

REPUBLIQUE ALGERIEN DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE BELHADJ BOUCHAIB D'AIN-TEMOUCHENT



Institut Des Sciences  
Département De Sciences De La Matière

Filière : Chimie

**Mémoire**

Pour L'obtention Du Diplôme De Master  
Spécialité Chimie Macromoléculaire

Thème :

*Étude structurale et texturale des nanoparticules supportées ; Application dans une réaction organique*

Présentée par :

**M<sup>elle</sup>. BOUHAREB Zahira**

**M<sup>f</sup>. CHADLI ANTAR Ahmed**

Devant le jury compose de :

Président: **Dr. CHIKHI Ilyas** (M .C.A) U.B.B.A.T.

Examinatrice: **Dr. FEKIH Nadia** (M.C.A) U.B.B.A.T.

Encadrant: **Dr. CHAKER Hanane** (M.C.A) U.B.B.A.T.

Co-encadrant: **Dr. FEROUANI Ghaniya** Docteur à U. Tlemcen

Année universitaire 2020-2021

# DEDICACE

*Je dédie se travail à ;*

*Mes très chers parents pour leur sacrifice, amour, tendresse et encouragement.*

*Mes chères sœurs, Mes chers frères: haniet le petit mos3abe.*

*Toute ma famille.*

*Mes meilleurs amis.*

*Tous les enseignants qui ont assuré ma formation.*

*Antar,*

# DEDICACE

*Je rends grâce à **Dieu** de m'avoir donnée la santé, le courage et la volonté ainsi que la conscience d'avoir terminé mes études.*

*Je dédié cette thèse ;*

*En premier lieu à ma grand-mère **Zahra** j'aurais tant aimé que tu sois présente, que Dieu ait ton âme dans son vaste paradis, j'espère qu'elle et fière de sa petite fille je t'aime grand-mère.*

*Et à mes très chers parents « Mon père **Si Ahmed**, la personne la plus chère dans ma vie, ma raison de vivre, il m'a encouragé et il m'a aidé à accomplir cet mémoire, pour me faire réussir » et «Ma chère mère **Houria**, la lumière de ma vie, la source de la tendresse, qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études » Que **Dieu** vous garde, je vous aime de tout mon cœur .*

*A Toutes mes connaissances et tous mes amours ;*

*A ma petite sœur «**Amina Maria**», que **Dieu** me la garde incha Allah*

*A ma cher famille **BOUCHAREB** surtout mes tantes et mes cousines que **Dieu** vous donne la santé, le bonheur et le courage.*

*A ma meilleur amie«**Ikram**» qui m'a soutenu et encouragé je lui dis merci.*

*Sans oublier bien sur mon binôme «**CHADLI ANTAR Ahmed**» pour son travail, ces efforts et sa patience cours de ce mémoire.*

*Zahira,*

# REMERCIEMENTS

*Ce travail a été effectué à l'Université **BELHADJ BOUCHAIB** d'Ain-Temouchent, département de science et de la technologie.*

*Nous tenons tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail dans ces circonstances difficiles.*

*Premièrement, nous voudrions présenter nos remerciements à notre encadreur **Mme CHAKER Hanane**, nous voudrions également lui témoigner notre gratitude pour sa précieux afin de mener notre travail à bon port.*

*Nous remercions également **Mme FEROUANI**, pour son aide à réaliser notre travail.*

*Nous dresserons nos vifs remerciements à **Monsieur CHIKHI Ilyes** de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce travail.*

*Nous exprimons nos remerciements à **Mme FEKIH Nadia**, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Nous voudrions également remercier les ingénieurs de laboratoire de Chimie de l'Université d'Ain-Temouchent **Mme AMRAOUI Bahriya**, **Mme Wahiba***

*Enfin, nous remercions également tous nos familles et amis, qui nous a toujours encouragées et tous les personnes qui sont participés de près ou de loin au cours de la réalisation de ce mémoire.*

## *Sommaire*

# Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Tableau d'abréviation

Introduction générale..... 1

## Chapitre I :Etude bibliographique

I.1. Introduction..... 4

I.2. La lactone..... 4

I.2.1. Définition ..... 4

I.2.2. Intérêt biologique des 5,6-dihydro-2H-pyranones ..... 5

I.3. Synthèse des  $\delta$ -lactones (5,6-dihydro-2H-pyranone)..... 7

I.3.1. Influence des paramètres sur le rendement ..... 8

I.3.1.1. La catalyse hétérogène ..... 9

I.3.1.1.1. Les catalyseurs utilisés..... 10

- Le support..... 10

- Les nanoparticules ..... 10

I.3.1.2. Les matériaux poreux..... 11

- Définition ..... 11

- Les différentes classes des matériaux poreux ..... 11

*Présentation de sujet*..... 13

Synthèse du  $\delta$ -lactone  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturées..... 14

Synthèse du  $\Delta$ -lactone substituées ..... 14

## Chapitre II :Techniques Expérimentales

II.1. Introduction ..... 16

II.2. Préparation des matériaux ..... 16

II.2.1. Produits utilisés..... 16

II.2.2. Préparation de TiO<sub>2</sub> dopé à l'argent et au cérium ..... 17

II.3. Préparation des 5,6-DIHYDRO-2H-PYRANONE ..... 17

II.3.1. En présence des catalyseurs élaborés ..... 17

# Sommaire

II.3.2. Avec la méthode classique .....	17
• Condensation sur le méthyl- $\delta$ -lactone .....	18
II.3.3. Diffraction des rayons X (DRX) .....	19
• Principe.....	19
• Appareillage .....	20
II.3.4. Adsorption-désorption d'azote .....	20
• Principe.....	20
• Détermination de la surface BET .....	21
• Appareillage .....	22
II.3.5. Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	23
• Principe.....	23

## *Chapitre III :Résultats et discussions*

III.1. Caractérisation des catalyseurs à base d'Argent et de Cérium supportés sur le Dioxyde de Titane (TiO <sub>2</sub> ) .....	25
III.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	25
III.1.2. Caractérisation par adsorption d'azote .....	26
III.1.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR) .....	27
III.2. Test Catalytique des matériaux synthétisés.....	28
III.2.1. SYNTHESSES du $\delta$ -LACTONES $\alpha$ , $\beta$ INSATUREES.....	28
III.2.2. SYNTHESSES DU $\Delta$ -LACTONE SUBSTITUES .....	29
<i>Conclusion générale</i> .....	33
Références .....	35

Résumé

ملخص

Abstract

## Liste de tableaux

<b>Tableau II-1:</b> Caractéristique des produits chimiques utilisés.	28
<b>Tableau III-1:</b> Propriétés texturales des catalyseurs élaborés.	39
<b>Tableau III-2:</b> Le meilleur résultat obtenu pour le catalyseur 3% Ag\TiO <sub>2</sub> dans le méthanol comme solvant à 65°C pendant 24h.	43
<b>Tableau III-3:</b> Tableau de comparaison dans la littérature.	44



## Liste des figures

<b>Figure I-1:</b> la structure 5,6-dihydro-2H-pyranone.	4
<b>Figure I-2:</b> la structure de la Massoialactone.	5
<b>Figure I-3:</b> (-)-Goniothalamine	5
<b>Figure I-4:</b> La structure de la Cryptofolione.	6
<b>Figure I-5:</b> La structure de la Strictifolione.	6
<b>Figure I-6:</b> la molécule de (-)-Argentilactone.	7
<b>Figure I-7:</b> la réaction de condensation des $\beta$ -hydroxycétones sur le cyanoacétate d'éthyle.	7
<b>Figure I-8:</b> Les différentes classes de matériaux.	12
<b>Figure I-9:</b> préparation des $\delta$ -lactones $\alpha$ , $\beta$ insaturées par une condensation en milieu hétérogène le $\beta$ -cétole sur cyanoacétate d'éthyle.	14
<b>Figure I-10:</b> Synthèse du $\Delta$ -lactone substituées.	14
<b>Figure II-1:</b> Diffractomètre Rigaku MiniFlex 600.	20
<b>Figure II-2:</b> Les types d'isotherme selon la classification de l'IUPAC [28].	21
<b>Figure II-3:</b> Appareil de mesure BET «Noval 1000».	22
<b>Figure II-4:</b> Agilent technologies Cary 640 série IRTF.	23
<b>Figure III-1:</b> Diffractogrammes DRX des catalyseurs : (a) 0,5% Ce/TiO <sub>2</sub> , (b) 1,5% Ce/TiO <sub>2</sub> , (c) 1,5% Ag/TiO <sub>2</sub> et (d) 3% Ag/TiO <sub>2</sub> .	25
<b>Figure III-2:</b> Isothermes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> et distribution de tailles des matériaux : (A) 0,5% Ce/TiO <sub>2</sub> , (B) 1,5% Ce/TiO <sub>2</sub> , (C) 1,5% Ag/TiO <sub>2</sub> et (D) 3% Ag/TiO <sub>2</sub> .	26
<b>Figure III-3:</b> Propriétés texturales des catalyseurs élaborés.	28
<b>Figure III-4:</b> Synthèses des $\delta$ -lactones $\alpha$ , $\beta$ insaturées	29
<b>Figure III-5:</b> Figure : (Schéma 1). Figure : (Schéma 2).	29
<b>Figure III-6 :</b> (Schéma 3) Synthèses des $\delta$ -lactone substituées.	30

## Tableau d'abréviation

LCSCO	Laboratoire de Catalyseur et de Synthèse en Chimie Organique
Ag	Argent
Ce	Cérium
TiO <sub>2</sub>	Dioxyde de Titane
AgNO <sub>3</sub>	Nitrate d'Argent
(-)-Argentilactone	((R)-6-[(Z)-1-heptyl]-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one)
«A»	Le premier produit
«B»	Le deuxième produit
Amg	Catalyseur élaboré
NP	Nano Particule
D	Densité
M	Masse molaire
H	Heure
X%	Dopage
T <sub>f</sub>	Température de Fusion
R <sub>f</sub>	Rendement
R <sub>dt</sub>	Rendement
IR	Infra Rouge
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
DRX	Diffraction des Rayon X
BET	Théorie BrunauerEmmet et Teller

## *Introduction générale*

## Introduction générale

Le travail de la plupart des chimistes organiciens est en relation, directement ou indirectement, avec deux activités principales : la détermination des structures et la synthèse. Environ trois millions de composés organiques ont été isolés et caractérisés ; leurs structures sont maintenant connues avec précision. On isole tous les jours de nouveaux composés, à partir de sources naturelles, à partir de processus industriels et à partir de synthèse de laboratoire. Certains de ces composés présentent des propriétés qui les rendent intéressants pour certaines applications, d'autres sont toxiques.

Un très grand nombre de substances naturelles et de médicaments sont des hétérocycles. Approximativement deux tiers des publications en chimie concernent de près ou de loin les hétérocycles. Les hétérocycles oxygénés naturels et synthétiques, connus pour leurs diverses et importantes activités biologiques, font l'objet à cet égard d'une attention particulière de notre part. On cite principalement les  $\delta$ -lactones.

Plusieurs équipes de recherche dans le monde se sont intéressées aux  $\delta$ -lactones  $\alpha,\beta$ -insaturées à cause de leur importance chimique et biologique. Nous nous sommes intéressés aux dérivés 5,6-dihydro-2H-pyranones pour plusieurs raisons :

- De nombreux dérivés porteurs du motif 5,6-dihydro-2H-pyranone présentent des activités biologiques d'une part ;
- d'autre part, les penténolides avec une structure où le groupe R1 est un groupe méthyle et les groupes R2 et R3 sont des atomes d'hydrogène qui sont rendus acides par le groupement électroattracteur Y sont des analogues homolytiques et cycliques de dérivés maloniques.

Le manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

- **Le chapitre 1** sera consacré à une étude bibliographique portant la méthode de préparation des  $\delta$ -lactones  $\alpha,\beta$ -insaturées par condensation, ainsi qu'au passage à la catalyse hétérogène.
- **Le chapitre 2** sera destiné à la partie expérimentale à savoir, la réaction de condensation des  $\beta$ -hydroxycétones sur le cyanoacétate d'éthyle et des catalyseurs hétérogènes, ainsi qu'un descriptif de chacune des techniques de caractérisation utilisées.
- **Le chapitre 3** rassemble les différents résultats obtenus lors de ce travail.

Enfin, nous clôturerons le manuscrit avec une conclusion générale

*Chapitre I :*  
*Etude bibliographique*

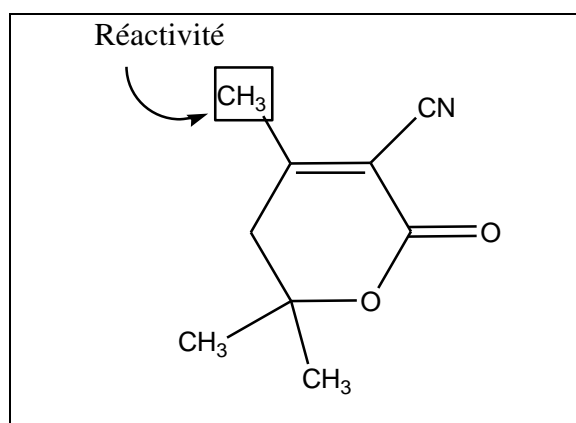
# Chapitre I : Etude bibliographique

## I.1. Introduction

Afin de construire des molécules originales ou des molécules biologiquement actives, respectant à la fois les critères écologiques, la synthèse des hétérocycles offre plusieurs avantages grâce aux multiples applications dans la chimie organique.

Les  $\delta$ -lactones  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturées sont des molécules attrayantes, car elles présentent des activités biologiques variées et possèdent une richesse fonctionnelle exploitable pour la synthèse organique.

L'intérêt est de développer une méthode qui permet à la fois d'impliquer suffisamment de substances, pour des études biologiques. Pour cela nous nous sommes intéressés à l'étude des 5,6-dihydro-2H-pyranones, qui répondent à ces avantages [1] (**Figure I-1**).



**Figure I-1:** la structure 5,6-dihydro-2H-pyranone.

## I.2. La lactone

### I.2.1. Définition

Les lactones sont des esters carboxyliques cycliques, contenant une structure 1-oxacycloalcan-2-one (-C (= O) -O- ), ou des analogues ayant une instauration ou des hétéroatomes remplaçant un ou plusieurs atomes de carbone du cycle[2].

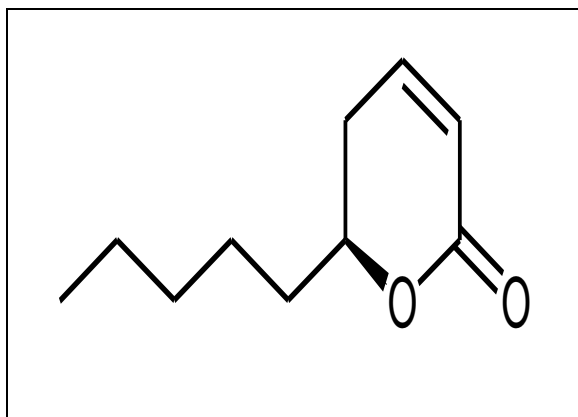
Les lactones sont formées par estérification intramoléculaire des acides hydroxycarboxyliques correspondants, qui a lieu spontanément lorsque le cycle formé est à cinq ou six chaînons. Les lactones à cycle à trois ou quatre chaînons ( $\alpha$ -lactones et  $\beta$ -lactones) sont très réactives, ce qui rend leur isolement difficile. Des méthodes spéciales sont normalement nécessaires pour la synthèse en laboratoire des lactones à petit cycle ainsi que celles qui contiennent des cycles plus grands que six chaînons [3].

# Chapitre I : Etude bibliographique

## I.2.2. Intérêt biologique des 5,6-dihydro-2H-pyranones

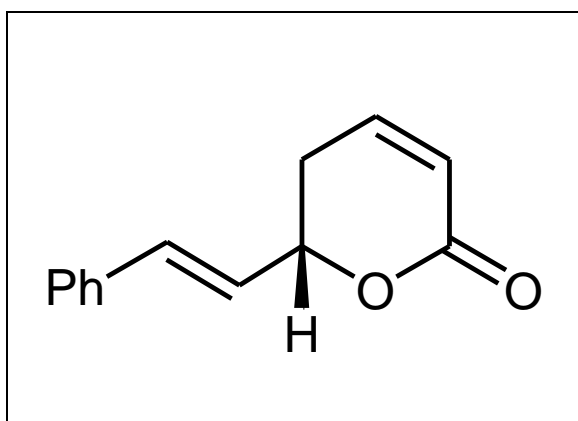
Les 5,6-dihydro-2H-pyranones sont des hétérocycles oxygénés présent dans un grand nombre de composés naturels. Ceux sont des motifs responsables d'activités biologiques variées.

L'hétérocycle (-)-lactonique est présent dans la Massoialactone: molécule intéressante testée comme antibiotique[4] (**Figure I-2**).



**Figure I-2:** la structure de la Massoialactone.

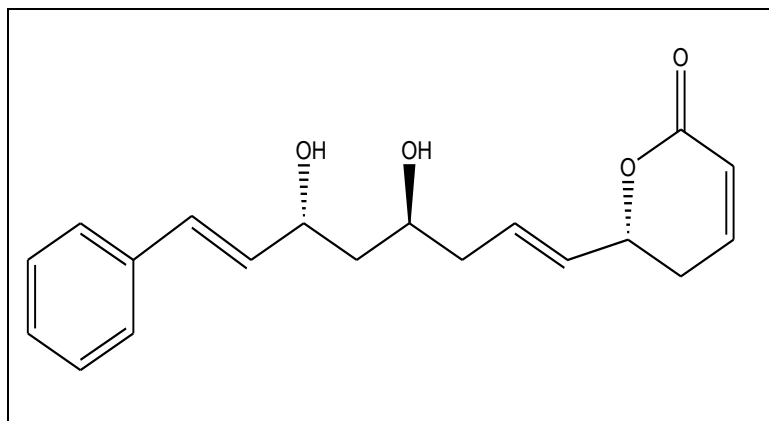
La (-)-lactone est aussi présente dans la (-)-Goniothalamine: composé naturel qui serait actif contre certains tumeurs[5] (**Figure I-3**).



**Figure I-3:** (-)-Goniothalamine

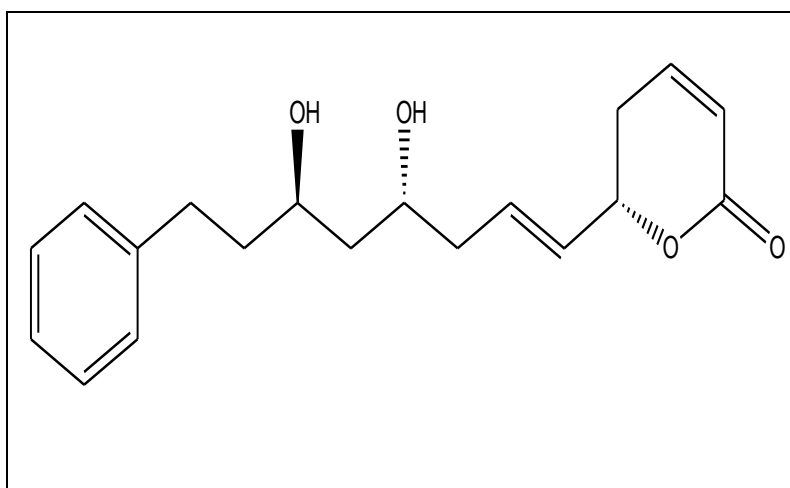
La **Cryptofoline** est un produit naturel isolé à partir d'écorce de **Cryptocarya latifolia**(plante indonésienne), qui a montré une activité anti tumorale [5] (**Figure I-4**).

## Chapitre I : Etude bibliographique



**Figure I-4:** La structure de la Cryptofolione.

A partir de la même famille de plante (*Cryptocaryastrictifolia*) la Strictifolione a été isolée par Aimi et Coll. Il a été montré que cette molécule possède une activité antifongique [6] (**Figure I-5**).

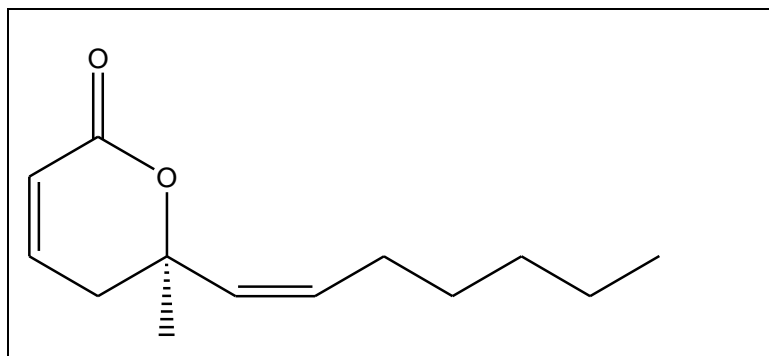


**Figure I-5:** La structure de la Strictifolione.

**L'(-)-Argentilactone** ((R)-6-[(Z)-1-heptenyl]-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one) possède elle aussi des propriétés antifongiques, elle a été extraite du *Hyptisovalifolia* (plante de l'amérique de sud) [7] (**Figure I-6**).



## Chapitre I : Etude bibliographique



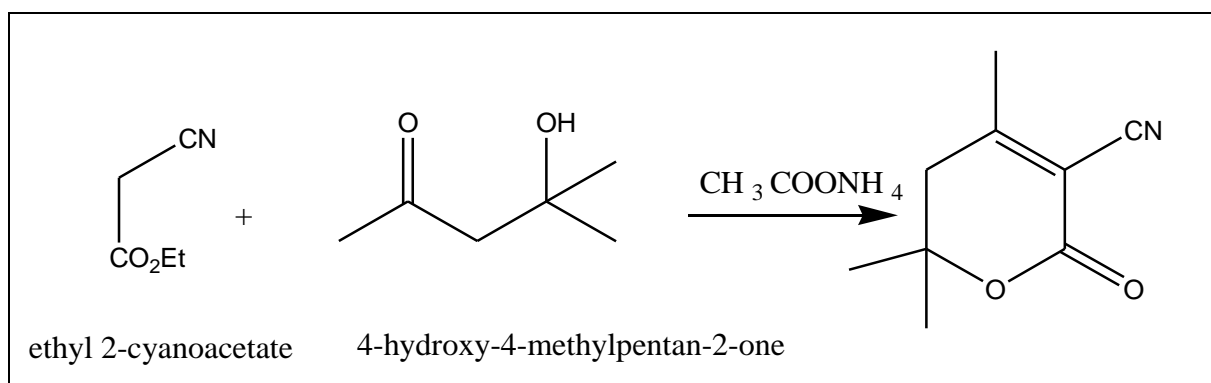
**Figure I-6:** la molécule de (-)-Argentilactone.

Au regard de ces exemples, on peut conclure que l'activité biologique de cette classe de molécules est en relation avec la présence du cycle (-)-lactonique ainsi qu'à la nature, la position et la stéréochimie des substituant sur l'hétérocycle.

L'importance biologique de cette famille de molécules a suscité un grand intérêt chez les chimistes, qui ont tenté de préparer des molécules possédants ce type d'hétérocycle [8, 9].

### I.3. Synthèse des $\delta$ -lactones (5,6-dihydro-2H-pyranone)

Nous nous sommes inspiré la réaction de condensation des  $\beta$ -hydroxycétones sur le cyanoacétate d'éthyle décrites par des travaux effectués dans le laboratoire de **LCSCO** de Tlemcen [10] pour la synthèse des  $\delta$ -lactone  $\alpha, \beta$  insaturées. La base utilisée pour ce genre de réaction est l'acétate d'ammonium (**Figure I-7**).



**Figure I-7:** la réaction de condensation des  $\beta$ -hydroxycétones sur le cyanoacétate d'éthyle.

# Chapitre I : Etude bibliographique

## I.3.1. Influence des paramètres sur le rendement

De nombreuses techniques ont été développées pour la synthèse de matériaux dans le but de maximiser le rendement et faciliter les manipulations avec une faible énergie. C'est dans cette optique que s'inscrit notre travail qui consiste à optimiser les conditions de synthèse d'une lactone à fin d'obtenir des meilleurs rendements avec un faible coût.

Dans le but de l'optimisation cette synthèse, nous avons étudié l'effet de : la température, le solvant et du catalyseur, sur le rendement et le temps de la synthèse.

Dans la littérature plusieurs recherches de la variation des conditions expérimentales classiques ont été étudiées. On peut citer :

### ➤ **La température ;**

La température est un facteur cinétique qui sert à accélérer et à augmenter le rendement de n'importe quelle réaction organique. Augmenter la température permet d'accélérer la réaction (en outre, le chauffage permet généralement d'augmenter la solubilité des réactifs dans le solvant).

Pour qu'il y ait une réaction chimique, c'est à dire rupture de liaisons chimiques entre les réactifs et établissement de nouvelles liaisons chimiques dans les produits, il est nécessaire que les réactifs se rencontrent (choc entre réactifs) et que l'énergie de ce choc soit suffisante pour entraîner la rupture de liaisons chimiques (choc efficace). Lorsque la température augmente, l'énergie d'agitation thermique des molécules augmente, donc la probabilité des chocs efficaces entre réactifs augmente. On comprend donc que la vitesse de la réaction augmente par augmentation du nombre de choc efficace par unité de temps entre les réactifs[11].

### ➤ **Le solvant ;**

La grande majorité des réactions organiques s'effectuent en phase liquide, dans un solvant qui joue plusieurs rôles[12]. Un double rôle physique et chimique :

Le rôle physique :

## Chapitre I : Etude bibliographique

- ✓ Créer un milieu homogène dans lequel les réactifs sont en contact intime. Ceci est particulièrement important si les réactifs ne sont pas mutuellement solubles, et surtout s'il s'agit des solides[12] ;
- ✓ Permettre de contrôler la vitesse de la réaction en ajustant les concentrations des réactifs à une valeur convenable[12];

Le rôle chimique également :

- ✓ Un solvant est rarement un milieu inerte par rapport à la réaction. Souvent, il y joue un rôle actif et peut influencer considérablement sur sa vitesse, et/ou modifier son mécanisme.

Dans notre synthèse; le solvant utilisé est un solvant polaire protique qui est l'éthanol. Il possède un proton lié à un hétéroatome électronégatif ce qui confère un pouvoir donneur de liaisons hydrogène. Il solvate très bien les anions[12].

### ➤ Le catalyseur

Un catalyseur est un matériau qui, par sa présence dans un système capable d'accélérer la transformation sans participer à son bilan et en général sans être lui-même modifié.

Dans notre travail on s'est basée sur la catalyse hétérogène avec des matériaux poreux qui jouent un rôle important sur la réaction.

#### **I.3.1.1. La catalyse hétérogène**

Le mot catalyse a été proposé par Berzelius en 1835 pour rendre compte de l'amélioration significative mais insoupçonnée de réactions très diverses et sans lien entre elles. Il signifie « accélération (cata-) d'une coupure (-lyse) ». Il s'agit de la coupure d'une liaison, ce qui est généralement l'étape initiale d'une réaction chimique.

Les milieux réactionnels comme les catalyseurs peuvent se trouver dans les trois états de la matière – : gazeux, liquide et solide.

La catalyse hétérogène met en présence un catalyseur solide (principalement des oxydes ou des métaux) et des réactifs à l'état gazeux ou liquide[13].

## Chapitre I : Etude bibliographique

L'avantage principal de la catalyse hétérogène est la récupération des catalyseurs utilisés à la fin de la réaction. Ces derniers peuvent être recyclés pour d'éventuelles réutilisations et ceci dépend de leurs stabilités[14].

On parle de catalyse hétérogène lorsque le catalyseur est solide et les réactifs sont gazeux ou en solution aqueuse ; ils n'évoluent pas dans la même phase. La catalyse hétérogène est d'une grande importance dans de nombreux domaines de l'industrie chimique, l'industrie de l'automobile et le secteur de l'énergie sont importance est mise en évidence via les différents prix Nobel 1932[15], et 2007[16]...etc.

### **I.3.1.1.1. Les catalyseurs utilisés**

Dans ce travail, nous proposons d'utiliser des matériaux à base de Ag et de Ce supportés sur le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) comme catalyseurs pour cette réaction. Ainsi, nous présentons dans cette partie un rappel de l'utilisation de ces matériaux.

- **Le support**

Le choix du support est une étape importante dans le design et la préparation des catalyseurs supportés. L'optimisation de la surface métallique active sur le support est l'objectif primaire des chercheurs, les supports sont séparés en deux types : les supports inertes et les supports actifs ; des oxydes irréductible peu actifs et des oxydes réductibles actifs tel que ( $\text{TiO}_2$ ) [17].

Le dioxyde de titane a été introduit comme matériau support alternatif pour les catalyseurs hétérogènes en raison de son effet de stabilisation élevé dans la structure mésoporeuse du catalyseur. Les catalyseurs à base de métal supporté par  $\text{TiO}_2$  ont suscité un grand intérêt en raison de l'activité élevée des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  pour diverses réactions de réduction et d'oxydation à basses pressions et température [18].

- **Les nanoparticules**

Les nanoparticules NP sont des structures composées de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, leurs taille est de 1 à 100 nm. A cette échelle, la matière acquiert des propriétés physico-chimiques inattendues et souvent différentes de celle des même matériaux à l'échelle micro- ou macroscopique [19].

# Chapitre I : Etude bibliographique

## I.3.1.2. Les matériaux poreux

- **Définition**

Les matériaux poreux sont des solides qui contiennent des pores dispersés dans leurs charpentes. Les pores peuvent être ouverts se reliant à l'extérieur du matériau ou fermés isolés de l'extérieur. La porosité fournit aux matériaux une plus faible densité et des propriétés plus élevées de surface comparée aux matériaux denses. Les matériaux poreux, les céramiques et les verres sont particulièrement importants pour des applications industrielles en chimie, biotechnologie et électronique. Pour la plupart, ces matériaux ont des applications industrielles.

Les pores ouverts aux extrémités jouent un rôle très important puisqu'ils sont perméables aux fluides. Ils sont destinés dans diverses applications telles que l'adsorption, la séparation et la catalyse. Des matériaux poreux fermés sont employés principalement pour l'isolation thermique et les composants structuraux de faible densité[20].

- **Les différentes classes des matériaux poreux**

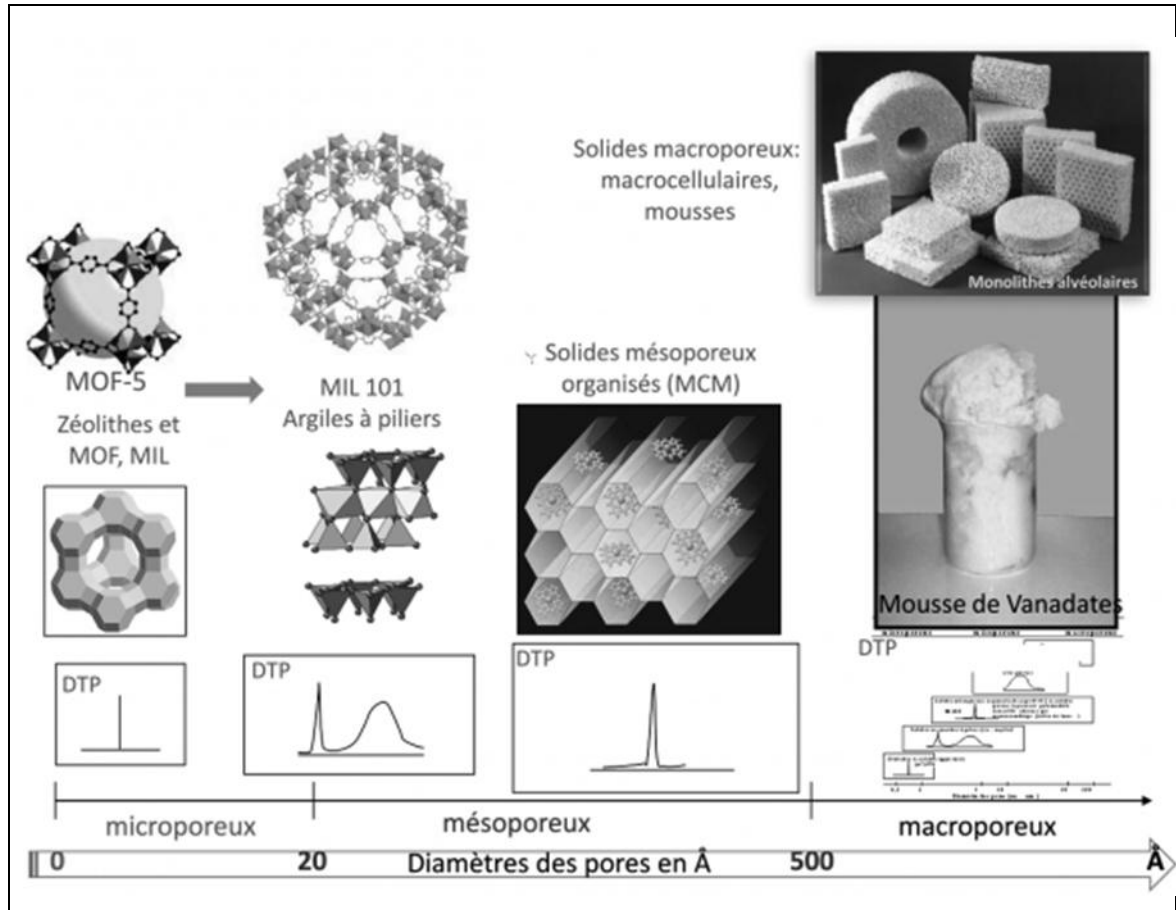
Les matériaux poreux sont classés, selon la nomenclature IUPAC [21, 22], en fonction de la taille de leurs pores comme le montre la **(Figure I-8)**.

On y distingue donc:

- Les matériaux microporeux dont le diamètre des pores ( $d$ ) est inférieur à  $20 \text{ \AA}$ . Les zéolithes, en font partie, et contiennent des pores de géométrie bien définie avec des diamètres de  $4$  à  $7 \text{ \AA}$  dispersés dans le réseau. La surface poreuse très élevée et l'uniformité des pores des zéolithes font d'elles, le siège de beaucoup d'applications comprenant la catalyse, la séparation sélective [23, 24]. Cependant, le faible diamètre des pores des zéolithes limite leur utilisation dans les applications impliquant de grosses molécules telles que les polymères et les protéines.
- Les solides mésoporeux avec un diamètre compris entre  $20$  et  $500 \text{ \AA}$ . Les gels de silice, l'alumine sont des exemples de matériaux mésoporeux d'apparence amorphe, et dont les pores forment un réseau plus ou moins ordonné dans le solide. Ces matériaux ont des pores plus grands que les zéolites, fournissant de meilleurs appuis pour accueillir les espèces de grande taille. Cependant, la largeur de distribution de taille des pores et l'irrégularité de leurs formes réduisent considérablement leur application dans les processus où la sélectivité est importante.

# Chapitre I : Etude bibliographique

- Les solides macroporeux dont les pores se situent au-dessus de 500 Å comme les verres poreux et certains gels de silice qu'on retrouve dans les applications d'isolation thermique.



**Figure I-8:** Les différentes classes de matériaux.

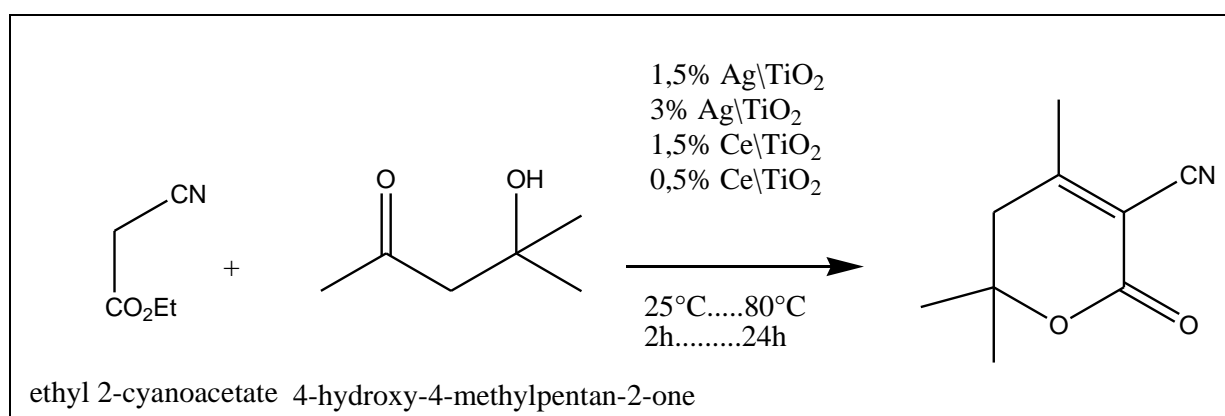
*Présentation de sujet*

## Présentation de sujet

### Synthèse du $\delta$ -lactone $\alpha, \beta$ insaturées

La  $\delta$ -lactone  $\alpha, \beta$  insaturée forment une classe de composés intéressants qui se rencontre beaucoup dans la nature ; plusieurs équipes de recherche se sont intéressé aux  $\delta$ -lactones  $\alpha, \beta$  insaturées en raison de leur importance chimique et biologique

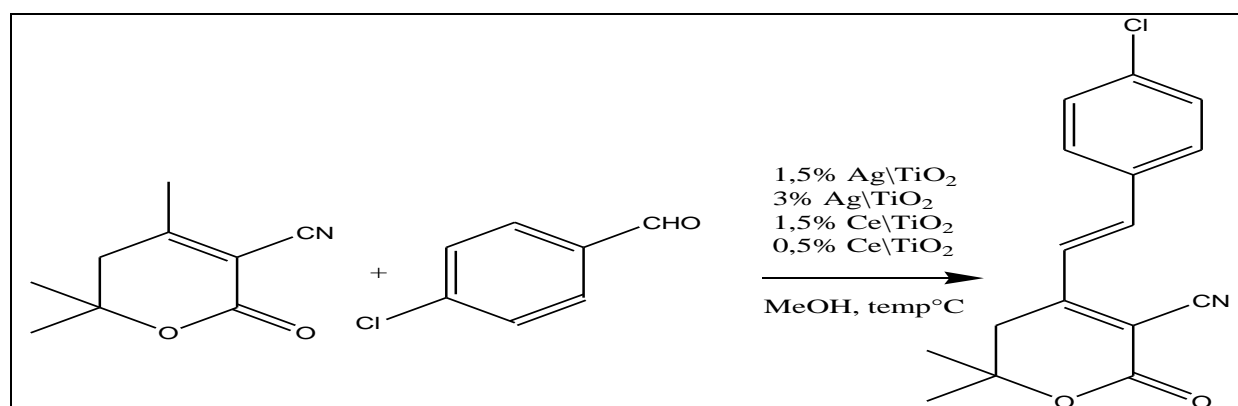
Dans notre travail, nous avons mis en œuvre une méthode de préparation des  $\delta$ -lactones  $\alpha, \beta$  insaturées par une condensation en milieu hétérogène le  $\beta$ -cétole sur cyanoacétate d'éthyle (**Figure I-9**).



**Figure I-9:** Préparation des  $\delta$ -lactones  $\alpha, \beta$  insaturées par une condensation en milieu hétérogène le  $\beta$ -cétole sur cyanoacétate d'éthyle.

### Synthèse du $\Delta$ -lactone substitués

L'acidité des protons en position 4 des  $\delta$ -lactones  $\alpha, \beta$  insaturées, peut générer des condensations importantes pour la synthèse de nouveaux hétérocycles intéressants.



**Figure I-10:** Synthèse du  $\Delta$ -lactone substitués.



***Chapitre II :***  
***Techniques Expérimentales***

## Chapitre II : Techniques Expérimentales

### II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux méthodes expérimentales optées dans ce travail. En premier lieu on a présenté les différents produits utilisés et leurs caractéristiques ensuite les modes opératoires des catalyseurs hétérogènes utilisés ainsi que leurs modifications. Finalement les méthodes de caractérisation sont citées brièvement.

### II.2. Préparation des matériaux

#### II.2.1. Produits utilisés

Le tableau suivant regroupe l'ensemble des produits chimiques exploités au cours de ce stage et leurs caractéristiques :

**Tableau II-1** : Caractéristique des produits chimiques utilisés.

Produits	Rôle	Pureté	Caractéristiques
Isopropoxide de titane	Source de titane	97%	M=284,22g/m d=0,96
Acide acétique	Solvant	≥ 99%	M=60,05g/mol d=0,497
Pluronique (P123)	Agent structurant	80%	d=1,018
Ethanol	Solvant	96%	M=46,07g/mol d=0,789
AgNO <sub>3</sub>	Source d'argent	≥ 99%	M=169,87 g/mol

Le protocole suivant décrit la préparation de TiO<sub>2</sub> mésoporeux, utilisé par au sein de l'équipe par chaker et al[25].

Opté pour la méthode soft-template: dans un premier temps la solution « A » a été obtenue en ajoutant 5 g d'isopropoxide de titane goutte à goutte à 30 mL d'une solution d'acide

## Chapitre II : Techniques Expérimentales

acétique à 20%, l'ensemble est maintenu sous agitation durant 4 heures à température ambiante.

D'autre part 3g de tri-bloc copolymère (pluronique P123) a été dissoute dans 20 mL d'éthanol pour l'obtention la solution « B ». La solution « B » était ajoutée goutte à goutte à la solution « A ». Le mélange réactionnel obtenu est maintenu sous agitation durant 24 heures à température ambiante, transféré dans des autoclaves en téflon et mis dans une étuve à 100 °C pendant 48 heures. Le précipité obtenu a été filtré et bien lavé avec l'eau distillé puis séché dans une étuve à 80°C durant une nuit. Finalement, le solide obtenu est calciné à de 500°C (1°/min) durant 4h.

### II.2.2. Préparation de TiO<sub>2</sub> dopé à l'argent et au cérium

La méthode post-synthétique de modification de TiO<sub>2</sub>, pour la préparation des catalyseurs X% Ag/TiO<sub>2</sub> est l'imprégnation à humidité naissante qui est utilisée également par Chaker et al[26].

Le protocole est le suivant : 1g de TiO<sub>2</sub> été dispersé dans 100 mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent et/ou nitrate de cerium, dont les masses ont été choisissés de façon à avoir un pourcentage en poids massique égal à : 0,5, 1,5 et 3%. L'imprégnation a été faite dans un évaporateur rotatif à 60°C, après 2 h d'agitation la solution obtenue a été évaporée sous vide pour éliminer l'eau ; le solide obtenu était séché à 80 °C pendant 24 h et subis un traitement thermique sous air à 400°C (1°/min) durant 4h.

### II.3. Préparation des 5,6-DIHYDRO-2H-PYRANONE

#### II.3.1. En présence des catalyseurs élaborés

Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, d'un réfrigérant et d'un thermomètre sont introduits le  $\beta$ -cétol 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (1,16g ; 0,01 mole), le cyanoacétate d'éthyle (1,13 g ; 0,01 mole) et un catalyseur Amg à déférents températures.

#### II.3.2. Avec la méthode classique

Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, d'un réfrigérant et d'un thermomètre sont introduits le  $\beta$ -cétol 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (1,16 g ; 0,01 mole), le cyanoacétate d'éthyle (1,13 g ; 0,01 mole) et l'acétate d'ammonium (0,38 g ; 0,005 mole).

## Chapitre II : Techniques Expérimentales

Le mélange réactionnel est chauffé à 80°C pendant 6 heures. Le précipité obtenu est directement filtré puis lavé plusieurs fois avec de l'éther diéthylique.

<b>C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N</b>	M = 165,07 g.mol <sup>-1</sup> Solide blanc T <sub>f</sub> °C = 110-111°C R <sub>f</sub> = 0,37 (90% chloroforme/éthanol) R <sub>dt</sub> = 60%
--	---

**IR v<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup> :** 2975-2935 (C-H) ; 2195 (CN) ; 1676 (C=O lactone) ; 1616 (C=C).

**RMN 1H (CDCl<sub>3</sub>) δH :** 1,46 (6H, s, 2•CH<sub>3</sub>) ; 2,33 (3H, s, CH<sub>3</sub>) ; 2,60 (2H, s, CH<sub>2</sub>).

**RMN 13C (CDCl<sub>3</sub>) δC :** 23,67 (CH<sub>3</sub>) ; 27,65 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ; 41,97 (CH<sub>2</sub>) ; 80,11 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 105,66 (C-CN) ; 113,09 (CN) ; 159,38 (C-CH<sub>3</sub>) ; 169,91 (C=O).

- **Condensation sur le méthyl- δ-lactone**

Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, d'un réfrigérant et d'un thermomètre sont introduits : Le méthyle-δ-lactone (1,65 g ; 0,01 mole) ,4-chlorobenzaldéhyde (0,01 mole), du méthanol (10 mL) ainsi que du catalyseur solide (Amg) ; à différents température. Le précipité obtenu est directement filtré puis lavé plusieurs fois à l'éthanol.

<b>C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl</b>	M = 287,59 g.mol <sup>-1</sup> Solide jaune T <sub>f</sub> °C = 168°C R <sub>f</sub> = 0,8 (90% chloroforme/éthanol)
---	---

## Chapitre II : Techniques Expérimentales

**IR vmax cm<sup>-1</sup> :** 2981 (CH); 2231 (CN) ; 1720 (C=O lactone) ; 1625 (C=C) ; 1526 (C=C conjugué), 1494-1372 (C=C aromatique) .

**RMN 1H (CDCl<sub>3</sub>) δH :** 1,46 (6H, s, 2•CH<sub>3</sub>) ; 2,78 (2H, s, CH<sub>2</sub>) ; 7,30-7,36 (4H, m, Harom); 7,46 -7,49 (H, d, 3J= 12Hz, Carom-CH=CH).

**RMN 13C (CDCl<sub>3</sub>) δC :** 27,56 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ; 35,79 (CH<sub>2</sub>) ; 41,04 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ; 42,73(C-CN) ; 61,34 (CN) ; 79,83 (CH=CH) ; 80,11(CH=CH) ; 113,34 (CN) ; 124,10( Carom) ; 129,64 ( C=O) ; 141,59(C=CCN).

### II.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est une méthode d'analyse physicochimique qualitative et quantitative permet la détermination des structures et des phases cristallines d'un solide, les orientations privilégiées d'un cristal et d'autres paramètres structuraux tels que la taille moyenne de cristallites.

- **Principe**

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires h,k,l. Les distances interréticulaires sont de l'ordre de 0.15 Å- 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées par la DRX ; Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou loi de Bragg (**Equation 1**) est réalisée[27].

**Équation 1:** La loi de Bragg  $n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$

**n :** ordre de la diffraction (nombre entier) ;

**λ (nm):** la longueur d'onde du faisceau de rayons X ;

**dhkl (nm):** distance inter-réticulaire du plan hkl ;

**Θ(°) :** angle de diffraction (angle d'incidence des rayons X) ;

## Chapitre II : Techniques Expérimentales

- **Appareillage**

L'acquisition des diagrammes de diffraction des rayons X a été effectuée au sein de notre laboratoire LCSCO sur un diffractomètre RigakuMiniFlex 600 avec une anticathode de cuivre (Cu K $\alpha$ ) ; les diffractogrammes ont été enregistrés à une température ambiante dans une gamme angulaire allant de 20° jusqu'à 80°, un pas angulaire de 0,01° et un temps d'acquisition de 2°/min.



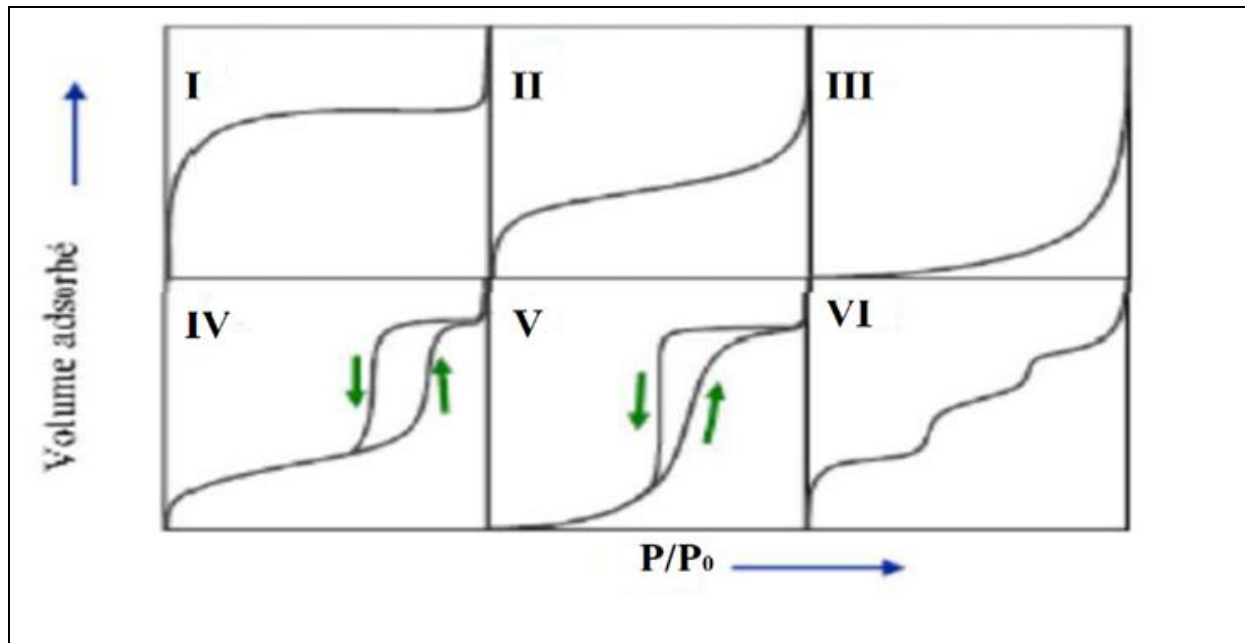
**Figure II-1:** Diffractomètre Rigaku MiniFlex 600.

### II.3.4. Adsorption-désorption d'azote

- **Principe**

C'est l'une des méthodes utilisées pour la caractérisation des matériaux mésoporeux, elle sert à déterminer leurs différentes propriétés texturales dont la surface spécifique, le volume poreux et même la taille des pores. Le principe de cette technique consiste à évaluer la quantité du gaz physisorbée sur un solide. Une isotherme d'adsorption et de désorption est représentée par une courbe donnant la quantité d'azote adsorbée et désorbée par un matériau à température constante (77 K) en fonction de la pression ou de la concentration d'équilibre. Selon la classification de l'IUPAC [28]. Il existe 6 catégories d'isotherme présentées à la **(Figure II-2):**

## Chapitre II : Techniques Expérimentales



**Figure II-2:** Les types d'isotherme selon la classification de l'IUPAC [28].

**Type I :** obtenu sur un adsorbant microporeux,  $d < 2\text{nm}$

**Type II :** obtenu sur un adsorbant microporeux ou non poreux,  $d > 50\text{nm}$  ;

**Type III :** obtenu sur un solide macroporeux ou non poreux, il est très rare ;

**Type IV :** obtenu sur un solide mésoporeux,  $2\text{nm} < d < 50\text{nm}$  ;

**Type V :** obtenu sur un solide mésoporeux (rarement rencontré) ;

**Type VI :** très rare obtenu sur un solide dont les surfaces sont assez bien définies ;

- **Détermination de la surface BET**

La théorie de Brunauer; Emet et Teller sert à déterminer la surface spécifique de l'adsorbant, cette théorie est basée sur l'équation :

$$\frac{P}{[V(P_0 - P)]} = \left[ \frac{1}{(V_m \cdot C)} \right] + \left[ \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \right] \frac{P}{P_0}$$

- **P :** Pression d'équilibre ;
- **P<sub>0</sub> :** Pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de mesure ;
- **V :** Volume du gaz adsorbé par gramme de solide à la pression P ;

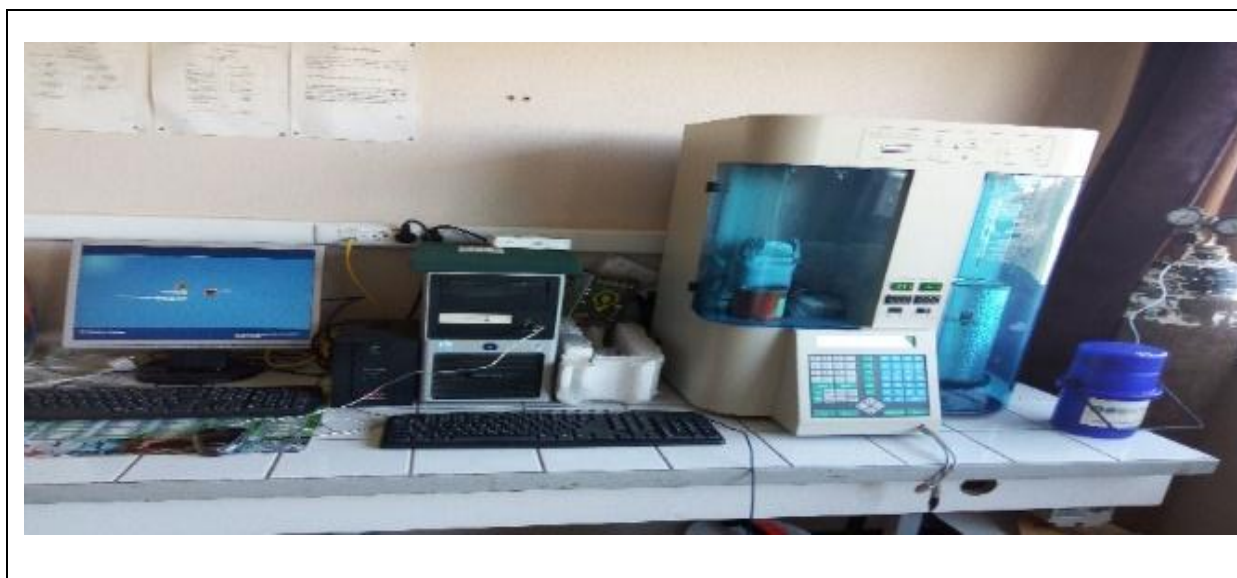
## Chapitre II : Techniques Expérimentales

- $V_m$  : Volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat ;
- $C$  : constante caractéristique du système gaz/solide étudié ;

Le volume  $V_m$  est calculé à partir d'une droite linéaire de formule  $P/[V(P_0-P)] = f(P/P_0)$  sachant que : la pente  $\alpha = (C-1)/(V_m \cdot C)$ , l'ordonnée à l'origine  $\beta = 1/V_m \cdot C$  est le volume ; sera calculé à l'aide de ces deux valeurs avec la relation :  $V_m = 1/(\alpha + \beta)$  puis la surface BET à partir de la formule suivante :  $S_{BET} (m^2/g) = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M$ .

- $N$  : nombre d'Avogadro (6,023.1023 mol) ;
  - $A$  : aire occupé par une molécule d'adsorbat en  $\text{Å}^2$  (sachant que 16,2  $\text{Å}^2$  pour  $N_2$ ) ;
  - $m$  : masse du solide dégazé ;
  - $V_M$  : volume molaire ( $V_M = 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) ;
- **Appareillage**

Les mesures des surfaces spécifiques des catalyseurs synthétisés ont été effectuées au sein de notre laboratoire LCSCO avec un appareil NOVA 1000e (Quantachrome instrument) (**Figure II-3**).



**Figure II-3** : Appareil de mesure BET«Noval1000».



## Chapitre II : Techniques Expérimentales

### II .3 .5.Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

- **Principe**

L'hors de l'irradiation d'un échantillon avec un rayonnement infrarouge, il se résulte des transitions électroniques entre les niveaux énergétiques vibrationnels et rotationnels des molécules du matériau analysé ; l'énergie absorbe une énergie qui varie selon la force des liaisons et la nature des atomes créant des bandes d'adsorptions caractéristiques aux fonctions chimiques. Les analyses ont été effectués au niveau du notre laboratoire LCSCO par un appareil Agilant technologies cary 640 série IRTF.



**Figure II-4:** Agilant technologies cary 640 série IRTF.

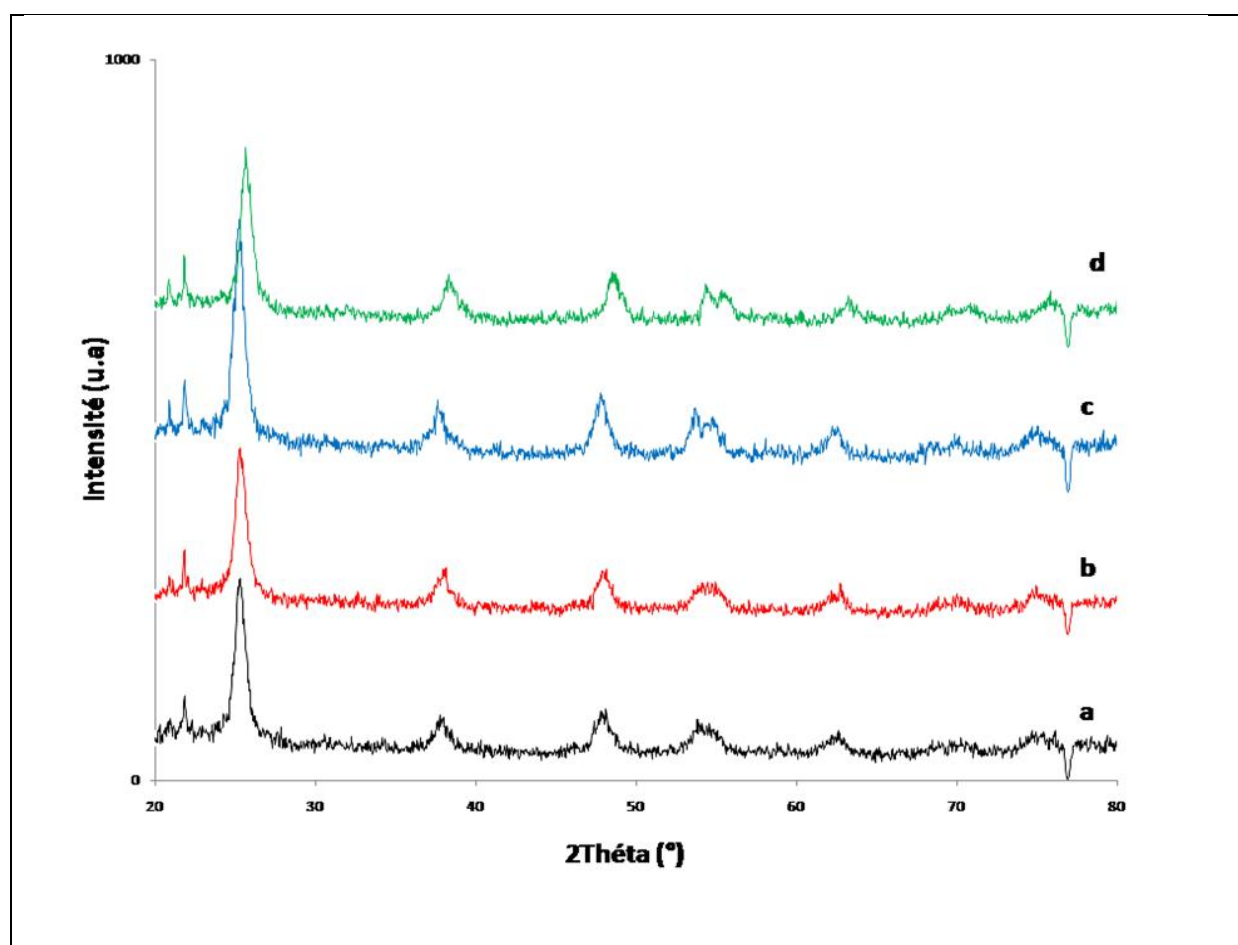
***Chapitre III :***  
***Résultats et discussions***

## Chapitre III : Résultats et discussions

### III.1. Caractérisation des catalyseurs à base d'Argent et de Cérium supportés sur le Dioxyde de Titane ( $\text{TiO}_2$ )

#### III.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

L'ensemble des catalyseurs synthétisés montrent des raies à  $2\theta=25,67^\circ$ ,  $37,49^\circ$ ,  $38,21^\circ$ ,  $48,39^\circ$ ,  $54,31^\circ$ ,  $55,40^\circ$ ,  $63,12^\circ$ ,  $69,16^\circ$ ,  $70,66^\circ$  et  $75,53^\circ$  caractéristiques de la phase anatase de  $\text{TiO}_2$  (JCPDS N° 01-070-7349). La comparaison des diffractogrammes des catalyseurs 0,5, 1,5 % Ce et 1,5 et 3% Ag supportés sur  $\text{TiO}_2$  mésoporeux (**Figure III-1**) montre que la structure de la phase anatase de  $\text{TiO}_2$  est maintenue après introduction de l'Argent et de Cérium et après calcination et ceci quel que soit le pourcentage massique en Argent et en Cérium utilisé. Il est à noter que quelle que soit la teneur en Argent et au Cérium utilisée, les raies caractéristiques de l'Argent et de Cérium sont invisibles et ceci en raison de la petite taille des cristallites et/ou l'Argent et le Cérium est en trop faible quantité pour être détectés.

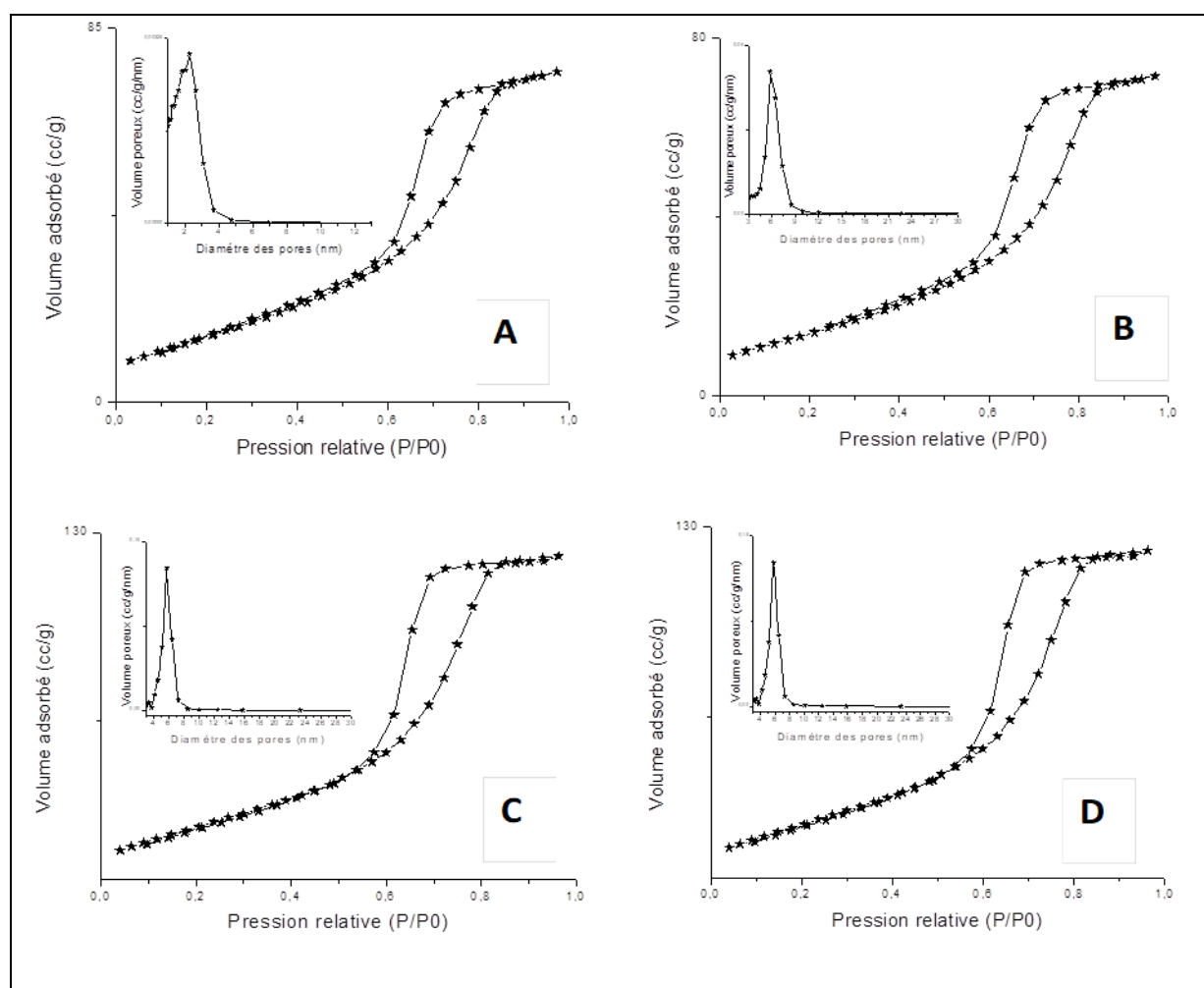


**Figure III-1:** Diffractogrammes DRX des catalyseurs : (a) 0,5%Ce/ $\text{TiO}_2$ , (b) 1,5%Ce/ $\text{TiO}_2$ , (c) 1,5%Ag/ $\text{TiO}_2$  et (d) 3%Ag/ $\text{TiO}_2$ .

## Chapitre III : Résultats et discussions

### III.1.2. Caractérisation par adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption et de désorption de  $N_2$  de  $TiO_2$  mésoporeux et  $TiO_2$  mésoporeux dopé à l'Argent et au Cérium à différentes teneurs 0,5 ; 1,5 et 3% sont représentées sur la (**Figure III-2**). L'ensemble des isothermes sont de type IV caractéristique à la structure mésoporeuse[29]. La comparaison des isothermes montre que la structure mésoporeuse est retenue après dopage à l'Argent et au Cérium et ceci quelle que soit la teneur en Argent utilisée.



**Figure III-2:** Isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  et distribution de tailles pores des matériaux : (A) 0,5%Ce/ $TiO_2$ , (B) 1,5%Ce/ $TiO_2$ , (C) 1,5%Ag/ $TiO_2$  et (D) 3%Ag/ $TiO_2$ .

## Chapitre III : Résultats et discussions

Les surfaces spécifiques des matériaux dopés à 1,5% et 3% en Argent sont plus élevées que celle de 0,5 et 1,5% Ce/TiO<sub>2</sub> pur (**Tableau III-1**) ; ceci laisse penser que l'Argent participe dans l'adsorption pour obtenir la mesure de la surface spécifique ce qui est en accord avec les résultats publiés par d'autres auteurs [29].

A l'inverse pour les teneurs en Cérium de 0,5 et 1,5% la surface spécifique est plus faible ce qui pourrait s'expliquer par une localisation différente des particules de Cérium.

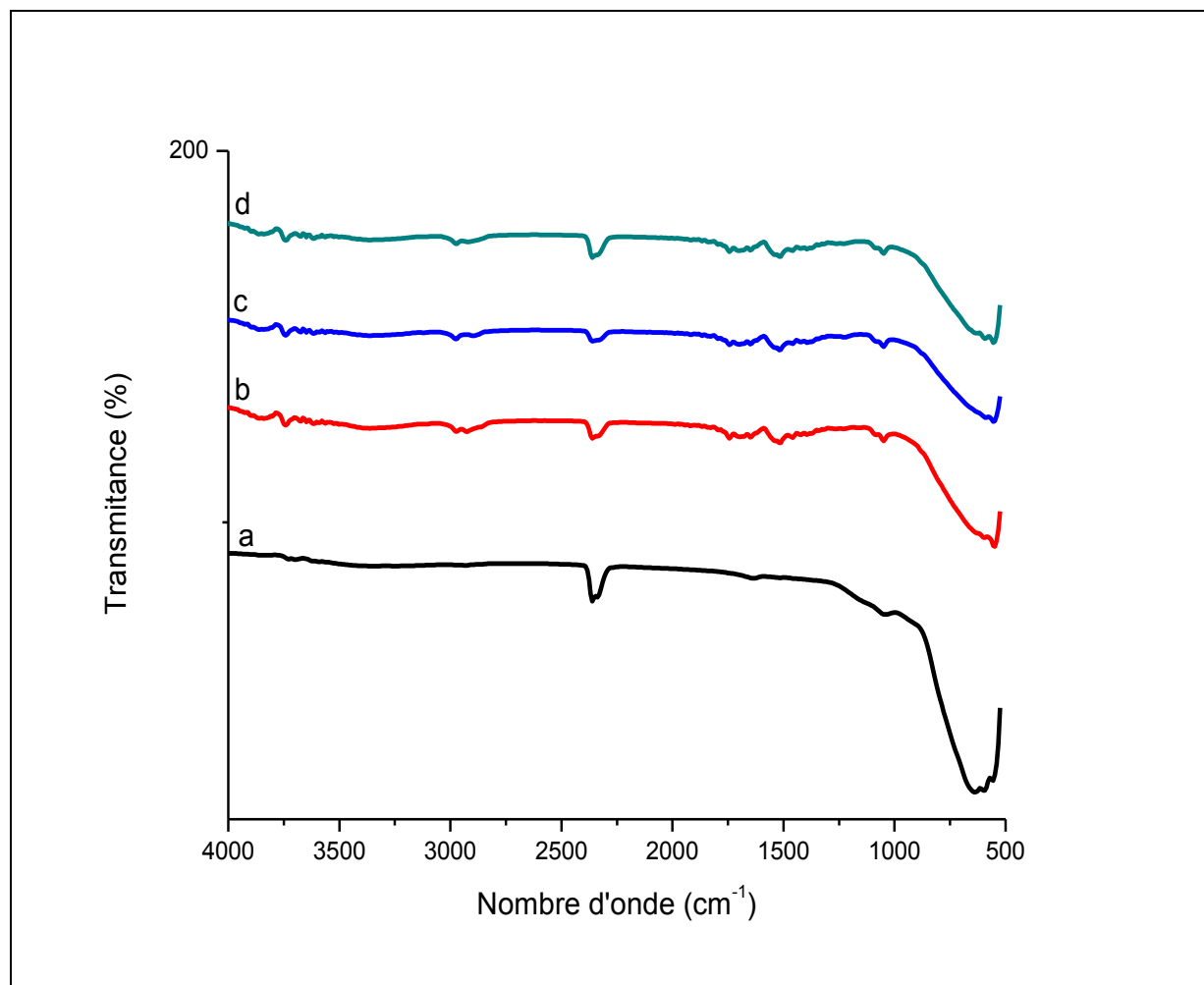
**Tableau III-1:** Propriétés texturales des catalyseurs élaborés.

Matériaux	SBET (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cc/g)	Diamètres des pores (nm)
0,5%Ce/TiO <sub>2</sub>	120	0,202	5,7
1,5%Ce/TiO <sub>2</sub>	170	0,274	5,7
1,5%Ag/TiO <sub>2</sub>	183	0,238	5,7
3%Ag/TiO <sub>2</sub>	263	0,336	5,7

### III.1.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres IR de TiO<sub>2</sub> mésoporeux dopé au Cérium et à l'Argent à différentes concentrations sont représentés sur la (**Figure III-3**).

La (**Figure III-3**) montre pour TiO<sub>2</sub> la présence d'une bande vers environ 600 cm<sup>-1</sup>. En outre la présence de cette bande, une bande de faible intensité apparaît aux environs de 2330 cm<sup>-1</sup> attribué aux particules de CO confinées dans les pores [30]. La présence de CO dans les pores montre que l'Argent structurant n'a pas été totalement oxydé lors de la calcination à 500°C sous air pendant 4h. Il est à noter la présence de deux nouvelles bandes de faible intensité aux environs de 1367 cm<sup>-1</sup> et 1734 cm<sup>-1</sup> après introduction de l'Or et attribuées à la vibration de la molécule d'eau adsorbée physiquement (vibration de la liaison H-O-H) [29].



**Figure III-3:** Propriétés texturales des catalyseurs élaborés.

### III.2. Test Catalytique des matériaux synthétisés

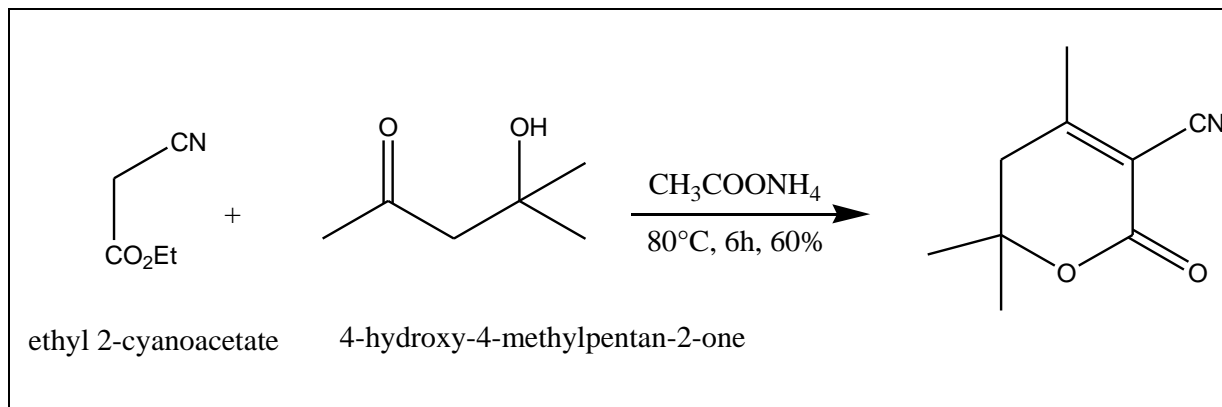
#### III.2.1. SYNTHÈSES du $\delta$ -LACTONES $\alpha$ , $\beta$ INSATURÉES

Nous proposons la synthèse en une seule étape du  $\delta$ -lactones  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturées, qui se fait par condensation de cyanoacétate d'éthyle avec le 4-hydroxy-4methyl-2-pentanone en présence de différents catalyseurs hétérogènes préparés tel que 1,5% Ag/TiO<sub>2</sub> ; 3% Ag/TiO<sub>2</sub> ; 1,5% Ce/TiO<sub>2</sub> ; 0,5% Ce/TiO<sub>2</sub> à différentes températures. Les résultats obtenus ne présentent pas de bons rendements.

Le faible rendement de la lactone désirée, ne nous a pas permis d'exploiter pour la suite des synthèses. Pour cela on a décidé de synthétiser ce produit par une méthode classique décrite dans la littérature d'où on a mélangé avec des quantités équimolaires cyanoacétate d'éthyle et

## Chapitre III : Résultats et discussions

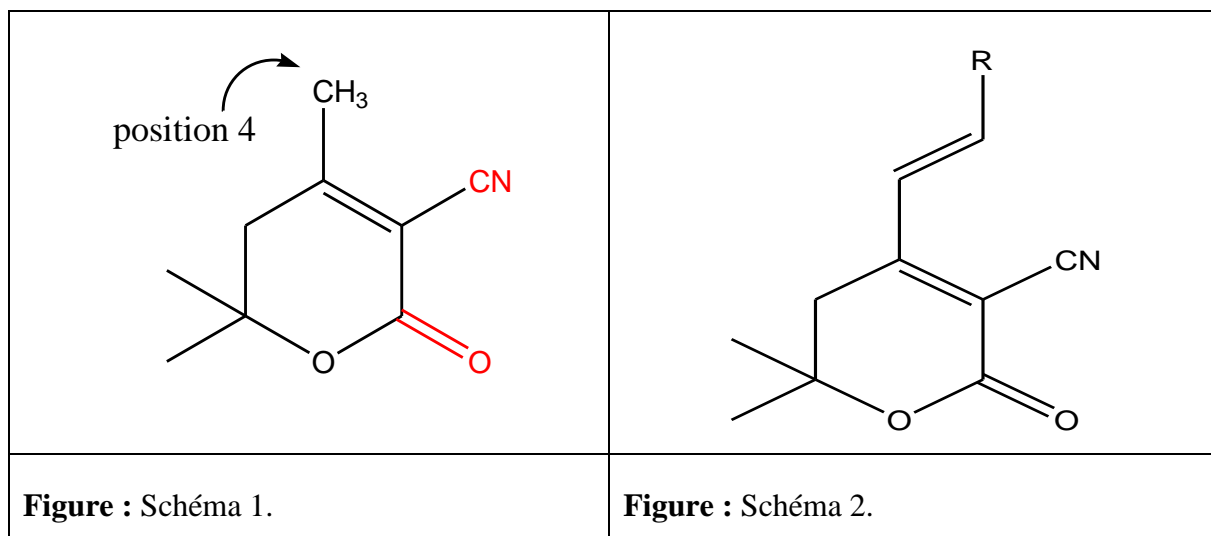
le 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone en présence de l'acétate d'ammonium comme catalyseur la réaction est chauffée à 80°C, Le rendement obtenue est de l'ordre 60%.



**Figure III-4:** Synthèses du  $\delta$ -lactones  $\alpha, \beta$  insaturées.

### III.2.2. SYNTHÈSES DU $\Delta$ -LACTONE SUBSTITUÉS

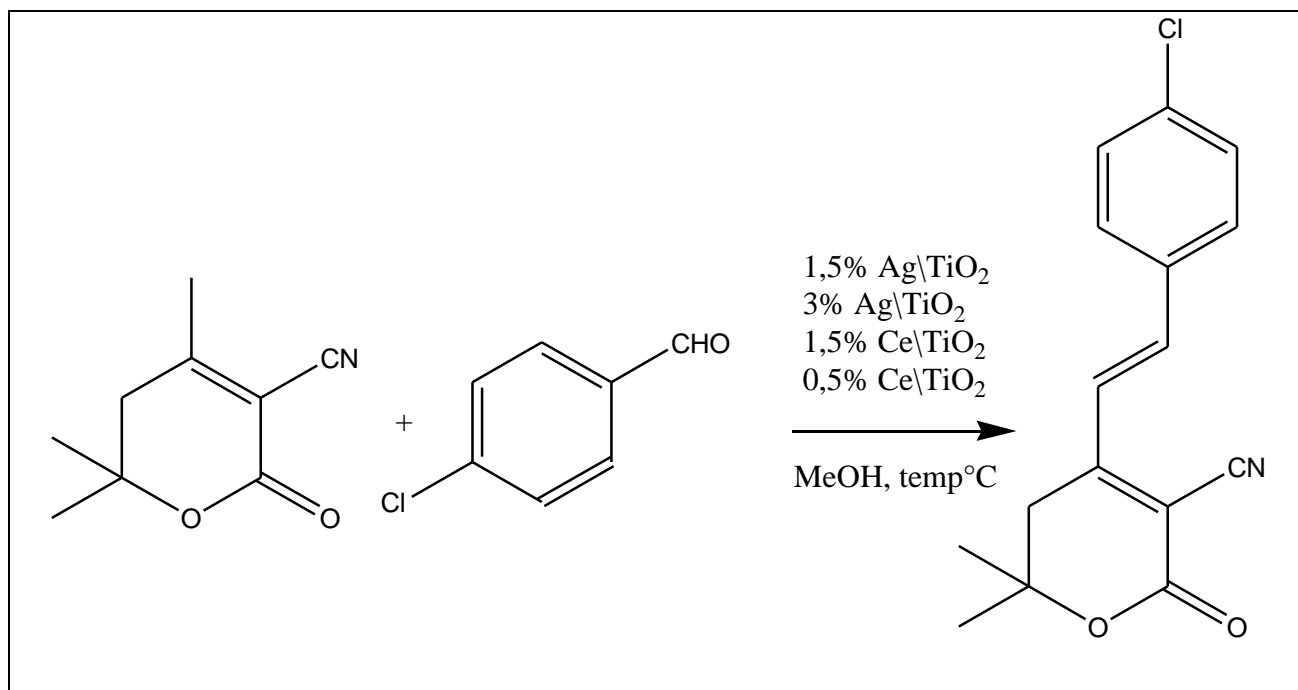
L'effet attracteur des deux groupes CN et CO présents dans la  $\delta$ -lactone synthétisée rend le groupement méthyle en position 4 plus acide (**Schéma1**), réagissent facilement avec des aldéhydes pour donner des  $\delta$ -lactone substitués (**Schéma2**).



**Figure III-5**

La condensation des aldéhydes sur les méthyles lactones a été réalisées avec une quantité catalytique de la soude dans un reflux méthanol, les produits sont obtenus avec très bon rendements, notre idée était donc de réaliser cette condensation avec des catalyseurs hétérogènes(**Schéma 3**).

### Chapitre III : Résultats et discussions



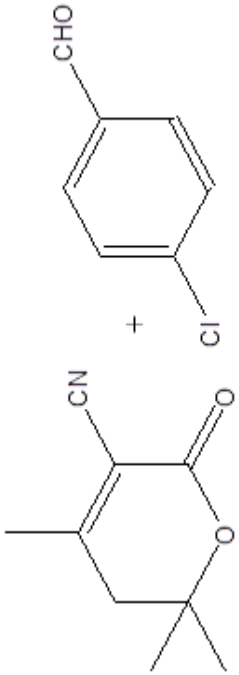
**Figure III-6:** (Schéma 3) Synthèses du  $\delta$ -lactone substitués.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus à différentes températures et en présence des catalyseurs synthétisés



## Chapitre III : Résultats et discussions

**Tableau III-2:** Le meilleur résultat obtenu pour le catalyseur 3% Ag\TiO<sub>2</sub> dans le méthanol comme solvant à 65°C pendant 24h.

Réaction	Catalyseurs	Température/ temps	Rendements
	1,5% Ag\TiO <sub>2</sub>	25°C/24h	0% (la réaction n'a pas marché)
	3% Ag\ TiO <sub>2</sub>	25°C/24h	0%( la réaction n'a pas marché)
	1,5% Ce\TiO <sub>2</sub>	25°C/24h	0%( la réaction n'a pas marché)
	0,5% Ce\ TiO <sub>2</sub>	25°C/24h	0%( la réaction n'a pas marché)
	3% Ag\ TiO <sub>2</sub>	40°C/ 24h	40%
	3% Ag\ TiO <sub>2</sub>	65°C/24h	85%
	3% Ag\ TiO <sub>2</sub>	65°C/6h	75%
	1,5% Ag\ TiO <sub>2</sub>	65°C/6h	84%
	1,5% Ag\ TiO <sub>2</sub>	65°C/4h	80%
	0 ,5% Ce\ TiO <sub>2</sub>	65°C/2h	20%
	0 ,5% Ce\ TiO <sub>2</sub>	65°C/4h	35%
	0 ,5% Ce\ TiO <sub>2</sub>	65°C/6h	50%

D'après le tableau le meilleur résultat est obtenu pour le catalyseur 3% Ag\TiO<sub>2</sub> dans le méthanol comme solvant à 65°C pendant 24h.

## Chapitre III : Résultats et discussions

**Tableau III-3:** Tableau de comparaison dans la littérature.

MATERIAUX	PARAMATRE	RENDMENT	REFERENCE
1) Catalyseur hétérogène SBA-15@L5(AuBF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 2) 2,2,7-triméthyl-octa-5,6-dienoïque acide.	1) catalyseur (4 mol %) 2) (0,1 mmol) temp : 1h	87%	[31]
la préparation des β-hydroxycétones  10% Cu/TiO <sub>2</sub>  10% Co/TiO <sub>2</sub>	deux méthodes différentes : one-pot et en deux étapes	rendements varient entre (30% et 67%).	[32]
Pt/TiO <sub>2</sub>  lactonisation of 1,2 -benzène diméthanol	Temp: 3h	60%	[33]
AuNP-1/SBA-15d	Au mol % : 0.58 solvant: CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  T (°C) : 20  time (h) : 22	81.5%	[34]
Au/TiO <sub>2</sub>	toluène,  T (°C) : 40  air (1 ATM)  time (h) : 3	14%	[35]
3% Ag/TiO <sub>2</sub>	solvant: méthanol  T (°C) : 65  time (h) : 24	85%	Notre travail

*Conclusion générale*

## Conclusion générale

Notre étude a pour objectif la synthèse de la réaction de type lactone en présence des catalyseurs hétérogènes en fonctions des températures.

On peut dire que nous avons pu préparer, dans une première partie le  $\text{TiO}_2$  mésoporeux et dans une deuxième partie le  $\text{TiO}_2$  dopé à l'argent et au cérium comme catalyseurs à différents pourcentages en poids massiques et ensuite la préparation de nos produits :  $\delta$ -lactone  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturées et du  $\Delta$ -lactone substituées. Les produits préparés ont été suivis par différentes techniques d'analyse (DRX, IR, RMN 1H, RMN 13C, BET et adsorption d'azote) pour étudier l'évolution structurale et texturale des catalyseur élaborées en fonction du métal noble et pour identifier le produit de la synthèse organique. Les résultats obtenues montrent clairement que la température joue un rôle essentiel dans notre synthèse et également la nature de catalyseur et de dopant.

La condensation en milieu basique au changement de température du  $\beta$ -cétol-4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone sur le Cyanoacétate d'éthyle, ce qui a permis d'obtenir respectivement de la lactone avec de bons rendements.

## *Références*

## Références

- [1] L.Y. . Leite, D.; Fleisher, M.; Kazhoka,H.; Popelis, J.; Veretennikova,, I.D. N.; Shestakova, I.; Lukevics,E. *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 2004, and 839 [*Chem. Heterocycl. Сoпр.* 2004, 715].
- [2] C.d.t.c. ."lactones", 2.3.3, Union internationale de chimie pure et appliquée ,, (2014-02-24, ) p. 817.
- [3] O.C.e.é. Francis A. Carey; Robert M. Giuliano (2011), McGraw-Hill, pp. 798–799.
- [4] R.-V. Touati, V. Ben Hassinea, B. Gene, J-P. *Tetrahedron Asymmetry*, (2006) 184.
- [5] R.N.M. Kumar, H. M. *Tetrahedron Letters*. 2011, 52, 1003–1007.
- [6] S.N. Gowravaram, F.; Peddabuddi, G.; Reddy, C.N.; Jhillu, S. Y. *Tetrahedron: and Asymmetry*.2009, 184–191.
- [7] M.A.M. Cecília, R. ; Lucília, K.; Cleuza, C.; Heleno, D. ; Lúcia ,K. H. J. *Braz. Chem. and Soc.* 2004, 5.
- [8] M.M.T. Midland, A.; Kazubski, A.; Graham, R. S.; Tsai, D. J. S.;Cardin, D. B and *Tetrahedron*, (1984) 1371.
- [9] C.V.S. Ramana, B. V.; Puranik, G.; Gurjar, M. K. *J. Org. Chem.* 2005, and -. 70.
- [10] M.B.Y.n.B. HAMED, (2010) P21.
- [11] S. Tanpure, *The Eggshell Waste Transformed Green and Efficient Synthesis of K-Ca (OH) and C.f.R.T.S.o. Chalcones., Polycyclic Aromatic Compounds*, (2020) 19
- [12] H. Varmus, (2009.) 147.
- [13] J.-P. Dacquin, *application à la catalyse hétérogène*, (2020).
- [14] S.a.B.P. Gisbertz, *ChemPhotoChem*, (2020).
- [15] M.g. Cargando, (1932).
- [16] E.M.C. Villarreal, (2007).
- [17] Y.R.F. DALI, ( 2015) P34.
- [18] N.M.J. S. Bagheri, S. Bee Abd Hamid, ((2014)).
- [19] P.C.-R. G. Chuto, 370-376 (2010).
- [20] K. Ishizaki, S. Komarneni, and M. Nanko, *Springer science & business media*, Vol. 4. (2013).
- [21] K. Sing, D. Everett, and R. Haul, I. Moscou, r. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska. and *Pure Appl. Chem*, 57: p. 603 ( 1985. ).
- [22] D. Everett, *Manual , terminology and symbols in colloid and surface chemistry.* *Pure and Applied Chemistry*, 577-638 31(4): p (1972).
- [23] E.M. Flanigen, *Pure and Applied Chemistry*, 52(9): p. 2191-2211 (1980).
- [24] C.S.a.P.A.C. Cundy, . *Chemical reviews*., 103(3): p. 663-702. ( 2003.).
- [25] H. Chaker, N. Ameer, K. Saidi-Bendahou, M. Djennas and S. Fourmentin, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 104584.
- [26] H. Chaker, S. Fourmentin and L. Chérif-Aouali, *ChemistrySelect*, 5 (2020) 11787.
- [27] R.Ouahes, *Clay Minerals*, (1990) 245.
- [28] S.E.a.M.A. El-Sayed, (35 (2006) ) 209.
- [29] H.C. A. Boudghene-Guerriche, M. Aissaoui, I. Chikhi, K. Saidi-Bendahou, N. Moukhtari-Soulimane and S. Fourmentin, *ChemistrySelect*, ( 5 (2020)) 11078.
- [30] S.F.a.L.C.A. H. Chaker, *ChemistrySelect*, (5 (2020)) 11787.
- [31] X.-Z. Shu, *StateKey Laboratory of Applied Organic Chemistry, and College of Chemistry and Chemical*, (2014) 379.

## Références

- [32] B.N. Meriem, Application en réaction d'oxydation . Chimie Appliquée, (2019) P33.
- [33] T.T. E. Wada, Y. Fujimura, A. Tyagi, T. Kato and H. Yoshida, Catal. Sci. Technol, (2017) 2457.
- [34] R. Ye, the American Chemical Society, (2018) P S11.
- [35] K. Kaneda, Materials Engineering Science, (2010) 8991.

## Résumé

Les catalyseurs hétérogènes présentaient une réactivité supérieure dans diverses réactions organique surtout sur les hétérocycles oxygénés talque les  $\delta$ -lactones  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturées. Dans le cadre-là, notre étude a pour l'objectif d'optimiser le rendement de la réaction de type lactone en présence des catalyseurs hétérogène à défèrent pourcentages; (1,5% Ag\TiO<sub>2</sub>; 3%Ag\TiO<sub>2</sub>; 1,5%Ce\TiO<sub>2</sub>; 0,5%Ce\TiO<sub>2</sub>)

Au cours de ce travail, nous avons pu préparer, dans une première partie le TiO<sub>2</sub> mésoporeux et dans une deuxième partie le TiO<sub>2</sub> dopé à l'argent et au cérium et ensuite la préparation de nos produits.

Condensation en milieu basique au changement de température du  $\beta$ -cétol-4- hydroxy-4-méthyl-2- pentanone sur le Cyanoacétate d'éthyle, ce qui a permis d'obtenir respectivement de la lactone avec de bons rendements.

**Mot clés :** lactone, Condensation, catalyseurs hétérogène,

## ملخص

أظهرت المحفزات غير المتجانسة تفاعلاً فائقاً في تفاعلات عضوية مختلفة. تهدف دراستنا إلى تحسين إنتاجية تفاعل نوع اللاكتون في وجود محفزات غير متجانسة، ونحن مهتمون بمفاهيم الكيمياء الخضراء التي تتوافق على التوالي والتفاعلات تكون بالتغيرات مع درجة الحرارة في كل تجربة

في هذا العمل تمكنا من تحضير ثاني اكسيد التيتانيوم ميسوبوروس في المرحلة الاولى اما في المرحلة الثانية حضرنا ثاني اكسيد التيتانيوم مع منشط الفضة و السيريوم

التكثيف في وسط أساسي عند تغير درجة حرارة بيتا-كيتول 4-هيدروكسي-4-ميثيل-2-بننتانول على إيثيل سيانو أسيتات، من الممكن الحصول على اللاكتون مع عوائد جيدة

**كلمات مفتاحية:** اللاكتون، التكثيف، المحفزات غير المتجانسة

## Abstract

Heterogeneous catalysts exhibited superior reactivity in various organic reactions. Our study aims to optimize the yield of the lactone-type reaction in the presence of heterogeneous catalysts, and we are interested in the concepts of green chemistry which correspond respectively to organic solvents synthesis, to domino reactions and to reactions to a temperature that change with each experience.

During this work, we were able to prepare, in a first part the preparation of mesoporous TiO<sub>2</sub> and in a second part the preparation of TiO<sub>2</sub> doped with silver and cerium and then the preparation of our products.

Condensation in a basic medium at all the change of temperature of  $\beta$ -ketol-4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone on ethyl cyanoacetate, which made it possible to obtain lactone respectively with good yields.

**Key words:** lactone, Condensation, Heterogeneous catalysts,



