- [70] P. Tamilselvi, A. Yelilarasi, M. Hema, R. Anbarasan, *Nano Bulletin*, 2, 130-106, (2013).
- [71] L. Kumari, W. Li, C.H. Vannoy, R.M. Leblanc, D. Wang, *Ceramics International*, 35, 3355-3364, (2009).
- [72] Cragg, G. M.; Newman, D. J. *Biodiversity: A Continuing Source of Novel Drug Leads. Pure and Applied Chemistry* 2005, 77, 7–24.
- [73] Dias, D. A.; Urban, S.; Roessner, U. *A Historical Overview of Natural Products in Drug Discovery. Metabolites* 2012, 2, 303–336.
- [74] Popova, E. A.; Trifonov, R. E. *Synthesis and Biological Properties of Amino Acids and Peptides Containing a Tetrazolyl Moiety. Russian Chemical Reviews* 2015, 84, 891–916.
- [75] Hantzsch, A.; Vagt, A. *Mittheilungen Aus Dem Chemischen Institut Der Universitat Wiirzburg. Ueber Das Sogenannte Diazoguanidin ; Justus Liebig's Ann. Chem.* 1901, 314, 339–369.
- [76] Catalan, J.; Menendez, M.; Elguero, J. *On the Relationships between Basicity and Acidity in Azoles. Bulletin de la Societe Chimique de France* 1985, 1, I30–I33.
- [77] Hossain, M. B.; van der Helm, D.; Sanduja, R.; Alam, M. *Structure of 6-Azidotetrazolo[5,1- a]Phthalazine, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>8</sub>, Isolated from the Toxic Dinoflagellate Gymnodinium Breve. Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* 1985, 41, 1199–1202.
- [78] Behringer, H.; Matner, M. *EIN NEUER ABBAU DES TETRAZOLRINGS ACETYLENE AUS SUBSTITUIERTEN 5-METHYL-1H-TETRAZOLEN. Tetrahedron Letters* 1966, 15, 1663–1669.
- [79] Wardrop, D. J.; Komenda, J. P. *Dehydrative Fragmentation of 5-Hydroxyalkyl-1 h - Tetrazoles: A Mild Route to Alkylidenecarbenes. Organic Letters* 2012, 14, 1548–1551.
- [80] Yoneyama, H.; Uemura, K.; Usami, Y.; Harusawa, S. *Synthesis of Five-Membered Unsaturated Compounds from Ketones via Cyanophosphates under Neutral Conditions: [1,5]-C–H Insertion of Alkylidene Carbenes Generated by Tetrazole Fragmentation. Tetrahedron* 2017, 73, 6109–6117.
- [81] Russell, M. A.; Laws, A. P.; Atherton, J. H.; Page, M. I. *The Mechanism of the Phosphoramidite Synthesis of Polynucleotides. Organic and Biomolecular Chemistry* 2008, 6, 3270–3275.
- [82] Berner, S.; Mühlegger, K.; Seliger, H. *Studies on the Role of Tetrazole in the Activation of Phosphoramidites. Nucleic Acids Research* 1989, 17, 853–864.
- [83] Cobb, A. J. A.; Shaw, D. M.; Longbottom, D. A.; Gold, J. B.; Ley, S. V. *Organocatalysis with Proline Derivatives: Improved Catalysts for the Asymmetric Mannich, Nitro-Michael and Aldol Reactions. Organic and Biomolecular Chemistry* 2005, 3, 84–96.
- [84] Allen, F. H.; Groom, C. R.; Liebeschuetz, J. W.; Bardwell, D. A.; Olsson, T. S. G.; Wood, P. A. *Journal of Chemical Information and Modeling* 2012, 52, 857–866.
- [85] Hayashi, R.; Kitamoto, N.; Iizawa, Y.; Ichikawa, T.; Itoh, K.; Kitazaki, T.; Okonogi, K. *Efficacy of TAK-457, a Novel Intravenous Triazole, against Invasive Pulmonary*



## ***Chapitre I: étude bibliographique***

---

Aspergillosis in Neutropenic Mice. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 2002, 46, 283–287.

[86] Jawabrah Al-Hourani, B.; Al-Awaida, W.; Matalka, K. Z.; El-Barghouthi, M. I.; Alsoubani, F.; Wuest, F. Structure–Activity Relationship of Novel Series of 1,5-Disubstituted Tetrazoles as Cyclooxygenase-2 Inhibitors: Design, Synthesis, Bioassay Screening and Molecular Docking Studies. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* 2016, 26, 4757–4762.

[87] Koldobskii, G. I.; Ostrovskii, V. A.; Popavskii, V. S. Advances in the Chemistry of Tetrazoles. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 1982, 965–988.

[88] Ostrovskii, V. a; Koldobskii, G. I.; Trifonov, R. E. 6.07 - Tetrazoles. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry {III}* 2008, 257–423.

[89] Finnegan, W. G.; Henry, R. A.; Lofquist, R. An Improved Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles. *Journal of the American Chemical Society* 1958, 80, 3908–3911.

[90] Himo, F.; Demko, Z. P.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B. Why Is Tetrazole Formation by Addition of Azide to Organic Nitriles Catalyzed by Zinc(II) Salts? *Journal of the American Chemical Society* 2003, 125, 9983–9987.





*Chapitre II : Les techniques  
expérimentales*

## Chapitre II : Les techniques expérimentales

---

### 1-Introduction :

Les matériaux mésoporeux sont caractérisés par diverses techniques de caractérisations. Ces caractérisations permettent de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques de ces matériaux qui sont utilisés dans divers applications. Les principales techniques des caractérisations pour identifier, les morphologies, les structures des pores, les liaisons et les mécanismes de formations de ces matériaux, sont proposés par la suite :

- **Diffraction des Rayons X (DRX).**
- **Détermination de la surface spécifique SBET, volume poreux et dimension des pores par adsorption-désorption d'azote N<sub>2</sub>.**
- **Caractérisation par la spectroscopie infra rouge à transformation fourrier.**

### 2-Les diffractions des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X constitue l'outil principal pour déterminer la nature des phases cristallisées, leur structure et éventuellement pour en analyser le degré de cristallinité. Dans les solides cristallins où les atomes ou groupe d'atome sont disposés de façon périodique, le rayonnement X diffracté n'est constructif (ou cohérent) que dans les directions pour lesquelles les rayons diffractés sont en phase. Ce phénomène de diffraction des rayons X est soumis aux conditions relatives à l'existence d'interférences constructives. Ces conditions sont exprimées par la loi de Bragg qui relie l'angle de diffraction  $\theta$  à la distance interréticulaire  $d$  :

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

Où  $d$  : la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl)

$n$  : l'ordre de diffraction.

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau entrant.

$\theta$  : l'angle d'incidence.

## Chapitre II : Les techniques expérimentales

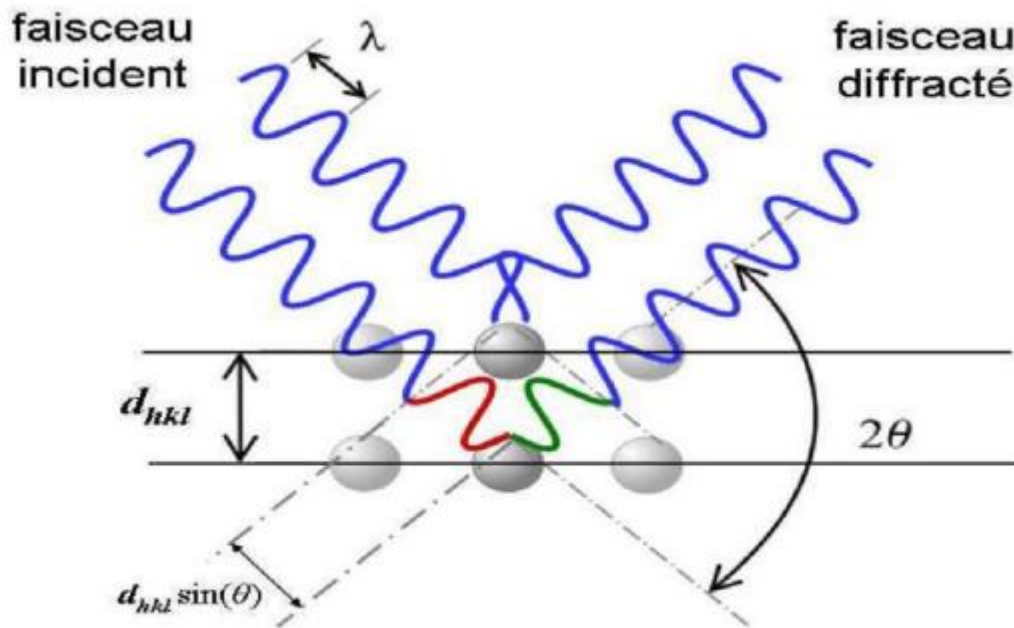


figure II-1: Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires ( $d$  est la distance interréticulaire entre deux plans de plans atomiques, et  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident). [1]

### 2-1-Principe :

Cette technique est basée sur la mesure de l'angle de diffraction associé au vecteur d'onde diffracté dans une famille de plan parallèles (figure. II-1).

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux mésoporeux présentent un nombre de raies variables en fonction de la structure du réseau poreux du matériau. Ainsi, les valeurs des distances inter-réticulaires permettent de vérifier que les diffractogrammes sont caractéristiques des systèmes étudiés.

Traditionnellement, la technique de diffraction de rayons X est utilisée sur la matière cristalline afin d'identifier les phases obtenues et d'évaluer leur cristallinité. Dans le cas des silices mésoporeuses organisées l'enchaînement des atomes est amorphe mais le matériau

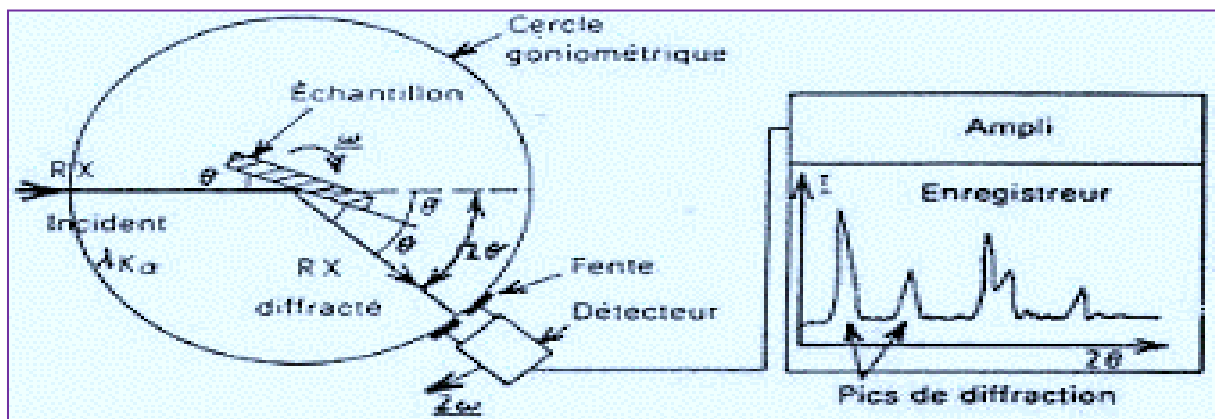
possède une structure globale régulière à l'échelle mésoscopique ce qui permet d'observer des signaux aux petits angles et donc de déterminer le paramètre de maille (de périodicité)  $a$  et le degré d'organisation à longue distance Les diffractogrammes de rayons X des matériaux mésoporeux présentent un nombre de raies variables en fonction de la structure du réseau poreux du matériau. Ainsi, les valeurs des distances inter-réticulaires permettent de vérifier que les diffractogrammes sont caractéristiques des symétries des systèmes étudiés. La silice mésoporeuse organisée de type SBA-15 est un matériau qui possède un arrangement 2D-hexagonal des pores. Pour ce type de symétrie, les distances interréticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille ( $a_{\text{hex}}$ ) selon la formule :

## Chapitre II : Les techniques expérimentales

$$d_{hkl} = \frac{a_{hex}}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}}$$

A partir de la distance  $d_{100}$ , le paramètre de maille peut être calculé par la formule :

$$a_{hex} = \frac{2 d_{100}}{\sqrt{3}}$$



FigureII-2: Schéma simplifié d'un diffractomètre à rayons X

### 3-Spectroscopie infra rouge à Transformation de Fourier (IRTF) :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier [2-3] est basée sur l'absorption d'un Rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau

#### 3-1-Principe :

En spectroscopie d'absorption IR, l'énergie du rayonnement incident est à peu près égale à celle de la vibration de la molécule. Cette dernière va absorber le rayonnement et enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. L'approche classique de la spectroscopie d'absorption IR permet de montrer que seules les vibrations induisant une variation du moment dipolaire  $\vec{\mu}$  ; formé sous l'action du champ électromagnétique, donnent lieu à une absorption IR.

## Chapitre II : Les techniques expérimentales

### 3-2-Conditions expérimentales :

Les mesures de spectroscopie d'absorption IR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier, Agilent Technologies Cary 600 séries du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine d'infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ( $\nu = 1/\lambda$ ) compris entre 400  $\text{cm}^{-1}$  et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les principaux nombres d'ondes pour l'étude d'une silice sont :

Tableau I-1: Principaux nombres d'ondes pour l'étude d'une silice

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibration
3000-3600	$\nu$ (O-H) de l'eau et de silanols de surface
1650	$\delta$ (H <sub>2</sub> O) hors du plan
950-1300	$\nu$ (Si-O) asymétrique de tétraèdre SiO <sub>4</sub>
800	$\nu$ (Si-O) symétrique de tétraèdre SiO <sub>4</sub>
450	$\delta$ (O-Si-O) d'angles de valence des tétraèdres SiO <sub>4</sub>

- $\nu$  : les vibrations d'élongation.
- $\delta$  : les vibrations de déformation.

La caractérisation des bandes de vibration Si-O du réseau silicique a été effectuée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. Les spectres ont été enregistrés entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR ; AVATAR 320 FTIR, THERMONICOLET.



Figure II-3: Appareil de Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier.

## Chapitre II : Les techniques expérimentales

---

### 4-Analyse par Adsorption-désorption d'azote (BET) :

La méthode dite B.E.T [4] (développée 1938) permet de mesurer la surface spécifique totale exprimée en  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  et d'évaluer la porosité par des mesures d'adsorption et de désorption isothermes de gaz (usuellement  $\text{N}_2$ ). Cette méthode a été mise au point en se fondant sur les hypothèses suivantes :

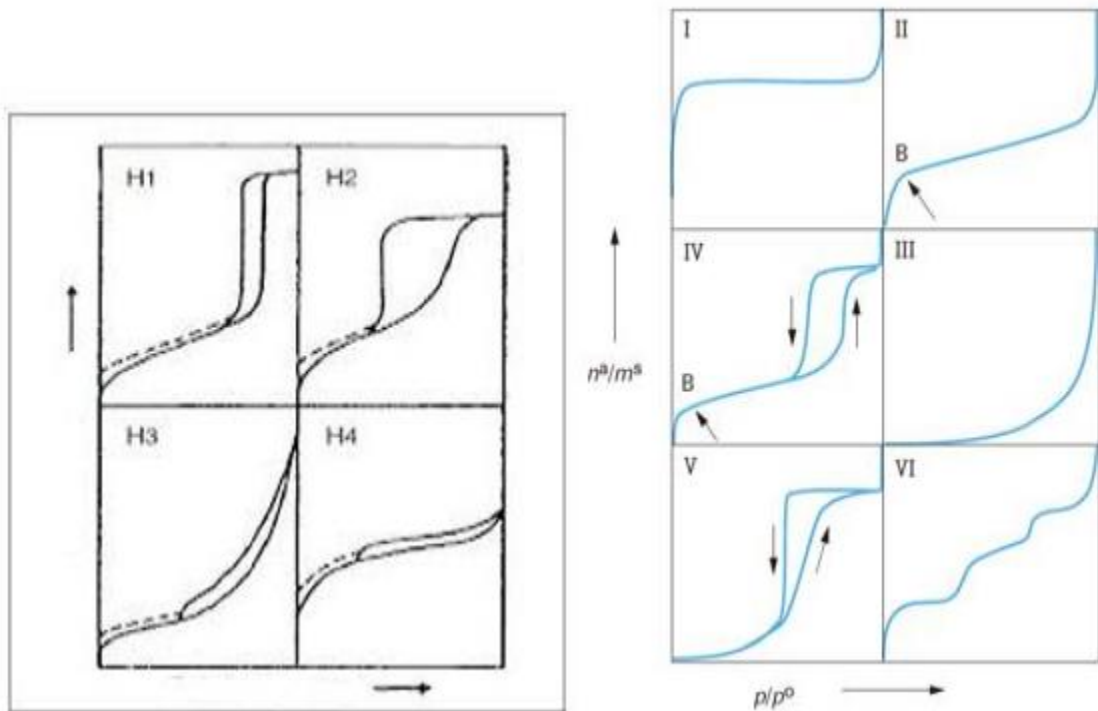
- L'adsorption est localisée sur des sites définis, chacun d'eux n'admettant qu'une seule molécule adsorbée. Tous les sites possédant la même énergie, la surface est homogène.
- A partir de la deuxième couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est constante et équivalente à la chaleur de liquéfaction.
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables .

Ceci implique que l'interaction avec le solide devient négligeable au-delà de la monocouche, ce phénomène est réversible à tout instant et donc il y a un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et qui se désorbent.

La méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) permet d'estimer la distribution de taille des pores à partir des isothermes d'adsorption et de désorption. Généralement, les équilibres d'adsorption sont représentés par des courbes isothermes qui représentent la quantité adsorbée (isotherme d'adsorption) ou désorbée (isotherme de désorption) en fonction de la pression « P » d'équilibre du gaz au -dessus du solide.

Cette description très générale, des isothermes d'adsorption a été reprise de manière plus précise par l'IUPAC [5], qui a établi six types différents d'isothermes correspondant chacune à un type différent d'interaction et de porosité.

## Chapitre II : Les techniques expérimentales



FigureII-4: Classification IUPAC d'isothermes d'adsorption-désorption de vapeurs et les boucles d'hystérésis [5].

**Type I :** le milieu ne contient que des micropores saturés pour les faibles valeurs de  $P/P_0$ , il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées qui permettraient de remplir les micropores.

**Type II :** le milieu est macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaisseur progressive de la couche adsorbée. Type III : le milieu est du même type pour l'isotherme de type II mais les interactions milieu poreux-gaz adsorbé sont faibles.

**Type IV :** l'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire, le phénomène n'est pas réversible, on observe en général une hystérèse entre les courbes d'adsorption et de désorption.

**Type V :** le milieu est du même type que pour les isothermes type IV, mais les interactions milieu poreux- gaz adsorbé sont faibles.

**Type VI :** cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres. De plus, lorsque la désorption n'est pas réversible, on observe un phénomène d'hystérèse. Ceux-ci sont également classifiés [5].

## Chapitre II : Les techniques expérimentales

Les hystérèses de type H1 et H2 peuvent être obtenues pour les isothermes de types IV, et présentent un palier de saturation, typique de solides mésoporeux.

- **Le type H1**, avec des branches d'adsorption et désorption parallèles, est généralement associé à des solides mésoporeux dont les pores ont une distribution de taille étroite (comme MCM-41 et SBA-15).
- **Le type H2**, en revanche, témoigne plutôt de mésopores coniques ou tubulaires déformés.
- **Les hystérèses H3 et H4** sont obtenues pour les isothermes de type II et respectivement. Le premier est typique de matériaux constitués d'agrégats dont les pores sont des fentes, et le second de matériaux dont les pores sont des fentes très fines.

### 4-1 Mesure de surface spécifique: théorie BET :

La surface spécifique est l'aire totale d'un matériau en comptant la surface externe, et la surface constituant la porosité. Elle s'exprime en surface par masse ( $m^2/g$ ) en général. En 1938, Brunauer, Emmett et Teller (BET) ont développé un modèle permettant d'estimer la surface spécifique en calculant la surface occupée par une monocouche de gaz inerte à la surface d'un matériau poreux. Plusieurs hypothèses sont faites pour que le modèle soit applicable: les molécules adsorbées à la surface (phase liquide) sont en équilibre avec les molécules en phase gazeuse, et il y a échanges entre les deux phases constamment. Ils ont ainsi démontré l'équation suivante:

$$\frac{p}{V(p^{\circ} - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p^{\circ}}$$

V = volume adsorbé par gramme de matériau poreux, à pression p.

$V_m$  = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique.

P= pression partielle du gaz .

$P^{\circ}$  = pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail (77 K pour l'azote).

C = constante caractéristique de la chaleur d'adsorption de la monocouche.

Cette équation linéaire n'est applicable que pour le domaine de pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 car l'hypothèse est faite qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, ce qui n'est plus valable pour des pressions relatives plus élevées. Ainsi, on peut remonter aux valeurs de et grâce à l'ordonnée à l'origine et à la pente de la fonction.



## Chapitre II : Les techniques expérimentales

Sachant également que la surface spécifique BET est la surface occupée par une molécule, multipliée par le nombre de molécules adsorbées, on obtient la formule:

$$S(BET) = \sigma \frac{V_m N}{VM}$$

$\sigma$  = surface occupée par une molécule d'adsorbé (16.2 Å<sup>2</sup> dans le cas de l'azote),

$N$  = nombre d'Avogadro (6,023. 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>),

$V_m$  = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

$VM$  = volume occupé par une mole d'adsorbé

### Appareillage :



FigureII-5: Appareil NONOQAM employé pour les mesures BET

### 5- Chromatographie sur couche mince (CCM):

La chromatographie sur couche mince (CCM) repose principalement sur des phénomènes d'adsorption:

La phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants, qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrant à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant. Les principaux éléments d'une séparation chromatographique sur couche mince sont :

## Chapitre II : Les techniques expérimentales

---

- La cuve chromatographique: un récipient habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche.
- La phase stationnaire: une couche d'environ 0,25 mm de gel de silice ou d'un autre adsorbant est fixée sur une plaque de verre à l'aide d'un liant comme le sulfate de calcium hydraté (plâtre de Paris) l'amidon ou un polymère organique
- L'échantillon: environ un microlitre ( $\mu\text{l}$ ) de solution diluée (2 à 5 %) du mélange à analyser, dépose un point repère situé au-dessus de la surface de l'éluant.
- L'éluant: un solvant pur ou un mélange, il migre lentement le long de la plaque en entraînant les composants de l'échantillon.

Principe de cette technique. Lorsque la plaque sur laquelle on a déposé l'échantillon est placée dans la cuve, l'éluant monte à travers la phase stationnaire, essentiellement par capillarité.

En outre, chaque composant de l'échantillon se déplace à sa propre vitesse derrière le front du solvant. Cette vitesse dépend d'une part, des forces électrostatiques retenant le composant sur la plaque stationnaire et d'autre part, de la solubilité dans la phase mobile.

Les composés se déplacent donc alternativement de la phase stationnaire à la phase mobile, l'action de rétention de la phase stationnaire étant principalement contrôlée par des phénomènes d'adsorption. Généralement, en chromatographie sur couche mince, les substances de faible polarité migrant plus rapidement quelques composants polaires.

De plus, étant donné que la chromatographie sur couche mince indique le nombre de composants d'un mélange, on peut l'employer pour suivre la progression d'une réaction.

La chromatographie sur couche mince est également la technique habituellement employée pour rechercher le meilleur solvant, avant d'entreprendre une séparation par chromatographie sur colonne

## Chapitre II : Les techniques expérimentales

---

### Références:

[1] L. Marcoux, Thèse de Doctorat, Université Laval, (2013).

[2] W. Perkins, J. Chem. Educ 63, A5, (1986).

[3] L. Glasser, J. Chem. Educ 64, A228, (1987).

[4] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Journal of the American chemical society 60, 309- 319, (1938).

[5] K.S.W. Sing, D.H. Evertt, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerotl et T. Siemieniowska, Pure. Appl. Chem, 57 – 603, (1985).

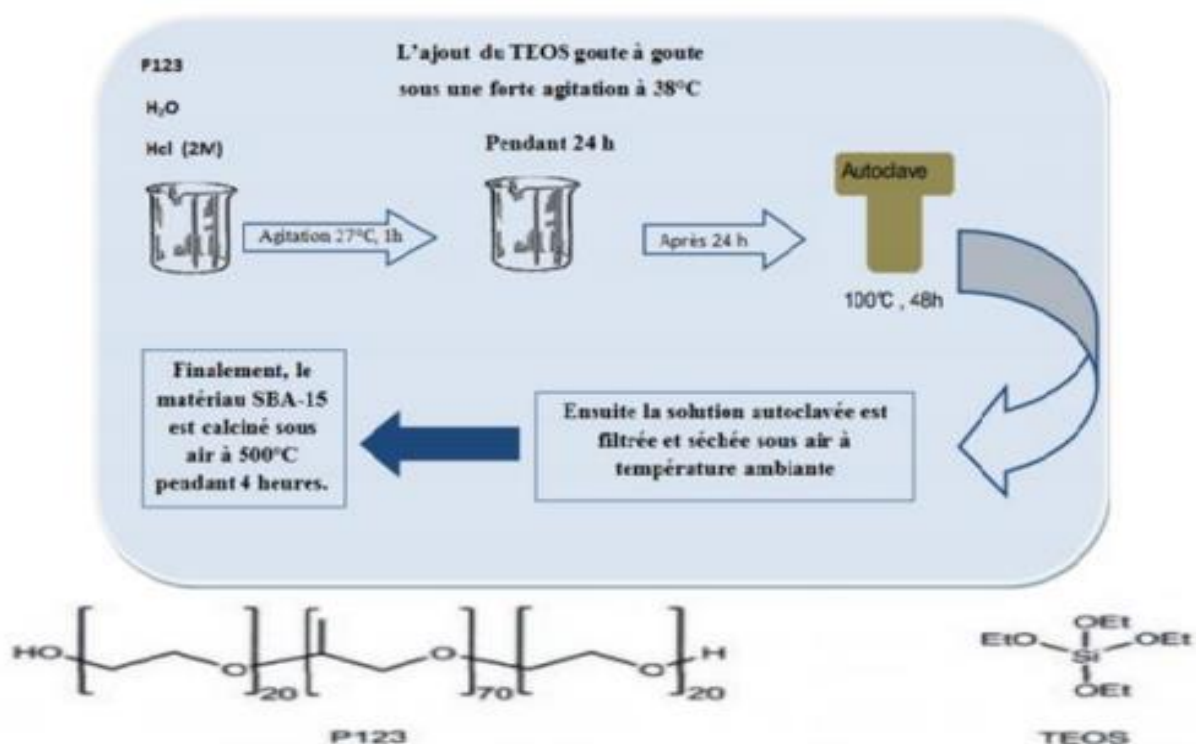
## ***Chapitre III : résultats et discussion***

## Partie 1 : Synthèse et caractérisation par voie Post-synthétique de Me /SBA-15 Me=Mg,Co

Nous présentons dans la première partie la synthèse et caractérisation des nanoparticules de l'oxyde de magnésium et de cobalt par la méthode de poste synthèse suivi d'un aperçu sur les techniques expérimentales utilisées.

### 1-Synthèse de support SBA-15 :

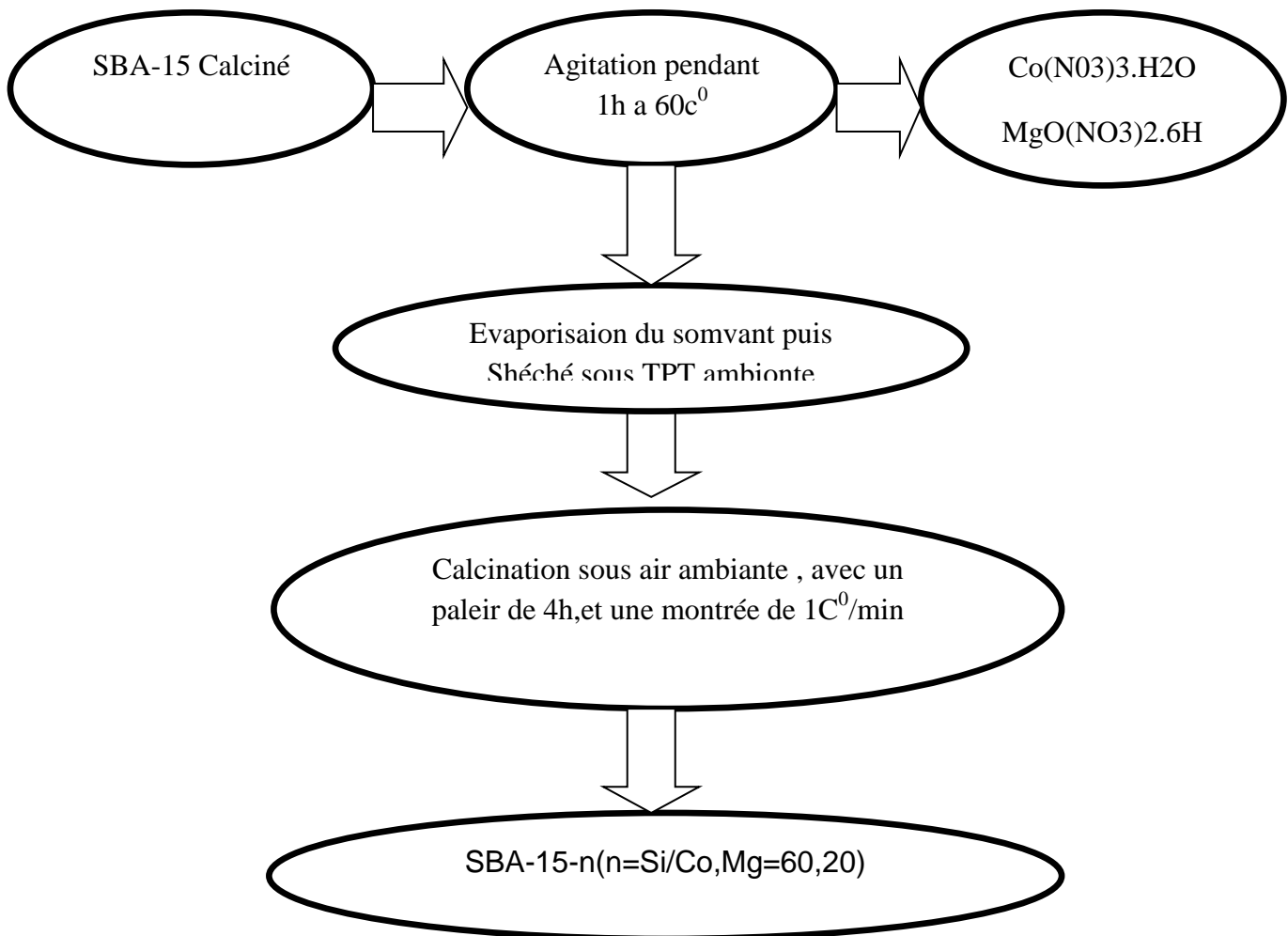
Dans une préparation typique, 4g de tribloc copolymère (pluronic 123) est additionné à 120ml d'eau bidistillée et une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.24mol à PH=0.83) à pH>1 (au-dessous du point isoélectrique de la silice (pH=2)). Ce mélange est mis sous agitation à 40°C pendant 1h. Une fois la température fixée est atteinte, on ajoute 9.5ml de TEOS (0.041mol), le mélange est laissé sous agitation pendant 24h, Le solide est ensuite filtré, séché sous air à température ambiante. L'échantillon subit ensuite une calcination à 500°C sous un flux continu d'air pendant 4h avec un palier de 1°/min.



**FigureIII -1:** Exemple d'un schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux hexagonaux de type SBA-15

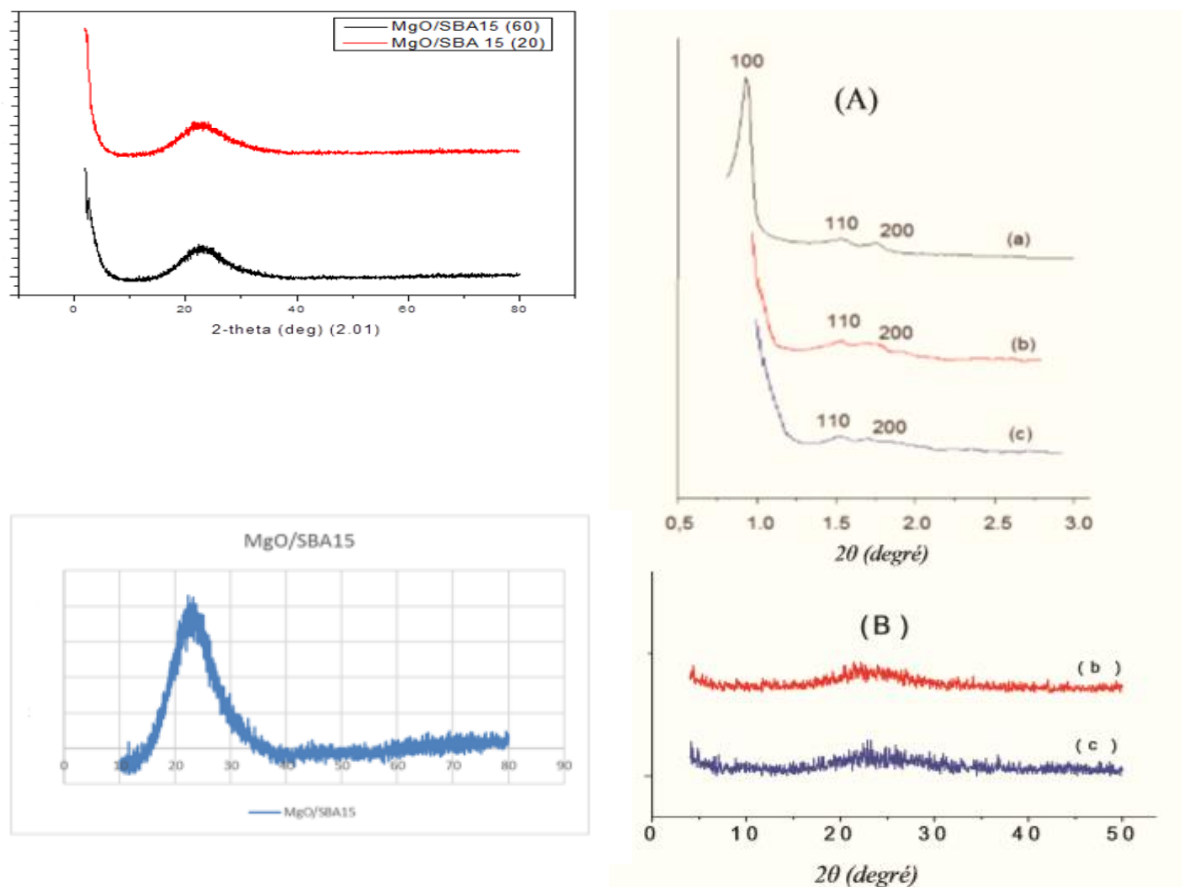
**2-Préparation de matériaux MgO ,Co/SBA-15 par Post synthèse :**

Les matériaux mésoporeux monométalliques de type MgO,Co/SBA-15 sont préparés selon une imprégnation à humidité par incorporation « post-synthèse » du métal dans la matrice du matériau mésoporeux de type SBA-15. Le protocole est schématisé comme suit : (n : rapport molaire Si/Mg,Co = 20 ;60 Pour ce dernier on met dans un ballon rodé à rotavapeur une masse de 1g de matériau SBA15 calciné mélangée avec un volume de l'eau bidistillé contenant une quantité adéquate de nitrates de magnésium (respectivement selon les rapports 20 ;60 : m=0.02 et m=0.006g). Le mélange est mis sous agitation à une température de 60°C pendant 1 heure. Le solvant est ensuite évaporé et le solide obtenu est séché à 100°C. Le matériau résultant est de couleur blanchâtre. Passant à la dernière étape la calcination effectuée à 500°C.



**Figure III -2:** protocole de synthèse des matériaux MgO,Co/SBA-15 par voie poste synthèse.

## 3- Caractérisation :

3.1- Etude par diffraction des Rayon X (DRX) De Me/SBA-15(20 ,60), Me=Mg,Co

**Figure III- 3:** caractérisation par des DRX des matériaux MgO,Co/SBA-15(20) et MgO,Co/SBA15(60) superposé

- De MgO/SBA-15(20 ,60)

Les diffractogrammes DRX des catalyseurs (MgO/SBA-15(20 ,60)) sont montrés à la figure ci-dessous Dans la région de faible angle ou  $2\Theta$  est entre (10 et 80 deg) :

Les deux figures montrent que pour les matériaux SBA-15 incorporés de l'oxyde de magnésium, aucun pic caractéristique de l'oxyde n'a été détecté ce qui prouve que ce dernier est bien dispersé

Dans la matrice du SBA-15 ou sous forme d'une phase amorphe. Une large bande est observée pour des valeurs de  $\theta$  comprises entre ( $2\Theta = 20-30^\circ$ ) caractéristique de la propriété amorphe des parois. La structure mésoporeuse ordonnée est restée intacte après chargement des espèces MgO.

Ainsi que les faibles rapports de MgO imprégnés par rapport à la grande surface spécifique de SBA-15 ceux qui influent sur la présence des pics caractéristiques au métal. Aussi, la

caractérisation de DRX a été fait à une échelle de grands angles ( $10 \leq 2\theta \leq 80$ ), cette dernière aide à ignorer les petits pics de métal présents

- **DE Co/SBA-15(20) et Co/SBA-15(60)**

(A): aux petit angles; (B): aux grand angles ;(a): SBA-15 ; (b) : Co/SBA15 (20) ; Co/SBA15(60).figure III.5

Les diffractogrammes des matériaux SBA-15, Co/SBA-15(20) et Co/SBA-15(60) sont reportés sur la **figure III. 3**. La comparaison de ces diffractogrammes montre que la structure du matériau SBA-15 est préservée après incorporation du Cobalt ; En effet, les trois pics de diffraction observés pour le matériau SBA-15 et indexés avec les indices de Miller (100), (110) et (200) sur la base d'une maille hexagonale sont également présents dans les matériaux Co/SBA-15. Il faut également noter que la diffraction des rayons X pour des valeurs  $2\theta$  comprise entre  $10^\circ$  et  $50^\circ$  ne montre pas de raies de diffraction pour les deux rapports Si/Co=20 et 60 ce qui montre que les espèces de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont bien dispersées ou en très faible quantité pour être détectables. Un résultat analogue a été trouvé par Wang et al. [1] pour les matériaux Co/SBA-15 ce qui indique la formation de nanoclusters de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à l'intérieur des mésopores. Il faut cependant noter que l'absence de raies de diffraction n'implique pas nécessairement la formation de petits particules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mais peut être dûe à la présence d'une phase amorphe de cobalt induite par la forte interaction métal-support notamment dans le cas des matériaux préparés à partir de précurseurs organiques de cobalt qui se décomposent à plus haute température que le nitrate de cobalt facilitant ainsi la forte interaction Co-support [2]. Rappelons que le précurseur utilisé dans cette étude est le nitrate de cobalt.

### **3.2-Caractérisation par adsorption-désorption d'azote N2 :Mg,Co/sba15(20),(60)**

**TableauIII -1:** surface spécifique de Co ;MgO/SBA-15-20,60

<b>Echantillon</b>	SBA-15	MgO/SBA-15-20		Co/SBA-15-60	
		<b>20</b>	<b>60</b>	<b>20</b>	<b>60</b>
<b><math>S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})</math></b>	<b>903</b>	<b>421</b>	<b>436</b>	<b>686</b>	<b>669</b>

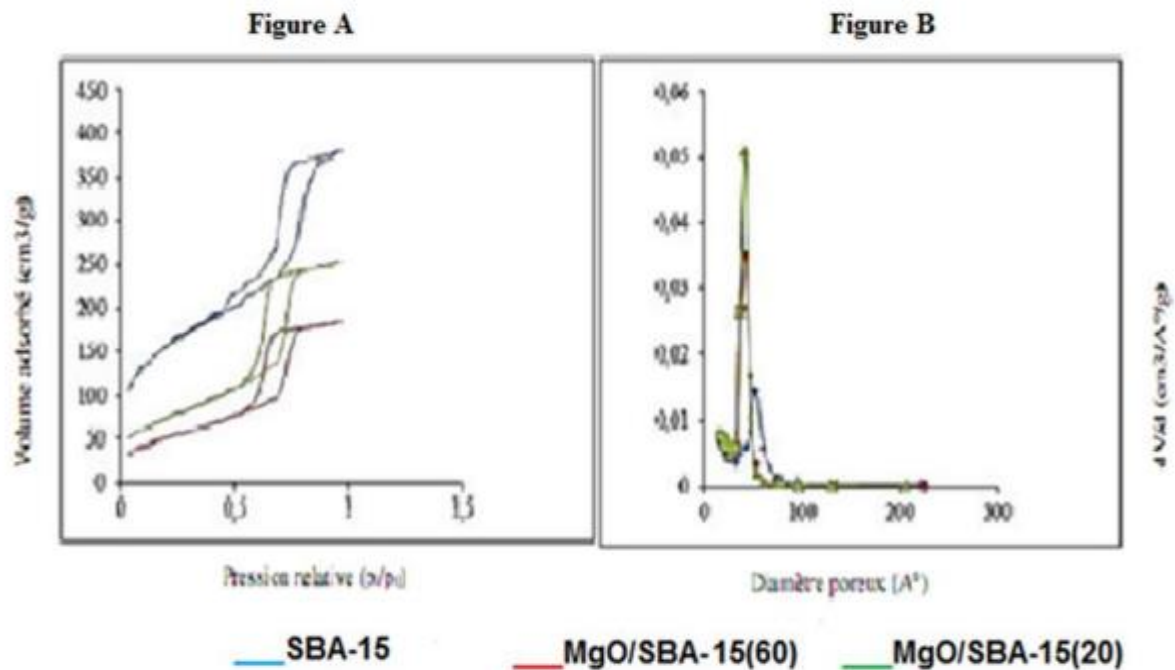
Le tableau : montre que la surface spécifique après imprégnation du matériau mésoporeux par le nitrate de Cobalt et l'oxyde de magnésium diminue ce qui confirme l'incorporation du Cobalt et magnésium dans ce matériau ; en effet cette diminution de la surface spécifique peut être attribuée à l'obstruction partielle des pores par les espèces de **Co** et **mg** les rendant



partiellement inaccessibles à l'adsorption de l'Azote. Cette observation est en accord avec celle d'autres auteurs [8,9]

- **De MgO/SBA-15(20 ,60)**

Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux mésoporeux SBA-15 et MgOSBA15(n) de différents rapports Si/Mg= (20,60) suivis avec les courbes de distribution poreuse (méthode de BJH) sont représentées dans la (figure III-4) suivi :



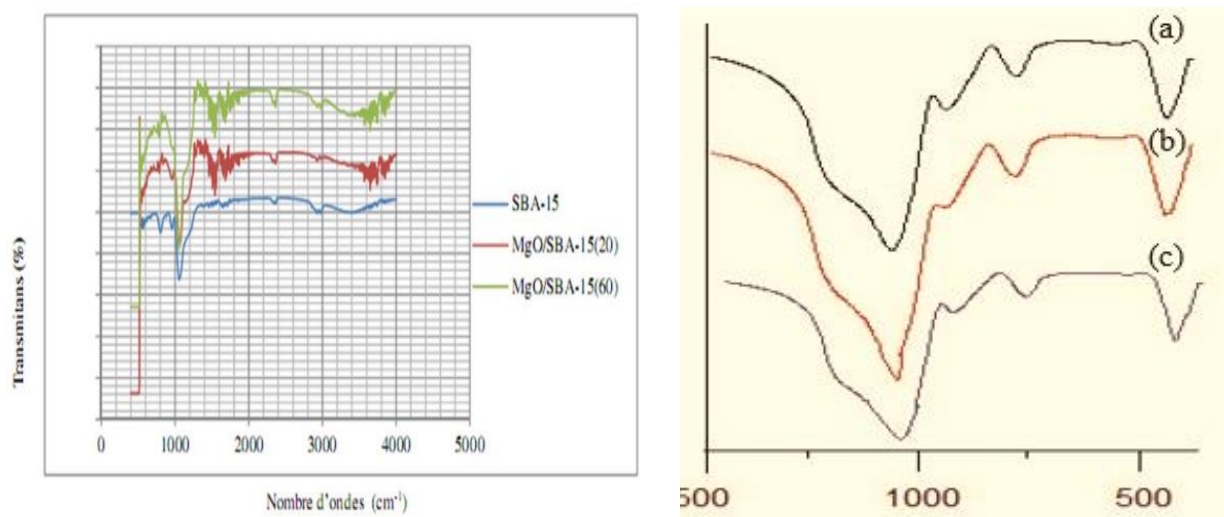
**Figure III- 4:** A: les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux SBA-15, MgO/SBA-15(20), MgO/SBA-15(60). B: Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux SBA-15, MgO/SBA-15(20), MgO/SBA-15(60).

Les matériaux synthétisés présentent des isothermes de type IV selon la nomenclature définie par l'UPAC [3], qui révèlent la présence des mésopores, menés des boucles d'hystérésis de type H1 [5] qui correspondent à des pores bien organisés forme cylindrique unidimensionnel ou à des agglomérats de sphères uniformes compactes. La courbe d'adsorption présente une étape de condensation capillaire bien définie indiquant le remplissage de mésopores uniformes [4]. Qui sont typiques du matériau mésoporeux hautement ordonnant. Les propriétés texturales des échantillons sont données dans le tableau III-1, Comparées au support SBA-15, la surface et le volume poreux de MgO / SBA-15(20 ;60) ont diminué. Ces réductions pourraient être dues à l'addition des ions métalliques qui bloquent les pores de la zéolite, empêchant ainsi l'entrée de N<sub>2</sub> à l'intérieur des pores, ou la raison en est peut-être

Les matériaux synthétisés présentent des isothermes de type IV selon la nomenclature définie par l'UPAC [3], qui révèlent la présence des mésopores, menés des boucles d'hystérésis de type H1 [3] qui correspondent à des pores bien organisés forme cylindrique unidimensionnel

ou à des agglomérats de sphères uniformes compactes. La courbe d'adsorption présente une étape de condensation capillaire bien définie indiquant le remplissage de mésopores uniformes [4]. Qui sont typiques du matériau mésoporeux hautement ordonnant. Les propriétés texturales des échantillons sont données dans le tableau III-1, Comparées au support SBA-15, la surface et le volume poreux de MgO / SBA-15(20 ;60) ont diminué. Ces réductions pourraient être dues à l'addition des ions métalliques qui bloquent les pores de la zéolite, empêchant ainsi l'entrée de N<sub>2</sub> à l'intérieur des pores, ou la raison en est peut-être que les espèces d'oxyde métallique recouvrent la surface externe du support SBA-15 et bloquent un certain nombre de canaux zéolitiques [5]. La figure B présente une distribution en taille de pore BJH étroite obtenue pour l'échantillon SBA-15 et bien homogène en augmentant le rapport molaire (Si/Mg=20,60), la distribution en taille de pore devient plus large et le maximum se déplace vers les valeurs les plus élevées en diamètre de pore. Montrant l'insertion du Mg dans la charpente du matériau SBA15, Ces résultats sont en accord avec ceux publiés [6].

### 3.4-Etude par IR à transformation de Fourier (FTIR) :Mg,Co/sba15(20),(60) :



**Figure III- 5:** Caractérisation par spectroscopie FTIR du : matériau SBA15 calciné, Mg,Co/SBA15 (60), Mg,Co/SBA15 (20).

- La figure III-5 présente les spectres FTIR des trois échantillons SBA-15, Mg/SBA-15(20) et Mg/SBA-15(60) calcinés préparés par post synthèse. On retrouve les mêmes bandes de vibration pour le matériau SBA-15 et MgO-SBA-15 (20 ;60). Et on a remarqué une bande qui est également présente dans le matériau SBA-15 calciné, cette bande a également été attribuée à la bande de vibration SiOH dans les matériaux MgO/SBA-15(20,60) calcinés. Les fonctions OH attribuées au large pic entre 3100-3500 cm<sup>-1</sup> qui provient des molécules d'eau et de liaisons Si-OH. Un léger élargissement de la bande d'élongation asymétrique pour le matériau MgO/SBA15 (60) peut se traduire par la diminution de la quantité des ponts silanes superficielles suite à l'incorporation des ions métalliques de Mg. Les hydroxyles de surfaces

(silanols) ont participé dans la capture des ions métalliques d'où la forte déformation de leurs bandes caractéristiques. montre aussi une diminution remarquable de l'intensité de la bande caractéristique des ponts siloxanes ( $1062\text{ cm}^{-1}$ ) en fonction de la diminution du rapport molaire Si/Mg. De même pour la bande autour  $808\text{cm}^{-1}$  et la bande autour du  $960\text{cm}^{-1}$  jusqu'à leur disparition complète avec l'augmentation de la quantité de l'oxyde de magnésium incorporée. On observe que la bande caractéristique de  $\text{CO}_2$  devienne plus intense quand le rapport molaire Si/Mg décroît ce qui montre la forte insertion MgO à la surface des matériaux.

- La spectroscopie FT-IR( figure 5 )est très utilisé, pour étudié les propriétés de surface des composées siliciques, en particulier les vibrations d'élongations des silanols ( $\nu\text{O-H}$ ) de surface sont très informatives. Les spectres FT-IR des matériaux SBA-15, Co/SBA-15(20) et Co/SBA-15(60) sont représentés sur la figure III-5. Les nombres d'onde des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau III-2 . Les spectres de ces matériaux sont similaires à celui de la silice amorphe.

**Tableau III -2:** les bandes d'adsorption des matériaux SBA-15, MgO/SBA-15(20), et MgO/SBA-15(60).

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	SBA-15	MgO/SBA-15 (20 ;60)	Vibration
3000-3600	3400	3380	$\nu$ (O-H) de l'eau et de silanols de surface
1650	1650	1640	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ hors du plan
950-1300	1062	1050	$\nu(\text{Si-O})$ asymétrique de tétraèdre $\text{SiO}_4$
800	800	808-960	$\nu(\text{Si-O})$ symétrique de tétraèdre $\text{SiO}_4$
450	449	671	$\delta(\text{O-Si-O})$ d'angles de valence des tétraèdres $\text{SiO}_4$

**TableauIII- 3:** bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et Co/SBA-15(n).

Echantillon	Co/SBA-15	Co/SBA-15	
Si/Co	20	60	
Bande d'élongation asymétrique	1083	1069,15	1079,39
Bande de vibration	959	966,18	966,13
Bande d'élongation symétrique	807,2	805,30	805,07
Bande de déformation Si-O-Si	471	466,31	468,15

La bande autour de  $960\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à la vibration Si-O dans le groupe SiOH dans le matériau SBA-15 purement silicaté. Dans les matériaux Co/SBA-15, la bande autour de  $960\text{ cm}^{-1}$  peut être interprétée comme enveloppant deux bandes de vibrations SiOH et Co-O-Si [10].

#### 4- Conclusion :

- Le silice mésoporeuse organisée SBA-15, a suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs. Cet intérêt se justifie par ces propriétés particulières telles qu'un arrangement régulier des canaux, une taille de pore modulable de 2 à 30 nm supérieure à celle des zéolithes, ainsi qu'une surface spécifique élevée parfois supérieure à  $1000\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , Ces caractéristiques physico-chimiques permettent d'entrevoir leur utilisation dans des domaines divers et variés.

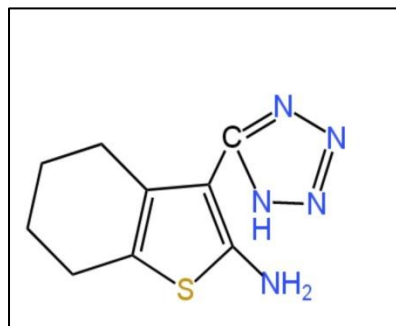
A l'aide des techniques de diffraction des rayons X, d'adsorption d'azote et spectroscopie infra-rouge nous avons montré que :

- Le Magnésium et le cobalt a pu être incorporé par voie post-synthèse dans la matrice silicique du matériau mésoporeux SBA-15.
- L'absence des pics par diffractogrammes peuvent être traduire par la bonne incorporation du Mg et Co dans les pores de la silice ou par les faibles rapports du métal.
- Les résultats exposés dans ce chapitre montrent clairement que l'introduction du magnésium et cobalt dans le matériau mésoporeux SBA15 par post-synthèse avec différents rapports Si/Me (Me= Co,Mg)(20 ,60) utilisés n'entraîne pas de modification structurale des matériaux SBA15 et maintient la structure mésoscopique.

**Partie 2 : Synthèse et caractérisation de tétrazole****1-Introduction :**

La catalyse par les métaux représente près de 70% de tous les procédés catalytiques car elle intervient dans la chimie de synthèse (chimie de base, pétrochimie et chimie fine), dans la production d'énergie (production et conversion d'hydrogène, conversion de la biomasse) et dans les procédés de protection de l'environnement (traitements de dépollution de l'air et de l'eau). Les catalyseurs à base de métaux (Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag) supportés ou non, seuls ou alliés à d'autres métaux promoteurs, ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études sur leur préparation, caractérisation, mécanismes d'action et applications dans tous les domaines cités[1,2].

La synthèse de tétrazole est un aspect essentiel de la chimie organique, en particulier dans le domaine pharmaceutique, où les tétrazoles jouent un rôle crucial en tant que bioisostères des groupes carboxyle et amide. Ce chapitre présente les méthodes et les matériaux utilisés pour la synthèse de tétrazole, en mettant l'accent sur les réactifs, les solvants et les conditions expérimentales nécessaires pour obtenir un produit de haute pureté et rendement optimal. Les étapes de la synthèse sont décrites de manière détaillée pour fournir une compréhension claire du processus et des techniques analytiques utilisées pour caractériser le tétrazole synthétisé.

**2-synthèse de 3-(1H-1,2,3,4-tétrazole-5-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-1-benzothiophene-2-amine**

**Formul brute :**  $C_{10}H_{17}N_5S$

**Masse Molaire :** 237 g/mol

**Aspect :** solide noir

**Ptf =**  $>260^{\circ}C$

**Rdt :** 88% Tf:  $1140^{\circ}C$  et 59%  $0^{\circ}C$

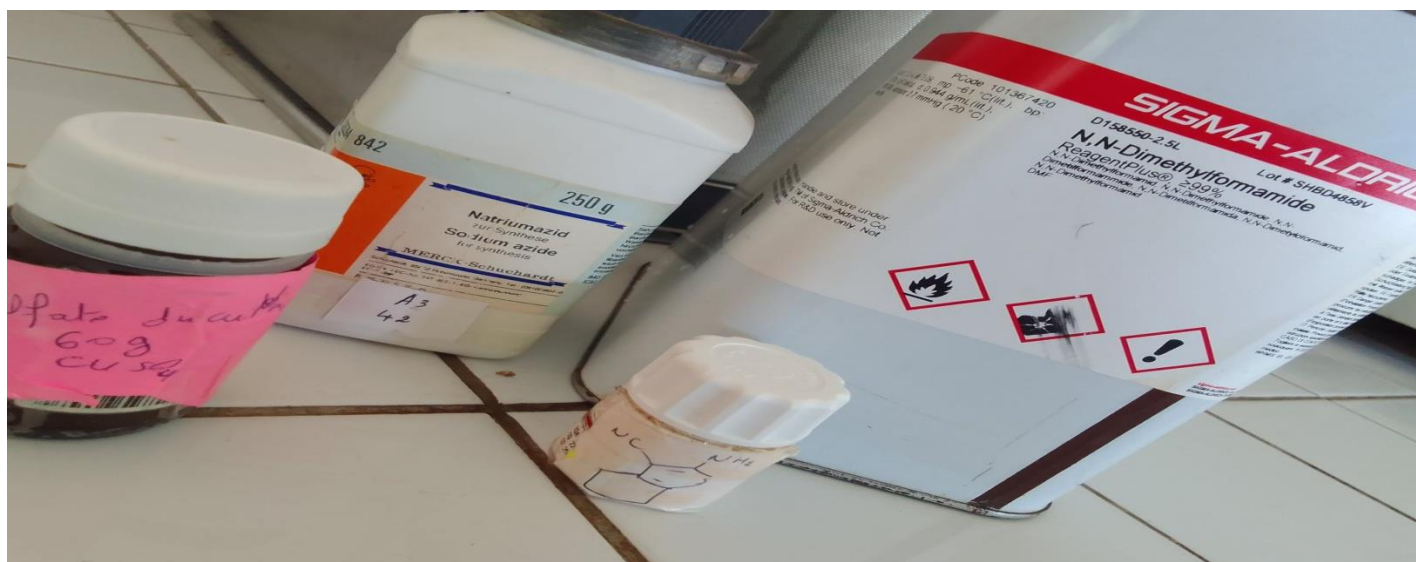
Rf: 0,46 et 0,52 (AcOEt/Héptane) (70 / 30)

## 2.1. Le premier essai de synthèse de tétrazole avec chauffage

### 2.1.1 Mode opératoire :

#### 2.1.1.1 Réactifs

- Composé 1 : 0,18 g (1 mmol)
- Azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) : 0,130 g (2 mmol)
- Sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) : 0,320 g (2 mmol)
- N,N-Diméthylformamide (DMF) : 5 mL
- Acide chlorhydrique (HCl) : 10 mL
- Eau distillée : 50mL



FigureIII- 6: les réactifs de cette réaction

#### 2.1.1.2 Matériel

- Erlenmeyer
- Agitateur magnétique
- Plaque chauffante
- Colonne chromatographique pour la TLC (Thin Layer Chromatography)
- un thermomètre.
- une ampoule a brome
- Filtre Büchner
- Papier filtre



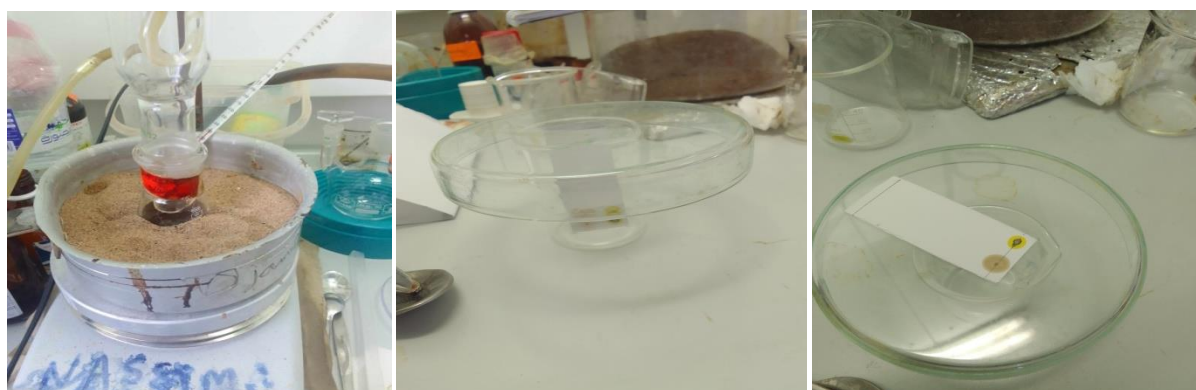
### 2.1.1.3 Procédure

#### 1. Préparation de la solution réactionnelle :

- Dissoudre 0,219 g (1 mmol) du 2-amino-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene-3-carbonitril, 0,130 g (2 mmol) d'azoture de sodium, et 0,320 g (2 mmol) de sulfate de cuivre dans 5 mL de DMF dans un erlenmeyer.
- Agiter le mélange pendant 10 minutes à température ambiante pour assurer une bonne dissolution des réactifs.

#### 2. Chauffage de la solution :

- Chauffer le mélange réactionnel à 140 °C pendant 3 heures. Maintenir une agitation constante durant cette période.
- Surveiller la réaction à l'aide de la chromatographie sur couche mince (TLC) pour vérifier l'avancement de la réaction et la formation du produit souhaité entre le produit de départ et le produit final .



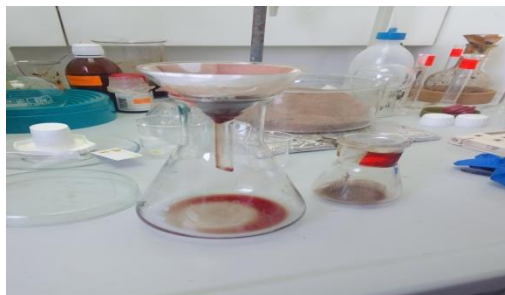
**Figure III -7:** montage de la réaction et la suite de CCM

#### 3. Refroidissement et traitement acide :

- Après 3 heures, retirer le flacon de la source de chaleur et laisser refroidir le mélange à température ambiante.
- Ajouter lentement 20 mL d'eau distillée glacée au mélange réactionnel pour précipiter le produit et diminuer la température de la solution.
- Ensuite, ajouter lentement 10 mL de HCl pour acidifier la solution.

#### 4-Filtration :

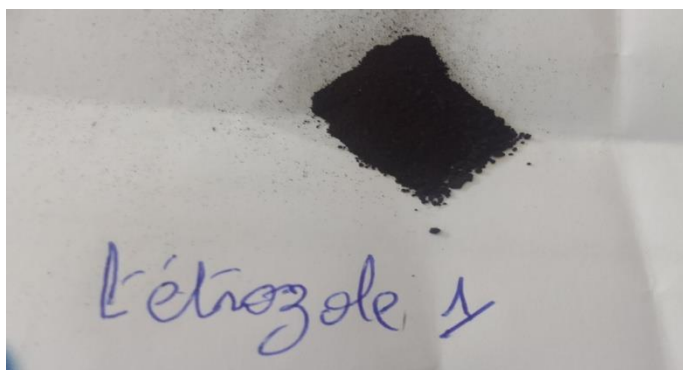
- Filtrer le mélange à l'aide d'un filtre Büchner et d'une pompe à vide pour récupérer le précipité. Utiliser du papier filtre adapté.
- Laver le précipité sur le filtre avec de l'eau distillée glacée pour éliminer les impuretés solubles.



**FigureIII- 8:** filtration de la mélange

### 5-Séchage :

-Transférer le précipité filtré sur une surface propre (comme une plaque de verre ou une boîte de Pétri) et laisser sécher à l'air libre à température ambiante. Assurer une bonne ventilation et éviter la contamination par des poussières ou des impuretés.



**FigureIII- 9:** le produit final de la première synthèse

## 2.2. le deuxième essai de synthèse de tétrazole en présence de catalyseur Co/sba15(60)

### 2.2.1 Mode opératoire

#### 2.2.1.1 Réactifs :

- Azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) : 0,065 g (1 équivalent)
- Nitrile (composé 1) : 0,18 g
- Catalyseur : 0,003 g
- Sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) : 0,16 g (1 équivalent)
- N,N-Diméthylformamide (DMF) : 5 mL
- Eau distillée : 50 mL
- Acide chlorhydrique (HCl)

#### 2.2.1.2 Matériel :

- ballon de réaction



- Agitateur magnétique
- Thermomètre
- Burette pour ajouter les réactifs
- Filtre Buchner
- Glace pour refroidir la solution si nécessaire

### 2.2.1.3 Protocole :

Dans un ballon de 250 ml, dissoudre 0,065 g d'azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) dans 5ml de solvant tel que le DMF, en utilisant un agitateur magnétique pour assurer une bonne dissolution des réactifs. Ajouter 0,18 g de 2-amino-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene-3-carbonitril à la solution tout en agitant pour homogénéiser le mélange. Ensuite, ajouter 0,003 g de catalyseur à la solution en continuant d'agiter pour bien mélanger les réactifs. Ajouter ensuite 0,16 g de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) à la solution et continuer d'agiter jusqu'à dissolution complète des réactifs. Maintenir la solution à température ambiante (0C) et agiter continuellement pendant 6h. la réaction a été suivie par CCM



**FigureIII -10:**préparation de la réaction 2

Une fois la réaction terminée, filtrer la solution pour éliminer le catalyseur et les autres solides présents. puis cette solution est décomposée sur un mélange d'eau et de glace.



**FigureIII -11:** filtration de catalyseur

Ajouter lentement de l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) goutte à goutte au mélange jusqu'à atteindre un pH acide, tout en agitant pour assurer une distribution uniforme, précipitant ainsi le produit final



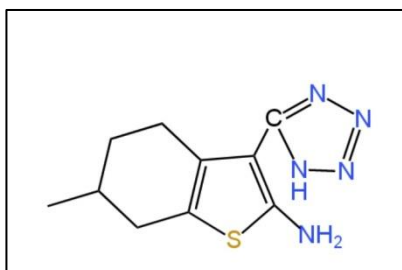
**FigureIII- 12:** le suivi de PH de la réaction

tout en agitant pour assurer une distribution uniforme, précipitant ainsi le produit final, le tétrazole. Filtrer le précipité obtenu après l'acidification pour isoler le tétrazole. Enfin, sécher pour obtenir le produit final sec



**FigureIII- 13:**le produit final de la réaction

**3-synthèse de 6-méthyl- 3-(1H-1,2,3,4-tétrazol-5-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-1benzothiophen - 2-amine**



**Formule brute :**  $C_{11}H_{17}N_5S$

**Masse molaire :** 251 g/mol

**Aspect** : solide blanc

**Ptf** = >260°C

**Rdt** :75%: 140°C et 72% :0°C

**Rf**: 0,56 et 0,48(AcOEt/Héptane) (70 / 30)

### 3.1. Le premier essai de synthèse de tétrazole avec chauffage

#### 3.1.1 Mode opératoire :

##### 3.1.1.1 Réactifs :

- Azoture de sodium (NaN<sub>3</sub>) : 0,13 g (1 équivalent)
- Nitrile(composé2) : 0,192 g
- Sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>) : 0,32 g(2 équivalent)
- N,N-Diméthylformamide (DMF) : 5 mL
- Eau distillée : 50 mL
- Acide chlorhydrique (HCl)

##### 3.1.1.2 Matériel

- Agitateur magnétique
- Thermomètre
- Burette pour ajouter les réactifs
- Glace pour refroidir la solution si nécessaire
- **Entonnoir de Büchner**
- **Erlenmeyer avec un bouchon troué**
- Filtre à papier
- Appareil de filtration à pression

##### 3.1.1.3 Protocol :

.Composé 2, azoture de sodium et le sulfate de cuivre ont été conservés dans du DMF (5 ml) pendant 10 min avant d'être chauffés pendant 8 h à 140 °C. Après TLC, le mélange réactionnel a été laissé à refroidir avant d'être traité avec l'eau et 10 mL de HCl. La couche organique résultante a été séparée, lavée avec de l'eau (50 mL), séchée.



**FigureIII -14:** préparation de tétrazole

### 3.2. le deuxième essai de synthèse de tétrazole avec un catalyseur Si/Mg sba15 (60)

#### 3.2.1 Mode opératoire

**Le même mode opératoire de deuxième essai de synthèse de tétrazole avec des catalyseurs**

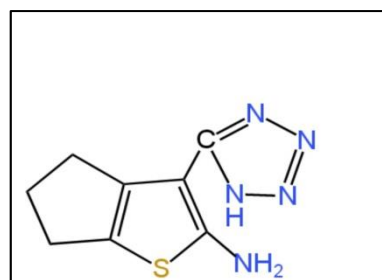
##### 3.2.1.1 Réactifs :

- Azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) : 0,065 g (1 équivalent)
- Nitrile (composé1) : 0,18 g
- Catalyseur : 0,0075 g
- Sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) : 0,16 g(1 équivalent)
- N,N-Diméthylformamide (DMF) : 5 mL
- Eau distillée : 50 mL
- Acide chlorhydrique (HCl)



**FigureIII -15:** le produit final de la réaction du catalyseur Si/Mg sba 15 (60)

#### 4-synthèse de 3-(1H-1,2,3,4-tétrazol-5-yl)-4H,5H,6H-cyclopenta[b]thiophen-2-amine



**Formule brut :**  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_5\text{S}$

**Masse molaire :** 223 g/mol

**Aspect :** solide brun

**Ptf** = >260°C

**Rdt** :22%: 140°C et 18% :0°C

**Rf**: 0,77 et 0,82(AcOEt/Héptane) (70 / 30)

#### 4.1 Mode opératoire :

##### 4.1.1 Réactifs :

- Azoture de sodium (NaN<sub>3</sub>) : 0,13 g (1 équivalent)
- Nitrile(compsé3) : 0,164 g
- Sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>) : 0,32 g (2 équivalent)
- N,N-Diméthylformamide (DMF) : 5 mL
- Eau distillée : 50mL
- Acide chlorhydrique (HCl)

##### 4.1.2 Mode opératoire :

Le même mode opératoire que pour la préparation de 3-(1H-1,2,3,4-tétrazole-5-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-1-benzothiophene-2-amine (avec un chauffage et avec un catalyseur Si/Mg (20) ).

#### 5- Caractérisation :

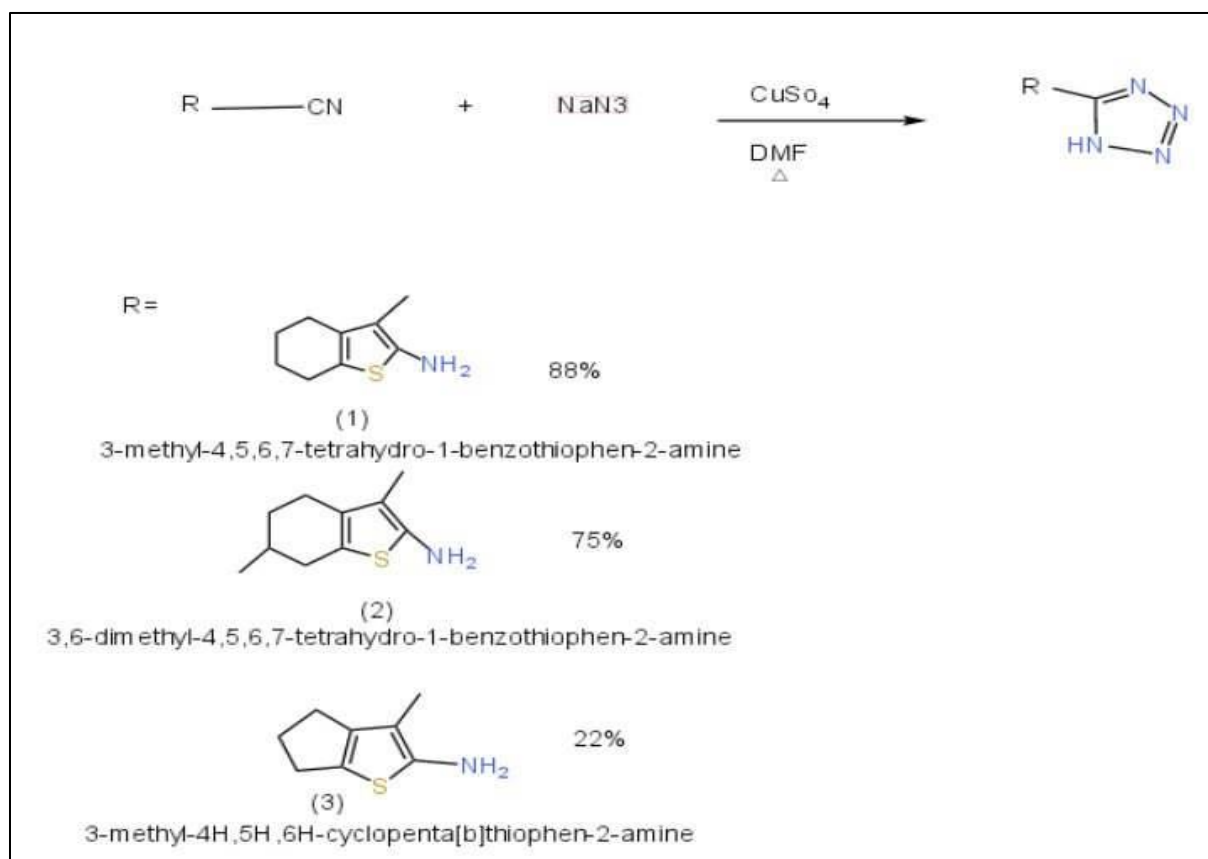
Le premier objectif fixé de ce mémoire a été de réaliser une nouvelle méthode de synthèse des dérivés des tétrazoles à partir des motifs hétérocyclique qui porte des fonctions nitrile en position 2 et 3 respectivement, pour cela nous avons choisi trois types d'hétérocycles avec des catalyseurs sur lesquels on va tester cette réaction :

1. 2-amino-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene-3-carbonitrile.
2. 2-amino-6-methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene-3-carbonitrile.
3. 2-amino-4H ,5H ,6H-cyclopenta[b]thiophene-3-carbonitrile.

#### 5-1-Préparation de tétrazole avec un chauffage :

##### 5.1.1 Synthèse :

La première synthèse de ce travail est représentée La cycloaddition 1,3-dipolaire mettant en jeu un azoture est l'une des meilleures méthodes de formation de tétrazoles. Les exemples ci-dessous illustrant bien cette réaction. Une série d'aryltétrazole est obtenue en faisant réagir divers arylnitriles avec l'azoture de sodium en présence CuSO<sub>4</sub> et le DMF comme solvant.



**Figure III -16:** synthèse générale de tétrazole avec 3 composé hétérocycles utilis

### η5.1.2 Rendement de la réaction de tétraole avec un choufage :

- Calcul de rendement de la reaction:

On doit calcul le rendement de tetrzole avec les trois hétérocycle suivant :

$$\eta = \frac{\text{Masse expérimental de tétrazole}}{\text{Masse théorique de tétrazole}}$$

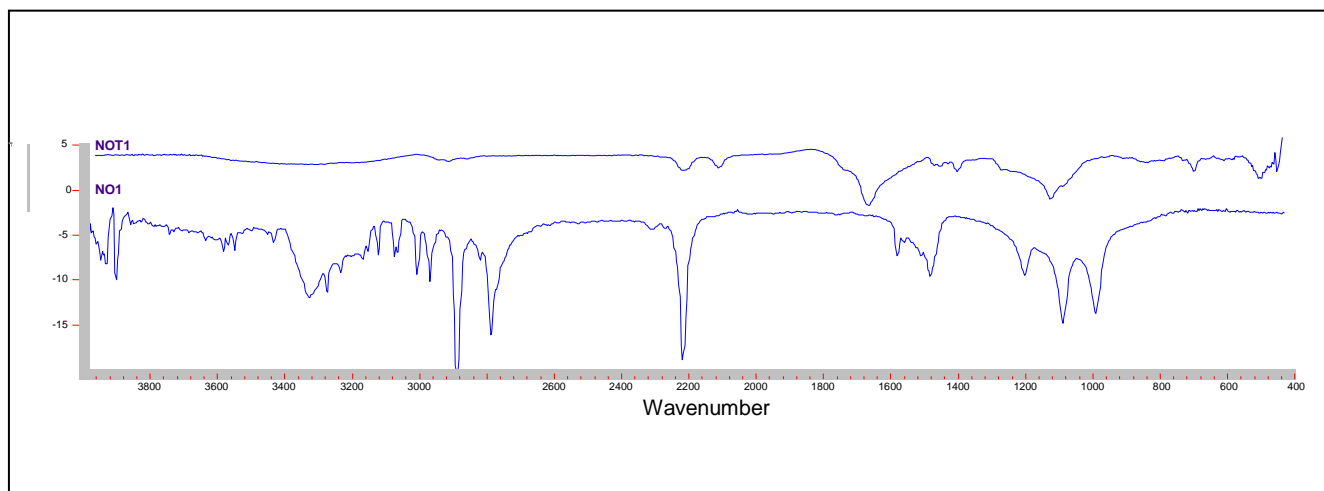
Ce tableau résume les résultats de rendement des tétrazole

**. Tableau III- 4:** Les résultats de rendement

Hétérocycle de départ	Les rendements
1	88%
2	75%
3	22%

- ✓ Après purification de la réaction nous avons obtenue un seule produit : le bon produit (produit final)

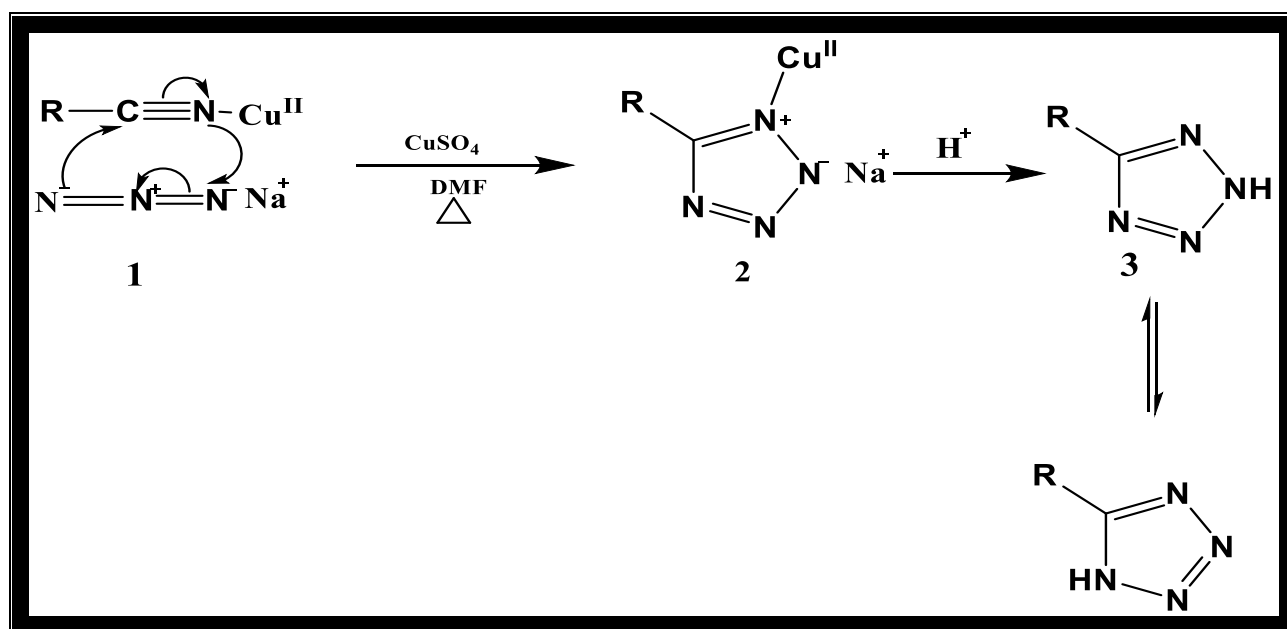
- ✓ En comparaison avec les des deux spectres IR (produit départ(No1) et produit final(NoT1)), Figure III.17 on remarque bien l'existence de la bande  $C\equiv N$  vers les  $2200\text{ cm}^{-1}$  (spectre 1), alors qu'il n'existe pas dans le spectre du produit final (spectre 2). Donc la réaction a bien marché mais malheureusement nous n'avons pas pu isoler le bon produit, ni optimisé les conditions de cette réaction.



FigureIII- 17: spectre de IR de les deus produit (départ , final )

### 5.1.3- mécanisme :

Pour une meilleure clarification concernant la formation de tétrazole , nous avons proposé le mécanisme Suivant :figureIII.18.



FigureIII- 18: mécanisme de la formation de tétrazole .

### 5.1.3.1 Etape du mécanisme :

1. **Formation de l'azide organique** : Le nitrile réagit avec l'azide de soduime en présence d'un acide ou d'un autre catalyseur pour former un intermédiaire azide organique ( $R-C(N_3)$ )
2. **Cycloaddition 1,3-dipolaire** : l'azide organique subit une cycloaddition 1,3-dipolaire intramoléculaire pour formé le cycle tétrazole . cette étape implique la formation d'une liaison entre l'azote de l'azide et le carbone du nitrile .
3. **Formation du tétrazole** : le réarrangement du cycle conduit à la formation du produit final , le tétrazole .

### 5.1.3.2 Mécanisme détaillé :

1. **Activation du nitrile** : Le catalyseur ou l'acide active le nitrile en protonant le groupe CN, augmentant ainsi son électrophilie.
2. **Addition nucléophile** : L'azide ( $N_3^-$ ) attaque le carbone électrophile du nitrile, formant un intermédiaire diazo.
  - a.  $R-C\equiv N + N_3^- \rightarrow R-C(N_3)$
3. **Formation du cycle** : L'intermédiaire diazo subit une cycloaddition intramoléculaire pour former un cycle à cinq membres.
  - Dans cette première méthode, la préparation du tétrazole a été réalisée par chauffage sans l'utilisation de catalyseur. Les résultats montrent que cette approche peut être efficace pour obtenir le produit souhaité, bien que le rendement puisse être limité par l'absence de catalyseur. Le processus de chauffage favorise les conditions nécessaires à la réaction, permettant la formation du noyau tétrazole. Cependant, l'absence de catalyseur nécessite des températures plus élevées et des temps de réaction prolongés, ce qui peut augmenter les coûts énergétiques et le risque de dégradation thermique des réactifs ou des produits intermédiaires. De plus, les conditions sévères peuvent conduire à la formation de sous-produits indésirables, rendant nécessaire une purification plus rigoureuse du produit final.
  - **Ce mécanisme montre les étapes générales de la formation du tétrazole. Les conditions spécifiques (solvants, températures, etc.) peuvent varier en fonction des réactifs et des substituants présents.**

## 5.2-préparation de tétrazole en présence des catalyseurs :

### 5.2.1 Synthèse :

La synthèse du tétrazole se fait en réagissant un nitrile avec de l'azoture de sodium et  $CuSO_4$  en présence des catalyseurs et température ambiante.

### 5.2.2 Rendement de la réaction :

La deuxième étape de cette étude consiste à calculer le rendement de la réaction pour les deux rapport (20,60) :

Ce tableau résume les résultats de rendement des tétrazole .



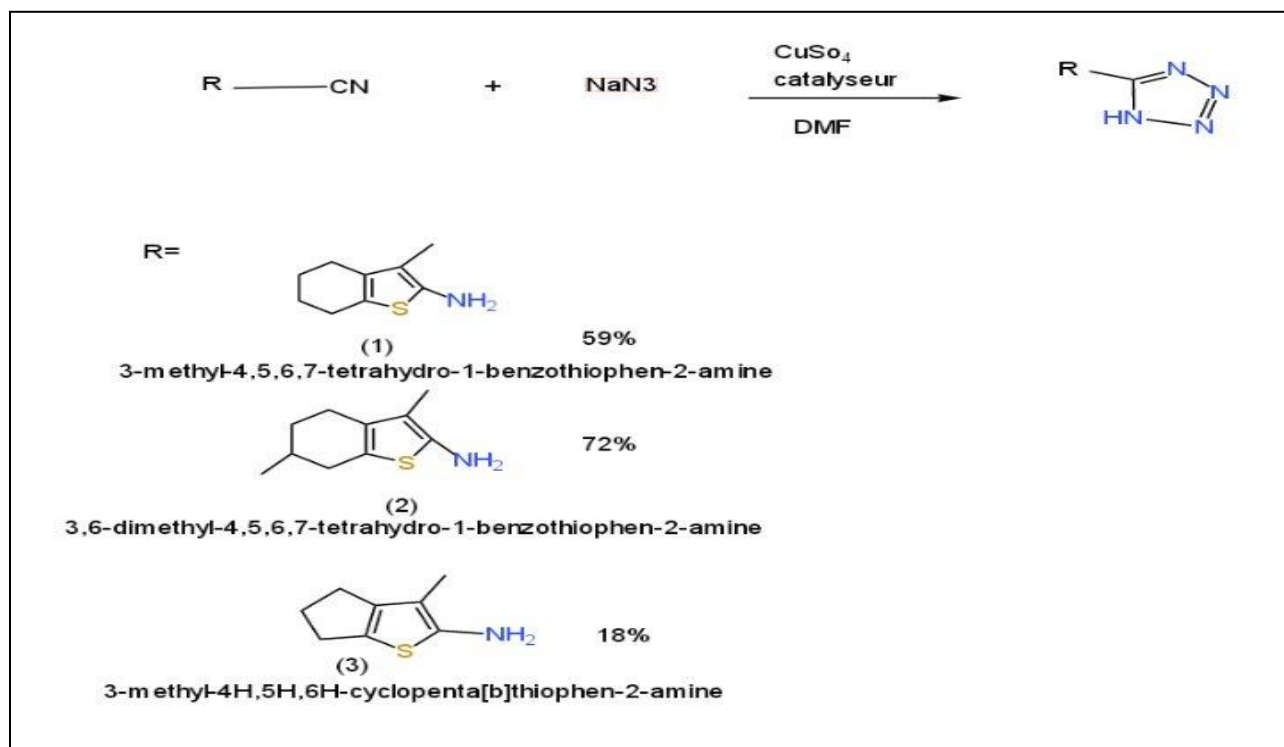
TableauIII- 5: Les résultats de rendement des tétrazole

Hétérocycle de départ	Catalyseurs	Rendement
1 et 3	Co/sba15 (60)	59% et 18%
1	Co/sba15(20)	44%
2	MgO/ sba15 (60)	72%
3	MgO/sba15(20)	50%

A titre de comparaison, on remarque que: Co/SBA-15(60) >Co/SBA-15(20) et mg/SBA-15(60) >mg/SBA-15(20), donc on conclut que le rapport (60) est plus actif que le rapport (20)



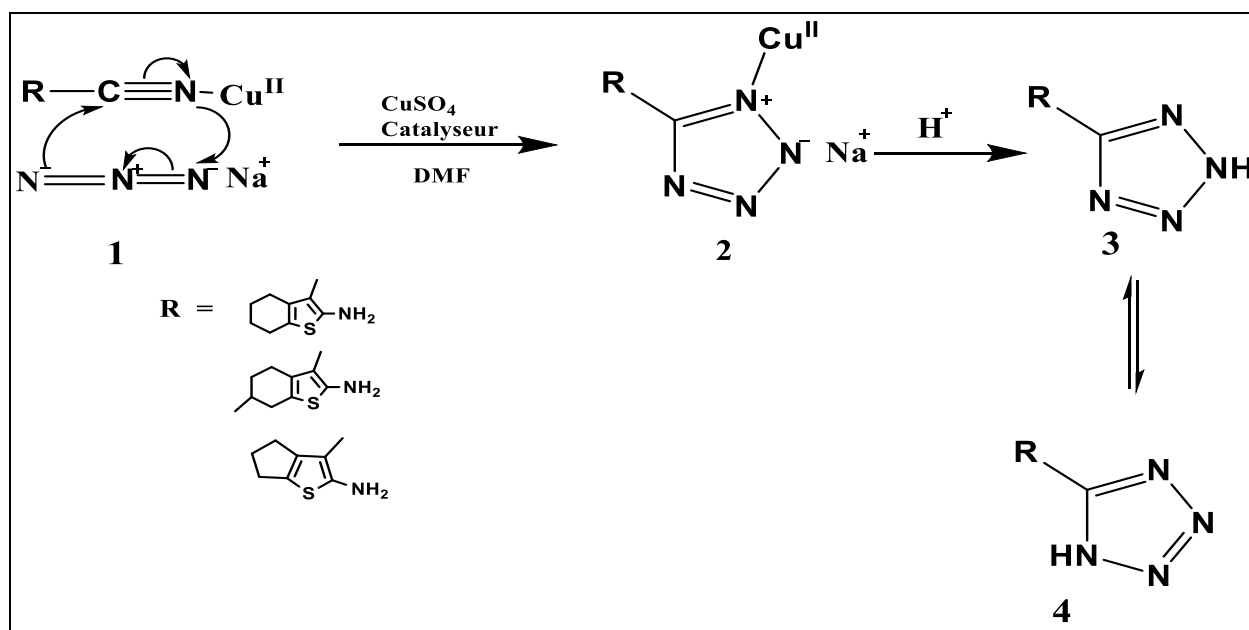
Figure III -19 :le résultat de les produits final des tétrazoles



FigureIII -20: synthèse de tétrazole en présence des catalyseurs

### 5.2.3 Mécanisme

Pour expliquer bien la formation de tétrazole, nous avons proposé le mécanisme suivant :



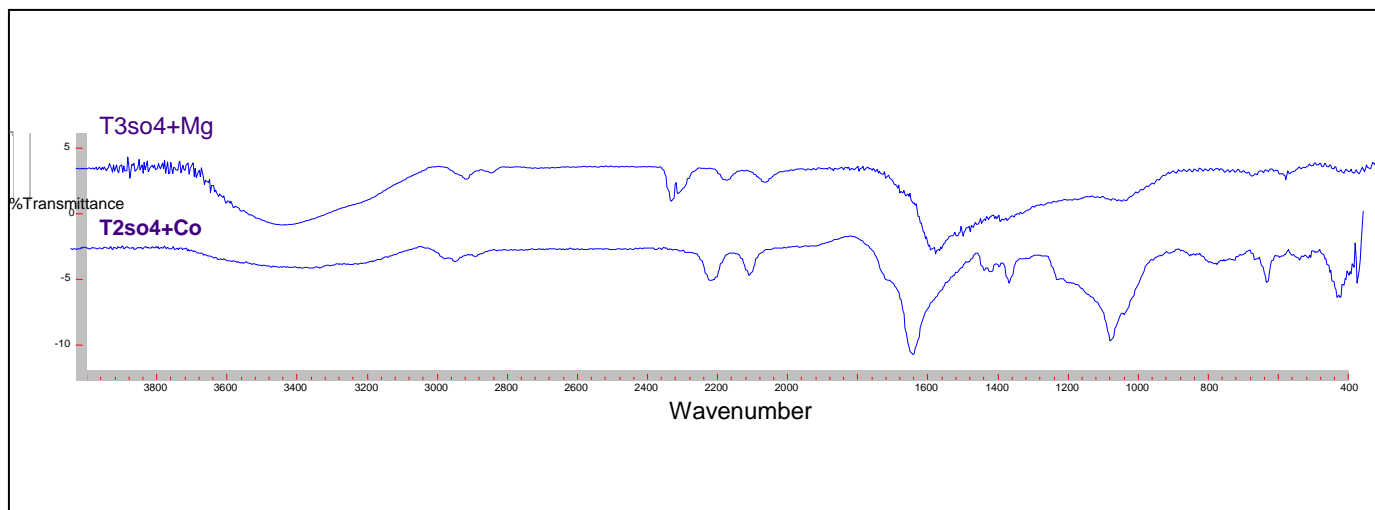
**Figure III- 21:** mécanisme de la formation de tétrazole avec un catalyseur

**Le tétrazole** a été synthétisé par la réaction du composé 1 avec l'azoture de sodium et formé par la réaction de cycloaddition [3 + 2] en présence de sulfate de cuivre et d'un catalyseur de type SBA-15. Un mécanisme possible est illustré dans la figure III-21. Les atomes d'azote des composés nitrile forment d'abord un complexe lorsqu'ils sont coordonnés avec le Cu<sup>(II)</sup>, ce qui accélère le processus de cyclisation. La liaison C≡N de la molécule de nitrile et l'ion azoture subissent facilement une cycloaddition [3 + 2] pour générer l'intermédiaire. Les étapes 3 et 4 sont rendues possibles par les milieux acides. Le tautomère 4, plus stable, est créé à la suite d'un équilibre.

#### 5.2.4 Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les deux spectres IR du composé final de tétrazole en présence des catalyseurs (Co, Mg /sba15(20) et (60)) montrent l'élimination du groupe CN (figure III.22), caractérisée par la disparition de la bande d'absorption typique des nitriles autour de 2200 cm<sup>-1</sup>.

Des bandes caractéristiques du tétrazole apparaissent, notamment celles associées aux vibrations des liaisons N-H et C-N et N-N du cycle tétrazolique.



**FigureIII -22:** les des deux spectre de IR de produit final (tétrazole ) en présence des catalyseurs

### 6- Chromatographie sur couche mince :

D'après la caractérisation de produit obtenu chromatographie sur couche mince CCM, en utilisant un éluant avec un rapport de 3/2 (3 ml de DMC (dichlorométhane) et 2ml de méthanol).

Les résultats visuels par une lampe UV montrent l'existence d'un nouveau produit bien clair par des spots qui est tétrazole .



**FigureIII -23:** Caractérisation par CCM.

- Dans la deuxième approche, la préparation du tétrazole a été effectuée à température ambiante en présence d'un catalyseur. L'utilisation d'un catalyseur permet de réaliser la réaction dans des conditions plus douces, ce qui réduit le besoin en énergie et minimise les risques de dégradation thermique. Les résultats montrent que cette méthode est non seulement plus économe en énergie, mais aussi plus sélective, avec moins de formation de sous-produits. Le catalyseur accélère la réaction en abaissant l'énergie d'activation, ce qui permet d'obtenir des rendements plus élevés dans des délais plus courts. En outre, cette méthode est plus adaptée à des conditions de laboratoire ou industrielles où le contrôle de la température est crucial pour la sécurité et l'efficacité du processus

**7-Teste de solubilité :**

Le tétrazole est le plus soluble dans le DMF, moins soluble dans le DMSO, encore moins dans l'acétone, et n'est pas soluble dans les autres solvants testés

**Tableau III- 6:** teste de solubilité de tétrazole .**0.5g/200ml**

Produit	Solvant										
	DCM	DMF	Acétone	DMSO	acétone	DMSO	acétate	Ether	méthanol	hexane	éthanol
Produit 1	-	+++	+	++	-	-	-	-	-	-	-
Produit 2	-	+++	+	++	-	-	-	-	-	-	-
Produit 3	-	+++	+	++	-	-	-	-	-	-	-

**Figure III -24:** test de solubilité de tétrazole dans les solvants

**8-Conclusion :**

- Cette méthode c'est avéré être efficace, simple à mettre en œuvre, avec des moyens peu coûteux. Il est possible d'utiliser des catalyseurs solides tels que les matériaux mésoporeux dans la réaction de tétrazole .
- La synthèse du tétrazole peut être efficacement réalisée en chauffant et sans catalyseur avec un nitrile et un azide de sodium et aussi la synthèse de tétrazole en présence d'un catalyseur et température ambiante, facilitant ainsi cycloaddition et la formation du cycle tétrazole ,avec des rendements modelables .
- Concernent la synthèse des tétrazoles nous avons eu des difficultés pour purifier le produit, donc nous n'avons pas pu l'isoler et le caractérisé.
- nous avons donc découvert de nouvelles conditions pour la formation de tétrazoles. Nous avons vu que sur le type de substrat que nous avons employés, les rendements sont en général assez bons voir très bons. L'avantage de ces nouvelles conditions est que les réactions se font à température ambiante, voire à 0<sup>0</sup>C, et qu'elles sont également rapides, de l'ordre de quelques heures seulement.
- Le rapport Si/Mg =60 et Co=60 présente un bon rendement avec une faible quantité du catalyseur par rapport le rapoort Si/Mg=20 et Co=20 .
- Il serait intéressant par la suite d'étudier l'influence des paramètres de synthèse sur ce type de réaction.

**Références :**

- [1]. K.V. Fernandes et al . Industrial Crops & Products 116 .90–96 . 2018
- [2].Ha[84] K.S. Sing, Pure and applied chemistry,57, 603-619, (1985).
- [3] K.S. Sing, Pure and applied chemistry,57, 603-619, (1985).
- [4] A. Mavrogiorgou M. Baikousi. MOLCAA,9717, S1381-1169(15),30178-3, (2015).
- [5] G. Lv, f. Bin. C.L. Song, K.P. Wang, J.O, Song, Fuel, 107,217-224, (2013).
- [6] A. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, D. Zhao, Chemical Communications,1145-1146, (2000). mad B.thèse doctorat .université claud bernard-lyon-1.page 34. 2009 .
- [7]. M.d.P. Rodríguez. Mémoire de maîtrise. (Québec).page 48. 2014.
- [8]. Faber .K. Biotransformations in Organic Chemistry.Springer-Verlag: Berlin Heidelberg 2011.
- [9] . Morrone R. M. Piattelli, G. Nicolosi, Eur. J. Org. Chem.1441-1443. 2001.
- [10]. Samukawa, T. Kaieda. Journal of Bioscience and Bioengineering, volume 90, n° 2, p. 180-183. 2000.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale :

#### Les objectifs de Ce travail sont :

1. La préparation des matériaux mésoporeux à base de Cobalt, magnésium.

A l'aide des techniques de diffraction des rayons X, BET, et spectroscopie IR nous avons montré que :

- L'introduction des métaux (Cobalt, magnésium) n'entraîne pas de modifications structurales du matériau SBA-15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier. et ceci quel que soit le rapport Si/Me (Me=Co,Mg)(20,60) utilisé dans le gel de synthèse.
2. L'application des matériaux préparés en catalyse acide :

Dans la synthèse de dérivés de tétrazole .

#### Première Partie : Préparation du Tétrazole avec Chauffage et Sans Catalyseur

- Cette méthode c'est avéré être efficace

Deuxième partie :Les principaux résultats de cette partie ont montré que l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs dépendent :

- le temps de réaction .

Pour le temps de réactions (24h, 8h, 4h) les catalyseurs montrent une activité et un rendement similaire.

- le température ambiante .
- Les catalyseurs Me/SBA15(20,60) sont très actifs quel que soit le rapport Si/Me.
- la nature du métal

Pour un même rapport Si/Me=20,60 les catalyseurs Co/SBA-15, Mg/SBA-15 montrent une activité similaire

La synthèse organique de tétrazole sur les différents catalyseurs mésoporeux avec différents rapports présente de très bon rendement. L'activité des catalyseurs dépend de la nature de metal , la teneur en metal et le temps de réaction .

La caractérisation de nos tétrazole a été entamée par la suite, On a utilisé la Spectroscopie infrarouge pour identifier le tétrazole retenu.

Il serait intéressant par la suite d'étudier l'influence des paramètres de synthèse (pourcentage en masse du catalyseur, température, ..... ) sur ce type de réaction