



**République Algérienne Démocratique et Populaire**



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Seddik Ben-Yahia – JIJEL

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de chimie

**Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de**

**Master en Chimie**

**Spécialité : Chimie des matériaux**

**par :**

**KHELLAF FATIMA**

**BOUNAIRA DJIHANE**

**Thème**

**Elaboration, caractérisation des spinelles  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) et utilisation comme catalyseurs dans la réaction de Biginelli**

**Composition du jury :**

<b>Présidente:</b>	AKIKA Fatma -Zohra	MCA	Université de Jijel
<b>Examineur :</b>	Sofia KOURAS	MCA	Université de Jijel
<b>Encadreur :</b>	Ammar KHALED	MCA	Université de Jijel

**Année universitaire 2022-2023**

# *Remerciements*

*Au terme de ce travail, nous remercions Dieu avant tout.*

*Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de chimie de la Faculté des sciences exactes et  
informatique de l'Université de Jijel.*

*Cette recherche que nous vous présentons porte en elle des informations importantes que nous  
Nous sommes efforcés d'étudier et de collecter pour vous montrer ce chemin.*

*Croyant au principe selon lequel celui qui ne remercie pas les gens ne remercie pas Dieu,*

*J'adresse mes sincères remerciements à notre encadreur, le "Dr. Khaled Ammar", qui nous a  
beaucoup aidés dans notre voyage pour compléter et écrire cette recherche et a joué un  
grand rôle avec son instruction.*

*Nous remercions sincèrement tous les enseignants qui nous ont soutenus, "**Dr. Habila Taher**"*

*Nous voudrions remercier "**Dr. Fatima Zohra AKIKA**" qui nous a fait le grand honneur  
d'accepter de présider notre jury.*

*Nous tenons aussi à remercier "**Dr. Soufia KOURAS**" d'avoir accepté d'examiner ce travail et*

*Faire partie du jury.*



# Dédicaces



*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents, mon père et ma mère*

*A mes chères sœurs*

*A tous mes proches religieux qui m'ont soutenu dans mon*

*Parcours académique,*

*A ma collègue dans ce travail," Fatima "*

*A tous mes chers amis et collègues .*

*De l'Université de Jijel*

**DJIHANE**



# Dédicaces



*Je dédie ce travail*

*A mes chers parents, mon père et ma mère*

*A mes chères sœurs*

*À mon cher mari, pour la patience et le soutien dont il a fait*

*Preuve pendant toute la durée de ce travail*

*A tous mes proches religieux qui m'ont soutenu dans mon*

*Parcours académique,*

*A tous mes chers amis et collègues .*

*De l'Université de Jijel*

**FATIMA**

# Sommaire

Introduction Générale.....	1
Références .....	3

## Chapitre I : Revue bibliographique

I. Généralités sur les oxydes mixtes .....	4
I.1. Les pyrochlores .....	4
I.2. Les pérovskites.....	5
I.3. Les spinelles.....	5
I.4. Description de la structure spinelle.....	6
I. 5. Les différents types des spinelles.....	6
I.5.1 Spinelle direct .....	6
I .5.2 Spinelle inverse .....	7
I.5.3. Les spinelles mixtes .....	7
I .6 Les spinelles de Ferrites ( $ZnFe_2O_4$ et $NiFe_2O_4$ ).....	8
I.6.1 Propriétés des matériaux ferrite de spinelle .....	8
I.6.2 Propriétés électriques : .....	8
I.6.3 Propriétés électromagnétiques des ferrites.....	9
I.6.4 Température de Curie.....	9
I.6.5. Propriétés magnétiques .....	10
I.7 Domaines d'utilisations.....	10
I.8 Méthode de préparation des oxydes mixtes .....	10
I. 8. 1 Synthèse par Co-précipitation .....	11
I. 9 Méthodes de caractérisation .....	12
I. 9.1 Diffraction des rayons X (DRX) :.....	12
I.9.1.1 Principe de la méthode.....	13
I.9.1.2 Détermination de la taille moyenne des cristallites .....	14
I. 9.1.3 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre.....	14
I.9.2 Spectroscopie UV-vis .....	15
I.9.2.1 Description.....	15
I.9.2.2 Principe .....	15
I.9.3.1 Coefficient d'absorption .....	16
I.9.3.2 Gap optique.....	17

I.9.4 Spectroscopie Infra Rouge (IR) .....	17
I.9.5 Microscopie électronique à balayage .....	18
I.10 Méthode de synthèse des dérivés des DHPMS .....	19
I.10.1 La synthèse originale de Biginelli.....	19
Références .....	21

## **Chapitre II: Partie expérimentale**

II. 1 Elaboration des matériaux .....	25
II. 1Synthèse des spinelles : .....	27
II.3. Techniques de caractérisation .....	28
II.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons x : .....	28
II.3. 2. Analyse par microscopie électronique à Balayage .....	29
II. 3.3.Analyse par UV-Visible .....	29
II. 3.4. Analyse par infra-rouge (IR) .....	30
II. 4. Synthèse de Biginelli .....	30
Référence .....	32

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

III.1. L'analyse par DRX .....	33
III.1.2.Taille moyenne des cristallites .....	34
III.1.3. Paramètre de maille des poudres .....	34
III.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	36
III. 3. L'analyse par la spectroscopie UV-visible .....	38
III.3.1. Détermination du gap optique .....	38
III.4. Tests catalytiques des matériaux NZF.....	39
III. 4. 1 Optimisation des conditions de la réaction catalytique .....	40
III.4.2. identification du produit préparé DHP .....	42
Références .....	44
Conclusion générale .....	46
Liste des Figures.....	
Liste des Tableaux.....	
Liste des Abréviations .....	

## Liste des Figures

Figure I.1 : Structure pyrochlore .....	4
Figure I. 2 : Structure pérovskite $ABX_3$ .....	5
Figure I. 3 : Structure spinelle .....	5
Figure I. 4 : Schéma de la structure spinelle $MgAl_2O_4$ .....	6
Figure I. 5 : Schéma de principe de la méthode Co-précipitation .....	11
Figure I. 6 : Diffractomètre de diffraction X sur poudre.....	13
Figure I.7 : Principe de la loi de Bragg .....	14
Figure I.8: schéma du fonctionnement de la spectroscopie UV visible .....	15
Figure I.9 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau .....	16
Figure I.10 Détermination du gap d'énergie .....	17
Figure I. 11 : Ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre un faisceau.....	19
Figure II. 1: Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxydes.....	28
Figure II.2:Le diffractomètre XPERTPRO utilisé pour l'enregistrement de diffractogrammes .....	29
Figure II.3 : Microscope électronique à balayage JEOL JSM. 6010 LV.....	29
Figure II.4: le spectrophotomètre UV-visible .....	30
Figure II.5: spectromètre IR à transformée de Fourier.....	30
Figure II.6: Montage de la réaction multi composant de Biginelli .....	33
Figure II.7 :Equation générale de la réaction de Biginelli étudié dans ce travail. La fonction.	33
Figure III.1 : Diffractogrammes des poudres de spinelles $Ni_{1-x}Z_xFe_2O_4$ .....	31
Figure III. 2 : Exemple typique de l'affinement par Janna2006 pour le matériau NZF6.....	35
Figure III. 3 : Variation du paramètre de maille a en fonction de la composition .....	36
Figure III.4 : Images de MEB pour les matériaux NF, NZF6 et ZF calciné à 700 C°.....	37
Figure III. 5 :Un exemple typique de la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour le matériau NZF8 et la valeur du gap d'énergie NZF.....	38
Figure III. 6 : Structure en bande dans un isolant un semi-conducteur.....	39
Figure III.7 : Schéma de la réaction de Biginelli .....	40

Figure III. 8 : variation du rendement de la réaction en fonction de la composition. ....	40
Figure III.9 : Variation de rendement de la réaction en fonction de la quantité de catalyseurs .....	41
Figure III.10 : spectre d'IR du produit 4a.....	43

## Liste des Tableaux

Tableau I.1: Caractéristiques physico-chimiques des spinelles directs $ZnFe_2O_4$ et $CuFe_2O_4$ ..	7
Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques de spinelles inverses $NiFe_2O_4$ , $CoFe_2O_4$ et $Fe_3O_4$ .....	7
Tableau I. 3 : Aimentation à saturation et température de Curie à $T = 0$ K et $T = 293$ K pour quelques spinelles.....	9
Tableau III.1: La taille moyenne des cristallites des matériaux $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ .....	34
Tableau III. 2 : Paramètres de maille calculés par le programme Janna 2006. ....	35
Tableau III.3: Valeurs de gap d'énergie des matériaux .....	39
Tableau III.4 : Choix du solvant.....	42
Tableau II.5 : quelques caractéristiques du produit 4a.....	42

## Liste des abréviations

Abs	Absorbance
DRX	Diffraction des Rayons X
Eg	Énergie de Gap
eV	Électron volt
FTIR	Infrarouge a transformé de fourrier
IR	Infra Rouge
MEB	Microscopie Électronique de Balayage
T	Température
UV	Ultra-violet
$\lambda$	Longueur d'onde (nm)
DHP	Dihydropirimidine
NF	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
NZF2	Ni <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
NZF4	Ni <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
NZF6	Ni <sub>0.4</sub> Zn <sub>0.6</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
NZF8	Ni <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.8</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
ZF	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
t	tesla

# Introduction Générale

Ces dernières années, les ferrites spinelles ( $MFe_2O_4$ , M peut être un métal de transition ou un alcalino-terreux) ont attiré l'attention de nombreux chercheurs en raison de leurs caractéristiques uniques et de leurs applications dans divers domaines. Les propriétés spécifiques de la ferrite spinelle, telles que la résistance structurelle, optique, électrique élevée, la stabilité chimique /thermique élevée, la perméabilité magnétique élevée et les propriétés mécaniques sont une préoccupation pour une étude plus approfondie [1,2].

En raison de leurs caractéristiques, les ferrites spinelles jouent certains rôles dans différents domaines tels que dans le domaine biomédical, la catalyse, les capteurs chimiques, le stockage de données, les actionneurs magnétiques, la céramique magnétique, la photocatalyse de traitement des eaux usées, cellules solaires, dispositifs de stockage et super condensateurs [3-6]. L'utilisation de la ferrite comme catalyseur dans les réactions organiques a été largement utilisée et combinée avec d'autres méthodes de synthèse verte. elle offre une voie plus respectueuse de l'environnement en raccourcissant les temps de réaction, en évitant les sous-produits nocifs, ainsi que les avantages de la stabilité lors de la réutilisation [7-9]. Dans la synthèse de composés organiques, l'approche de synthèse par la méthode de réaction multi-composante en un seul pot est une option à considérer [10]. Généralement, les réactions multi-composants en un seul pot (en anglais; multicomponent reactions, MCR) sont des réactions de convergence qui utilisent un minimum de trois matières premières (réactifs) dans un pot simple pour produire un seul produit. Le mécanisme de réaction dans un multi-composant d'une seule étape se produit de manière séquentielle sur la base d'un haut niveau de sélectivité, où le produit retiendra la plupart des atomes des réactifs de départ [11]. L'approche multi-composante, en un seul pot, peut minimiser la production de déchets, gagner du temps et simplifier les réactions. La réaction de Biginelli est une condensation en une seule étape d'un aldéhyde, d'un ester  $\beta$ -céto et de l'urée (ou thiourée) dans des conditions d'acide fort, produisant des dihydropyrimidinones (DHPMs) [12,13].

Les composés DHPM ont récemment suscité un grand intérêt pharmacologique en raison de leurs propriétés antivirales, antimitotiques, anticancérigènes et antihypertensives (modulateurs des canaux calciques) potentielles. L'utilisation de la catalyse hétérogène pour produire le composé DHPMs est privilégié et avantageux ; le rendement élevé, la possibilité de réutilisation du catalyseur et la facilité de séparation du produit du milieu réactionnel.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation d'une série de spinelles ferrites

du nickel partiellement substitué par le zinc à la place du nickel. La co-précipitation est la méthode choisie pour élaborer la série des spinelles, puis la réaction du Biginelli est choisie pour étudier l'activité catalytique des spinelles.

Ce travail est réparti en trois chapitre ;

- ✓ Un premier chapitre recouvre un aspect théorique sur les spinelles ferrite de nickel ; élaboration, caractérisation et quelques propriétés liées à leurs structures.
- ✓ Le deuxième chapitre concerne la partie expérimentale, autour de l'élaboration et caractérisation des ferrites du nickel ainsi que les conditions de synthèse des composés de DHPMs.
- ✓ Dans le troisième chapitre, nous exposons le l'essentiel des résultats obtenus ; et enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

## Références

- [1] Hossain, AKM Akther, et al. "Investigation of structural and magnetic properties of polycrystalline  $\text{Ni}_{0.50}\text{Zn}_{0.50-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrites." *Materials Chemistry and Physics* 120.2-3 (2010): 461-467.
- [2] Manuel, Medina-Mendoza, Beltrán- Angeles Deyanira, and Collins-Martínez Virginia. "Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of nanocrystalline ferrites of alkaline earth metals:  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M: Mg, Ca, Ba) synthesized by the malate-nitrate method." *Journal of Photochemistry and Photobiology* 9 (2022): 100091.
- [3] H. Singh, S. Parmar, B. Ray, V.K. Lokku, D. Kumar, K. Lakshmi Bhavani, D. Nagaraju, D.V.N. Vo, A. Sharma, S. Datar, S. Banerjee, ultrasonically assisted solvo hydrothermal synthesis of nanocrystalline Zn-Ni ferrite advanced material for EMI shielding, *J. Alloys Compd.* 906 (2022), 164199.
- [4] Singh, Hema, et al. "Ultrasonically assisted solvo hydrothermal synthesis of nanocrystalline Zn-Ni ferrite advanced material for EMI shielding." *Journal of Alloys and Compounds* 906 (2022): 164199.
- [5] Kumar, Rajiv, et al. "Synthesis of nickel ferrite for supercapacitor application." *Materials Today: Proceedings* 67 (2022): 1001-1004.
- [6] Gao, Pengzhao, et al. "Structural investigations and magnetic properties of sol-gel  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  thin films for microwave heating." *Journal of applied physics* 107.4 (2010): 044317.
- [7] Bosica, Giovanna, and Roderick Abdilla. "Recent advances in multicomponent reactions catalysed under operationally heterogeneous conditions." *Catalysts* 12.7 (2022): 725.
- [8] Qiao, Sainan, et al. "Based on  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  NPs catalyzed multicomponent reactions: Green and efficient strategy in synthesis of heterocycles." *Synthetic Communications* 51.19 (2021): 2873- 2891.
- [9] Tandon, Runjhun, NitinTandon, and Shripad M. Patil. "Overview on magnetically recyclable ferrite nanoparticles: synthesis and their applications in coupling and multi component reactions." *RSC advances* 11.47 (2021): 29333-29353.
- [10] Liandi, Agus Rimus, et al. "Facile synthesis of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$  Chitosan nanocomposite as environmentally green catalyst in multicomponent Knoevenagel-Michael domino reaction." *Ceramics International* 48.14 (2022): 20266-20274.
- [11] Dömling, Alexander. "Recent developments in isocyanide based multicomponent reactions in applied chemistry." *Chemical reviews* 106.1 (2006): 17-89.
- [12] Biginelli, P. "Ueberal de hyduramide des acetessigäthers. II." *Berichte de rdeutschen chemischen Gesellschaft* 24.2 (1891): 2962-2967.
- [13] Biginelli, P. *Gazz. Chim. Ital.* 1893, 23, 360.

# Chapitre I

Revue bibliographique

## I. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes composées de plusieurs cations métalliques avec des états d'oxydation différents. L'ion oxyde  $O^{2-}$  et le cation forment une structure cristalline bien définie. La composition chimique de ces oxydes, la méthode de préparation et la nature chimique des cations influent sur plusieurs de leurs propriétés. Les propriétés physiques de ces matériaux, telles que leur structure cristalline, leur conductivité et leur surface, sont modifiées par ces cations, ce qui entraîne des changements importants dans leur comportement électrochimique.

Les oxydes de métaux de transition de type spinelle sont d'excellents conducteurs électriques, très stables dans les milieux alcalins et excellents catalyseurs lorsqu'ils sont soumis à des potentiels anodiques élevés. Trois grandes familles comprennent les oxydes mixtes :

### I.1. Les pyrochlores

Les matériaux de structure pyrochlorés ont généralement la formule  $A_2B_2O_7$  où A est le cation le plus grand et B est le plus petit. Ces cations A et B sont chacun peuvent être trivalents, tétravalents, divalents ou pentavalents [1] car B est souvent un métal de transition. La formule  $A_2B_2O_6O'$  est la plus fréquente, où les lettres O et O' représentent respectivement des atomes d'oxygène entourés. La structure cristalline de quatre cations AB et de quatre cations A. pyrochlore (groupe d'espace  $Fd3m$ ) est la structure fondamentale de la fluorite structurée ( $AO_2$ ). Elle présente également des sites vacants dans l'ordre des cations et les réseaux d'anion.

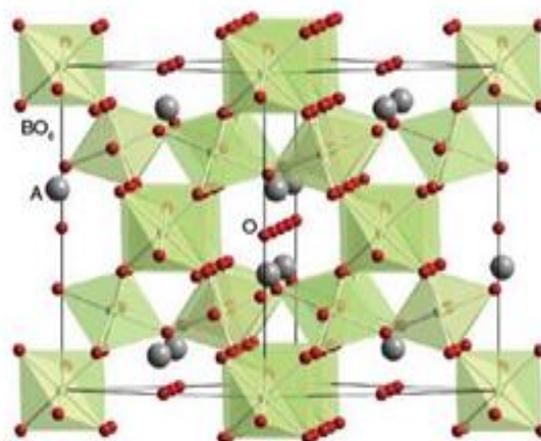


Figure I.1 : Structure pyrochlore

## I.2. Les pérovskites

Oxyde de formule  $ABO_3$ , où A est un grand cation et B est un petit cation d'un métal de transition [2]. Les pérovskites présentent un grand intérêt car ces matériaux présentent des propriétés très différentes selon le choix des éléments A et B. Exemple  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ .

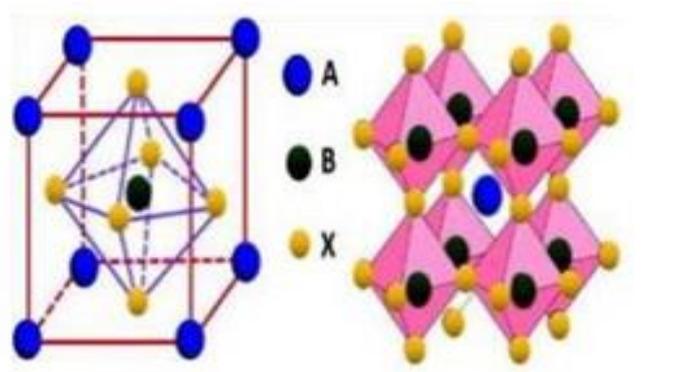


Figure I. 2 : Structure pérovskite  $ABX_3$  [3].

## I.3. Les spinelles

Des oxydes de formules  $AB_2O_4$  où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formées des cations  $A^{+2} B^{+3}$  et  $B^{+3}$  cas de  $(Co_3O_4)$  et des spinelles formées des cations  $A^{+2}$  et  $B^{+3}$  ( $NiFe_2O_4$ ).

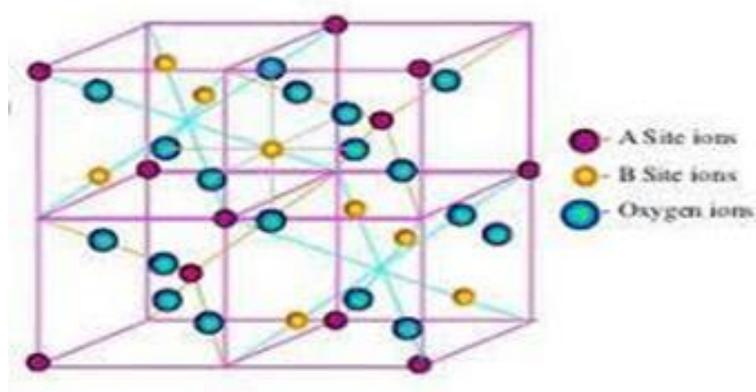


Figure I. 3 : Structure spinelle [4]

#### I.4. Description de la structure spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa 1915 [5]. Une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [6]. Dans les oxydes de structure spinelle les anions  $O^{2-}$  de rayon relativement élevés par rapport à celui des cations entrant dans la composition du spinelle, forment un réseau cubique à face centrées, définissant deux types de sites interstitiels, des sites tétraédriques et des sites octaédriques. Les sites tétraédriques sont généralement désignés par la notation (A), et les sites octaédriques par la notation (B). La maille primitive est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $AB_2O_4$ . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites octaédriques et 64 sites tétraédriques. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par les cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type  $AB_2O_4$  [7].

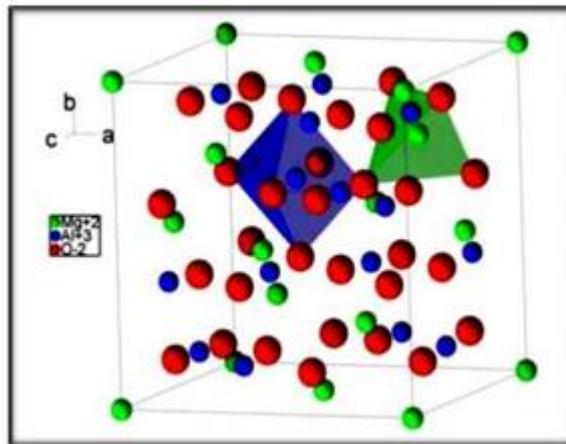


Figure I. 4 : Schéma de la structure spinelle  $MgAl_2O_4$  [8]

#### I. 5. Les différents types des spinelles

La répartition des cations sur les sites tétraédriques et octaédriques permet de distinguer trois types de spinelles :

##### I.5.1 Spinelle direct

Elle contient huit petits cubes de côté appelés actant ( $acfc = aspinelle/2$ ) [9]. La structure spinelle est dite directe lorsque les sites tétraédriques sont occupés par des Cations  $A^{+2}$  et les sites octaédriques par des atomes de B. A titre d'exemple, les ferrites de zinc ( $ZnFe_2O_4$ ) et de cuivre ( $CuFe_2O_4$ ) sont les spinelles directs les plus connus. Les cations divalents ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) ont tendance à former des liaisons covalentes avec l'oxygène en combinant leurs électrons 4s, 4p ou 5s, 5p avec les atomes d'oxygène, ce qui explique leur préférence pour les sites

tétraédriques. Le paramètre de maille est autour de 8.30 à 8.50 Å pour les deux oxydes respectivement. Le **tableau I.1** présente quelques paramètres physico-chimiques couramment déterminés comme le paramètre de maille  $a$ , résistivité électrique  $\rho$ , aimantation par unité de masse  $\zeta_0$ , masse molaire  $M$  et la densité  $d$  des deux spinelles directs les plus connus [10].

**Tableau I.1:** Caractéristiques physico-chimiques des spinelles directs  $ZnFe_2O_4$  et  $CuFe_2O_4$ . [10].

Spinnelle direct	$a$ (Å)	$\rho$ (ohm.cm)	$\zeta_0$ (emu/g)	$M$ (g/mol)	$d$ (g/cm <sup>3</sup> )
$ZnFe_2O_4$	8,44	100	56	241,1	5,33
$CuFe_2O_4$	8,37	105	63	239,2	5,42

### I .5.2 Spinnelle inverse

Les cations de B occupent les sites octaédriques et tétraédriques de ce type de spinnelle, tandis que les cations  $A^{2+}$  occupent seulement les sites octaédriques. La ferrite de nickel ( $NiFe_2O_4$ ), la ferrite de cobalt ( $CoFe_2O_4$ ) et de la ferrite de magnétite ( $Fe_3O_4$ ) sont des exemples sur les spinelles inverses. Le **tableau I .2** présente quelques propriétés Physico-chimiques les plus cruciales [10].

**Tableau I.2 :** Caractéristiques physico-chimiques de spinelles inverses  $NiFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$  et  $Fe_3O_4$  [10]

Spinnelle inverse	$a$ (Å)	$\rho$ (ohm.cm)	$\zeta_0$ (emu/g)	$M$ (g/mol)	$d$ (g/cm <sup>3</sup> )
$NiFe_2O_4$	8,33	$10^3-10^4$	56	234,4	5,38
$CoFe_2O_4$	8,392	$10^7$	93,9	234,6	5,29
$Fe_3O_4$	8,40	$4.10^{-7}$	98	231,6	5,24

### I.5.3. Les spinelles mixtes

Les ions  $A^{2+}$  et  $B^{3+}$  se trouvent dans les deux sites A et B dans la plupart des spinelles mixtes.  $MnFe_2O_4$  en est un exemple de ce type. Dans cet exemple, un degré d'inversion  $\delta$  représente la distribution cationique. La formule chimique correspondante est écrite comme suit :



## I.6 Les spinelles de Ferrites ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ et $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )

- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

Le nickel de ferrite est un matériau de ferrite à multiples facettes. Important technologiquement en raison de ses propriétés magnétiques typiques ; grande stabilité électrochimique, faible conductivité et faibles pertes par courants de Foucault La structure de la ferrite de nickel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) est inversée. Les propriétés magnétiques de la ferrite de nickel sont presque identiques à celles des cations divalents ( $\text{Ni}^{2+}$ ) dans la structure cristalline. Cependant, la ferrite de nickel est extrêmement paramagnétique et peut être utilisée dans une variété d'applications. Elle peut être utilisée comme capteur de gaz, fluide magnétique, catalyseur, système de stockage magnétique, matériaux photomagnétiques, administration de médicaments sur un site spécifique, imagerie par résonance magnétique et dispositifs à micro-ondes [11].

- $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

La composition chimique d'un mélange d'oxydes appartenant à un groupe important de ferrites de formule générale  $(\text{Me}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}) [\text{Me}_x^{2+}\text{Fe}_{2-x}^{3+}]\text{O}_4$  est la ferrite de zinc  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Dans la plupart des cas, les ferrites sont composées de deux cations  $\text{Fe}^{2+}$  et d'un seul cation divalent. Il s'agit généralement d'ions comme  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , etc. la structure spinelle normale de la ferrite de zinc cristallise un système régulier. Les atomes d'oxygène créent un réseau d'emballage cubique d'atomes étroitement centrés sur le côté. Les cations divalents (A) occupent les lacunes tétraédriques et les cations trivalents (B) les octaédriques dans ces composés  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . La cellule unitaire spinelle est constituée de huit constructeurs d'unités. La cellule complète contient 8 cations  $\text{Me}^{2+}$ , 16 cations  $\text{F}^{+2}$  et 32 anions  $\text{O}^{2-}$  [12].

### I.6.1 Propriétés des matériaux ferrite de spinelle

#### I.6.2 Propriétés électriques :

Le comportement des électrons externes, c'est-à-dire ceux situés à la périphérie de couches ou sous-couches atomiques complètement remplies, régule les modes de conduction électrique des oxydes de métaux de transition. La théorie des électrons collectifs (également connue sous le nom de théorie des bandes) et la théorie des électrons localisés sont les deux principales théories [13] qui peuvent être utilisées pour expliquer les électrons périphériques présents dans les solides. Ainsi, ces théories fournissent une description des mécanismes de conduction qui peuvent se produire dans ce type d'oxydes.

### I.6.3 Propriétés électromagnétiques des ferrites

De nombreuses applications industrielles utilisent des ferrites, qui sont des matériaux magnétiques, comme des aimants permanents et des noyaux inducteurs. Les ferrites magnétiques sont très compétitives sur le marché des matériaux magnétiques doux en raison de leur résistance élevée et de leur faible coût de fabrication. En effet, leur gamme d'applications fréquentielles va de quelques centaines de Hz à GHz. De plus, elles ont une faible perte diélectrique et magnétique, une faible conductivité, une perméabilité constante sur une large gamme de fréquences, une bonne stabilité avec la température et le temps et une bonne aimantation à saturation [10].

### I.6.4 Température de Curie

La température à laquelle les ferrites passent d'un état ferrimagnétique à un état paramagnétique est connue sous le nom de température de Curie. L'aimantation diminue à saturation avant d'atteindre cette température. Pour l'utilisateur, il est préférable d'avoir un matériau avec une température de Curie élevée pour conserver des aimantations et des perméabilités élevées. Par exemple, les ferrites utilisées dans les transformateurs à découpage doivent être capables de fonctionner à 100°C sans compromettre les performances, car leur température de Curie est proche de 250°C. Les températures de Curie des principales ferrites spinelles sont répertoriées dans le **tableau I.3**. Notons que dans les ferrites mixtes de zinc, elle décroît lorsque le taux de zinc augmente. Ainsi pour les ferrites de nickel-zinc utilisées en radiofréquence ( $f > 1\text{MHz}$ ), la température de Curie varie de 585°C (ferrite de Nickel) aux environs de 100°C [14].

**Tableau I. 3** Aimantation à saturation et température de Curie à  $T = 0\text{ K}$  et  $T = 293\text{ K}$  pour quelques spinelles [14].

Ferrites à structure spinelle	Aimantation à saturation à 0K (t)	Aimantation à saturation à 293K (t)	Température de Curie (°C)
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	0,70	0,50	300
$\text{FeFe}_2\text{O}_4$	0,64	0,60	585
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	0,60	0,53	520
$\text{LiFe}_2\text{O}_4$	0,42	0,39	670
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	0,38	0,34	585
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	0,20	0,17	455

### I.6.5. Propriétés magnétiques

Il est établi que les matériaux magnétiques de la taille de quelques microns sont constitués de multitudes de domaines structuraux, qui sont divisés uniformément en domaines magnétiques séparés par des parois appelés parois de Bloch ou de Néel dans le but de minimiser l'énergie magnétique. Cette énergie est la somme de plusieurs contributions: (i) énergies d'anisotropie, (ii) interaction dipolaire et (iii) énergie d'échange. Par conséquent, la structure et la forme du domaine seront déterminées par la balance finale de l'énergie (somme des différentes contributions). Si on diminue la taille de la particule, on rencontre un rayon critique  $R_C$  au-dessous duquel l'énergie de la paroi de Bloch proportionnelle à  $R^2$  devient supérieure à l'énergie dipolaire proportionnelle à  $R^3$  ( $R$ : rayon de la particule). La particule ne peut se former et est alors mono-domaine [15]. Pour des particules magnétiques, la limitation de la dimension des grains dépend de l'énergie spontanée, de l'énergie d'échange et de l'anisotropie.

### I.7 Domaines d'utilisations

En plus d'application de spinelles dans les domaines physico-chimiques comme la catalyse chimique, électro-catalyse comme matériau de cathode pour la réduction de l'oxygène ainsi que dans le domaine du magnétisme, les domaines d'applications pour ce type de matériaux sont beaucoup plus vastes. Ils peuvent être divisés en plusieurs composants distincts

- Les matériaux de structure chimique  $AB_2O_4$  sont l'une des familles de composés cristallins les plus intrigants qui peuvent être utilisés comme catalyseurs ou capteurs de gaz non polluants.
- Les spinelles transparents peuvent également être utilisés dans la joaillerie et l'horlogerie de luxe dans le domaine des longueurs d'ondes du visible.
- Il existe de nombreuses utilisations dans le domaine militaire, telles que les dômes de missiles, les fenêtres de caméras et les fenêtres de visée.

Les couches fines d'oxydes spinelles de métaux de transition à base de fer peuvent être utilisées comme matériau activé dans les appareils.

### I.8 Méthode de préparation des oxydes mixtes

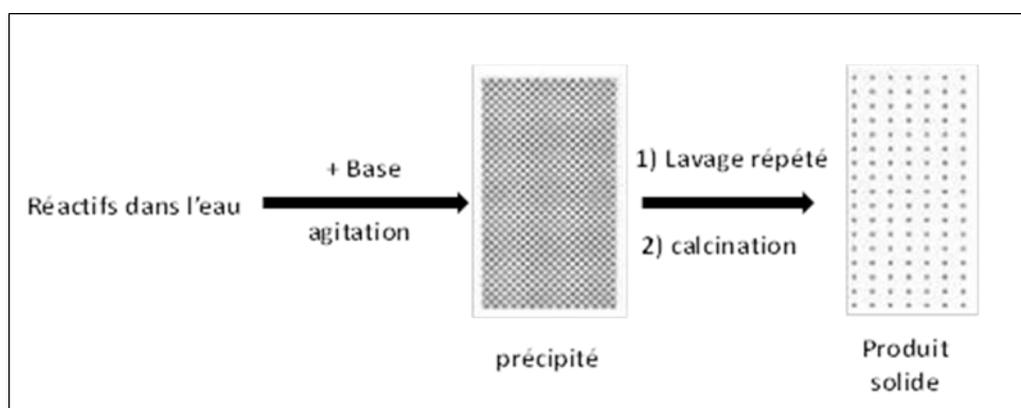
Les oxydes mixtes (comme les spinelles, pérovskites, pyrochlores, etc.) peuvent être préparés de différentes manières dans la chimie de l'état solide. Les propriétés catalytiques de ces derniers varient selon le mode de préparation, les conditions de synthèse et la température de synthèse. L'objectif est d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur donne une activité

catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes techniques sont connues pour la synthèse d'oxydes mixtes, telles que la voie sol-gel, l'hydrothermal (ou solvo-thermale), la méthode de co-précipitation, la synthèse par voie à l'état solide, etc [16]. Afin de déterminer les méthodes les plus avantageuses du point de vue de la catalyse, ces méthodes ont été déjà recensées et comparées dans différentes sources bibliographiques. La valeur de la surface spécifique, les températures et les durées de calcination, ainsi que la pureté de la phase obtenue sont les critères qui doivent être prises en compte. Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode de co-précipitation qui va être décrite au-dessous.

### I. 8. 1 Synthèse par Co-précipitation

C'est une méthode parmi les plus anciennes méthodes de préparation chimique d'oxydes mixtes. La co-précipitation simultanée des précurseurs, dans l'eau, donne un mélange amorphe assez homogène des hydroxydes ou oxalates des cations. Après les étapes intermédiaires de décantation, de rinçage et de filtration, le précipité subit un lavage répété à l'eau distillée pour éliminer les sels. Une fois le précipité amorphe séché, il est ensuite calciné jusqu'à atteindre la phase souhaitée. L'obtention de cristaux très fins est possible avec cette méthode [17]. Il est nécessaire de contrôler les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la co-précipitation d'un solide afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution des tailles des particules après la co-précipitation. Ces étapes sont [18] :

- Contrôle du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.
- Contrôle de la température ambiante.



**Figure I. 5 :** Schéma de principe de la méthode Co-précipitation [19]

➤ **Avantages et inconvénients de la technique**

La méthode de co-précipitation est une méthode largement utilisée, néanmoins elle présente des avantages et des inconvénients [20,21] :

**Les avantages :**

- ✓ La diffusion facile des réactifs.
- ✓ La bonne homogénéité.
- ✓ Faible traitement thermique.
- ✓ Haute pureté du produit.
- ✓ Ne nécessite pas de solvant organique
- ✓ Elle ne demande pas de dispositifs compliqués

**Les inconvénients :**

- ✓ ne s'applique pas aux espèces non chargées.
- ✓ les traces d'impuretés peuvent également être précipitées avec le produit.
- ✓ La difficulté de contrôler la stœchiométrie qui provient des produits de solubilité différents des réactifs.

**I. 9 Méthodes de caractérisation**

**I. 9.1 Diffraction des rayons X (DRX) :**

Les techniques de diffraction des rayons X ont commencé à se développer à partir de 1912, date à laquelle Max Vonlaue et ses collaborateurs Friedrich et Knippng Munich ont réussi à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal, confirmant directement la structure périodique des milieux cristallisés. Depuis, des progrès importants ont été réalisés, en particulier grâce au développement de méthodes de mesure précises et à l'utilisation de l'informatique [22].



**Figure I. 6 :** Diffractomètre de diffraction X sur poudre [23]

### **I.9.1.1 Principe de la méthode**

La nature et la structure des produits cristallisés peuvent être identifiées à l'aide de la diffraction des rayons X. Cette technique ne peut être utilisée que dans des milieux cristallins tels que les roches, les cristaux, les minéraux ou les argiles qui présentent des traits de l'état cristallin, tels qu'un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Ainsi, dans un système de repérage de l'espace, les atomes se groupent en plans réticulaires plus ou moins denses identifiés par leurs coordonnées (h,k,l). En utilisant cette technique, il est possible de distinguer facilement les produits amorphes (verres) des produits cristallisés. Les corps cristallins sont des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent des atomes : en fonction de la formule chimique du minéral, certains plans contiennent plus d'atomes que d'autres. Selon la nature du cristal ou du minéral en question, des distances caractéristiques (d) séparent ces plans réticulaires [24]. Selon la loi de Bragg, le faisceau monochromatique de longueur d'onde ( $\lambda$ ) de rayons X est diffracté sur les plans atomiques (hkl) [25,26].

$$2 d hkl \sin \theta = n \lambda \quad (\text{I. 1})$$

- ✓ **d** : Distance inter réticulaire.
- ✓  **$\theta$**  : Angle d'incidence des rayons X
- ✓ **n** : Nombre entier
- ✓  **$\lambda$**  : Longueur d'onde des rayons X

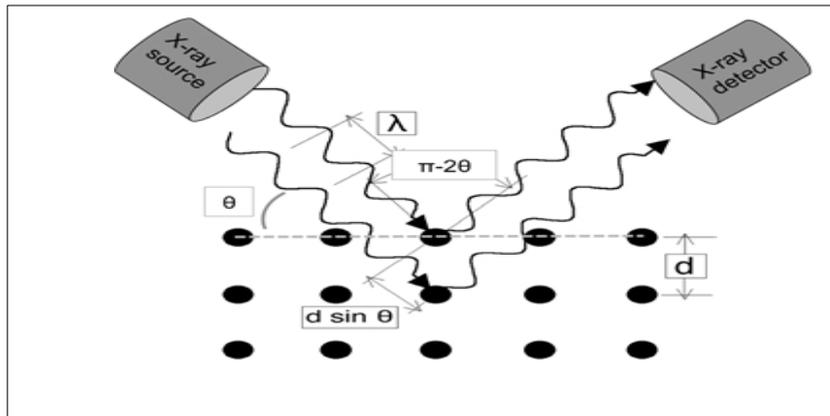


Figure I.7 : Principe de la loi de Bragg [27]

### I.9.1.2 Détermination de la taille moyenne des cristallites

Le calcul de la taille moyenne des grains se fait grâce à l'équation de Scherrer basée sur l'élargissement des pics de diffraction lié à la taille des cristallites [28].

$$D_{DRX} = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{I.2})$$

**D** : diamètre moyen des cristallites

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X

$\beta$  : largeur du pic à mi-hauteur

$\theta$  : angle de diffraction de la raie (hkl)

### I.9.1.3 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

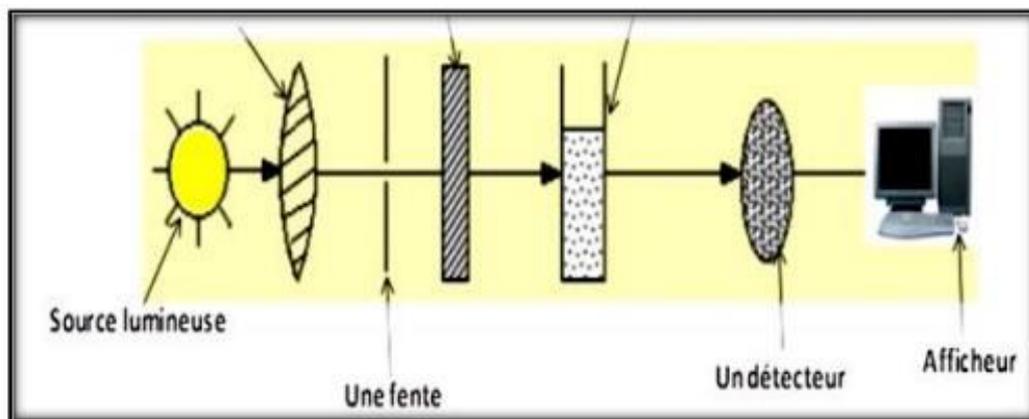
Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder aux diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

- ✓ **La position** : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- ✓ **La forme** : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- ✓ **L'intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline. L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier standard J.C.P.D.S (Joint Comité for Poudre Diffraction Standards) [29].

## I.9.2 Spectroscopie UV-vis

### I.9.2.1 Description

En utilisant des photons de longueurs d'ondes comprises entre 200 et 800 nm, la spectroscopie UV-visible est une technique très intéressante qui permet, grâce à la loi de Beer-Lambert, de déterminer la concentration d'un échantillon, car elle est proportionnelle à l'absorbance. Une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'un grand nombre d'espèces (couche mince et poudre) est la spectrophotométrie UV-visible. Les propriétés optiques de l'échantillon à analyser, telles que la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et les tailles des cristallites, sont fournies par cette technique. Dans certains cas, elle peut également nous demander l'épaisseur de l'échantillon et même remonter à ses constantes optiques. Pour la radiation ultraviolette (UV), les domaines de longueurs d'onde considérés sont compris entre 200 et 400 nm et pour la radiation visible (Vis), entre 400 et 800 nm [30]

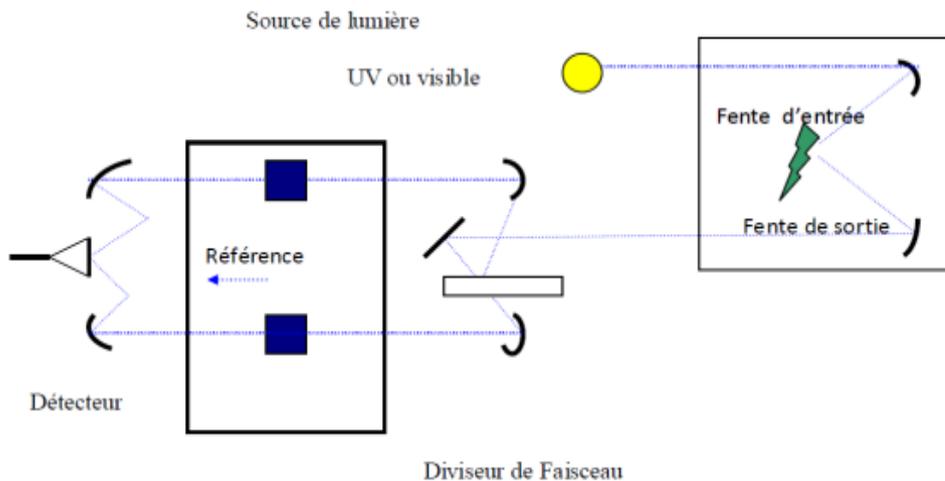


**Figure I.8:** schéma du fonctionnement de la spectroscopie UV-visible [31].

### I.9.2.2 Principe

Cette méthode repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. L'échantillon absorbera ou transmettra une partie du faisceau incident. L'énergie absorbée par une substance provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules lorsqu'elle absorbe de la lumière dans les domaines ultraviolet et visible. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau bas à un niveau haut. Ces transitions électroniques se produisent entre 200 et 350 nm dans le domaine visible et entre 350 et 800 nm dans le domaine ultra-violet [32].

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur du largeur de la bande interdite (Gap) et les indices optiques. Les courbes expérimentales de transmission et d'absorption sont enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 200 jusqu'à 800 nm. Les cellules utilisées sont en quartz. Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel [33].



**Figure I.9** : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [34]

### I.9.3.1 Coefficient d'absorption

Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage (%) en fonction de la longueur d'onde (nm). Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de l'échantillon (d), on peut déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de la longueur d'onde par la loi de Beer-Lambert

$$T = I/I_0 = 10^{(-\alpha d)} \quad (I.3)$$

Si on exprime la transmittance T en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = 1/d \log 100/(T\%) \quad (I.4)$$

- ✓ **d** : épaisseur de l'échantillon
- ✓ **T** : transmission mesurée

Et si l'on exprime  $I_0$  est l'intensité de la lumière incidente, **I** est l'intensité lumineuse transmise, cette relation peut s'écrire [36] :

$$\alpha = 1/d \ln 10/I \quad (I.5)$$

### I.9.3.2 Gap optique

Pour déterminer les valeurs du gap d'un matériau, plusieurs approches sont possibles selon qu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre d'absorption de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption :

$$\alpha hc = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{I.6})$$

- ✓ **A** : constante
- ✓ **E<sub>g</sub>** : gap optique
- ✓ **hν** : l'énergie d'un photon

Pour un matériau à gap direct  $n=1/2$  et pour un semi-conducteur à gap indirect  $n=2$

Ainsi, si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E$  sachant que :

$$E = h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} (\text{nm}) \quad (\text{I.7})$$

Et que l'on prolonge la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ) on obtient la valeur de  $E_g$ .

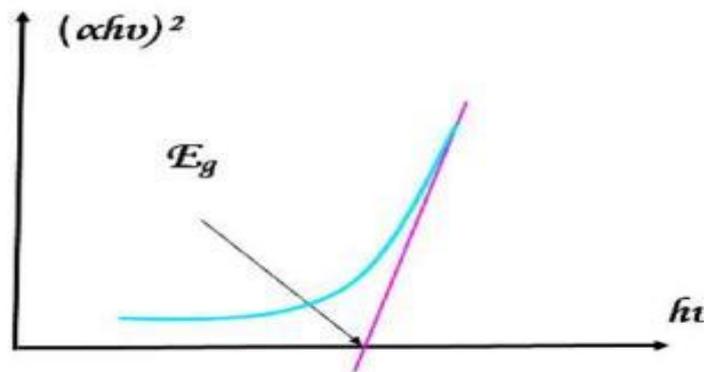


Figure I.10 Détermination du gap d'énergie [35]

### I.9.4 Spectroscopie Infra Rouge (IR)

Puisque la fréquence de vibration du cation oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison du cation oxygène et des paramètres de maille, cette méthode peut fournir des

informations sur les particularités des structures. Il existe deux types d'informations tirées des spectres :

**Qualitatives** : Les groupements chimiques présents dans le matériau analysé sont caractérisés par les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe.

**Quantitatives** : la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption est liée à l'intensité de l'absorption à une longueur d'onde spécifique. Quel que soit leur état physique ou leur surface, la grande variété des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous les types d'échantillons [36].

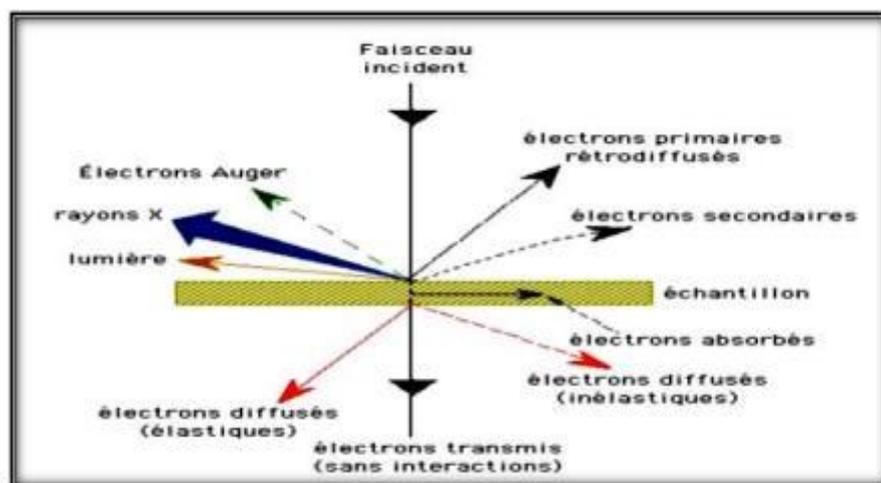
### I.9.5 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou, en anglais, (Scanning Electron Microscopie) (SEM) est utilisée pour obtenir des images de la surface de l'échantillon [35], et donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différences de composition l'orientation cristalline et la présence des défauts [37].

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- ✓ Réémission d'électrons et de photons
- ✓ Absorption d'électrons
- ✓ Courants induits
- ✓ Potentiels électriques
- ✓ Élévation de température locale
- ✓ Vibration du réseau

**La Figure I.11** illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

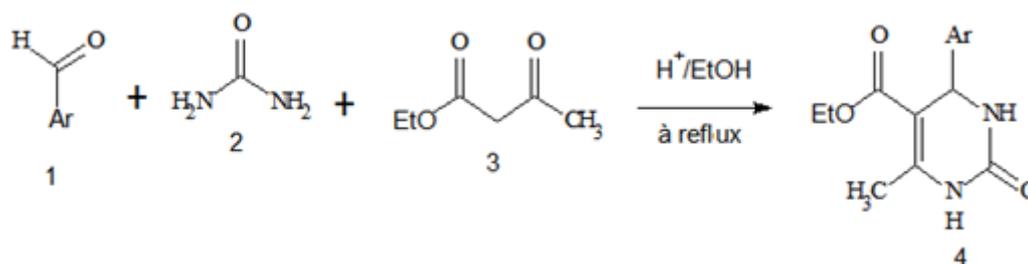


**Figure I. 11** : Ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre un faisceau incident et la matière [38]

## I.10 Méthode de synthèse des dérivés des DHPMS

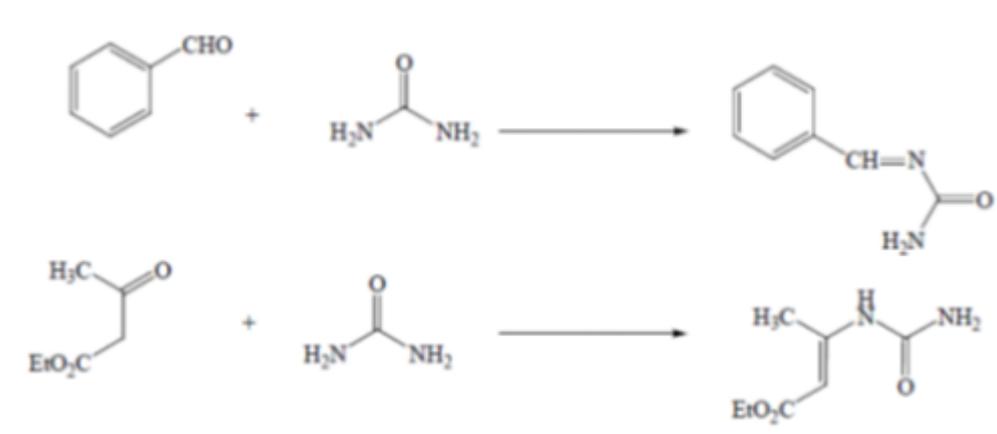
### I.10.1 La synthèse originale de Biginelli

En 1893, le chimiste italien Pietro Biginelli de l'Université de Florence a rapporté une condensation en une étape de trois réactifs pour produire une nouvelle molécule connue sous le nom de 3,4-dihydropyrimidine-2(1H)-one: benzaldéhyde, acétoacétate d'éther et urée. Dans l'éthanol comme solvant et l'acide chlorhydrique comme catalyseur. Cette réaction est également connue sous le nom de « réaction de Biginelli », « condensation de Biginelli » ou « synthèse de Biginelli à partir de la dihydropénémidine ». Cette réaction est communément appelée la réaction de Biginelli [39].



**Schéma I. 12** : Réaction de Biginelli

En combinant l'ensemble des réactifs de deux réactions différentes mais qui ont un élément commun, Biginelli a intuitivement anticipé le potentiel synthétique des réactions à composants multiples depuis un siècle. **Figure I. 13**



**Schéma I. 13 :** Il lustration d'une réaction à plusieurs composants avec un réactif commun

## Références

- [1] Subramanian, M. A.G. Aravamudan, and GV SubbaRao. "Oxide pyrochlores—a review." *Progress in Solid State Chemistry* 15.2 (1983): 55-14
- [2] D. W. Richerson—Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design-2 end Ed. The University of Utab (1992).
- [3] H. S. A., J. K. Yau, and H. U. Anderson. "Structural characteristics of  $Sr_{1-x}La_xTi_{3+\delta}$  as a function of oxygen partial pressure at 1400° C." *Journal of applied physics* 65.4 (1989): 1492-1498.
- [4] Ferrites Crystals [www.picswe.com](http://www.picswe.com)
- [5] S. Bastien, Nanopoudres de ferrite de nickel produites par plasma inductif et analyse in situ de leur comportement thermochimique, Université de Sherbrooke, 2017
- [6] G. Aliprandi—Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques—Ed. Septima, Paris, (1996)
- [7] B. Karima, « Magnétisme et structure dans le système spinelle  $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$  ( $1.00 \leq y \leq 1.30$ ) : frustration et comportement verre de spin », thèse de doctorat, université Mentouti-Constantine (2009)
- [8] M. Ben Ali, Élaboration et caractérisation magnétique des nanoparticules de ferrite spinelle en vue d'applications dans le domaine médical et de télécommunication, Thèse de doctorat, Université de Rabat, 2016.
- [9] S. Kurt E., John M. Wills, and Norman W. Grimes. "Structure of spinel." *Journal of the American Ceramic Society* 82.12 (1999): 3279-3292.
- [10] O. Fellah, Ouramdane. Propriétés structurelles et magnétiques de nanoparticules et nanostructures de ferrites de zinc :  $ZnFe_2O_4$ . Diss. Université Mouloud Mammeri, 2013.
- [11] S, Suresh, Zaira Zaman Chowdhury, and Rahman F. Rafique. "Preparation and characterization of nickel ferrite nanoparticles via co-precipitation method." *Materials Research* 21 (2018)
- [12] A. Navrotsky, O.J. Kleppa, "The thermodynamics of cation distribution in simple spinels", *J. Inorg. Nucl.*, 29 (1967) 2701.
- [13] J.B. Goodenough, "Les oxydes des métaux de transition", Collection monographies de Chimie minérale, Gauthier-Villars (1971)

- [14] V. A. M. Brabers, progress in spinel ferrite research, Vol 8, Coll. Handbook of Magnetic Materials. Elsevier science, North Holland (1995).
- [15] C. Kittel, Phys. Rev. 70, (1952). 965.
- [16] M. Berrahal, Élaboration et caractérisation d'un composite oxyde de fer/pyrochlore de formule  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{CuO}_7$  : Application catalytique, thèse de Magistère, Université d'Oran, 2017
- [17] F. S. Omar, A. Numan, N. Duraisamy, S. Bashir, K. Ramesh, S. Ramesh, A promising binary nano composite of zinc cobaltite intercalated with polyaniline for super capacitor and hydrazine sensor, J. Alloys Compd. 716 (2017) 96–105.
- [18] A. Rosset. Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire. Université de Perpignan, 2017.
- [19] D. Henry Alfred, and Wm M. Hoskins. "Co-Precipitation of radium and barium sulfates1." Journal of the American Chemical Society 47.3 (1925): 662-675.
- [20] k. Tassadit, « Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$ . Application : capteur d'humidité », Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de TiziOuzou (2017).
- [21] M. Nadia, « Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2017).
- [22] K, S., et al. "Fabrication of fine-grain piezoelectric ceramics using reactive calcination." Journal of materials science 26 (1991): 4411-4415.
- [23] M. Belkafouf Nour El Houda « Analyse Structurale Et Spectroscopique De Nouveaux Matériaux Fonctionnels » Thèse Doctorat Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem 2019.
- [24] L. Hamza « Étude, Élaboration Et Caractérisation De Céramiques Piézoélectriques » Thèse Doctorat Université Mentouri-Constantine 2011.
- [25] R. Didier, P. Grecias, exercices et problèmes de chimie générale spé. 2ème édition. (1997)
- [26] R. Ran, X. Wu, D. Weng, J. Alloys Compd. 169, 414 (2006).
- [27] S. Dutta, R. N. P. Choudhary, P.K. Sinha, « Electrical Properties of Antimony Doped Plzt Ceramics Prepared By Mixed-Oxide Route, Journal Of Alloys And Compounds, 426, Pp.345-351 (2006).

[28] M.M. Hassana and al. Influence of Cr incorporation on structural, dielectric and optical properties of ZnO nanoparticles ». Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21 283–291, (2015)

[29] O. Abdelali, « Elaboration et caractérisation d'une électrode bi fonctionnelle À base d'une pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  », Mémoire de Master, Université d'El Oued (2015)

[30] C. Amina et litim Khaoula, « Synthèse et caractérisation des nanopoudres de ZnO pur par Sol-gel et hydrothermale », Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi- Oum El Bouaghi (2020).

[31] J. Ait Braham, S. Yaici, Elaboration des couches minces de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  dopé Ag, et nanocomposites Ag/ $\text{TiO}_2$  par voie sol-gel, Caractérisations structurales et optiques, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, 2016

[32] B. Hannane, « Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés », Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine (2011)

[33] K. Fouad, « Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique », Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine (2015).

[34] B. A., thèse doctorat « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine, 2011.

[35] L. Salima et BACHAR Linda, « Élaboration et caractérisation physico-chimique des couches minces de ZnO:Sn élaborées par spray ultrasonique », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra (2020).

[36] L. Fayçal, « Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titan pur et dopés Nd et Ag Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titan pur et dopés Nd et Ag », Thèse de Doctorat, Université Mohammed Seddik Ben Yahia (2018).

[37] A. Haliouche, Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ , Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2015.

[38] B, Khalissa, and FaizaBouhaiza. "Etude de l'effet des substitutions dans les supraconducteurs à base de Bismuth." (2013).

[39] P. Biginelli, Gazz. Chim. Ital. 1893, 23,360

# Chapitre II

## Partie expérimentale

Ce deuxième chapitre permettra de mettre en évidence le protocole expérimental suivi pour l'élaboration de la série des matériaux spinelles  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , ( $0 \leq x \leq 1$ ) en utilisant la méthode de co-précipitation. Cette méthode a été choisie à cause de ses avantages. Par la suite la caractérisation a été réalisée en utilisant les techniques : diffraction des rayons X (DRX), l'imagerie par la microscopie électronique à balayage (MEB) pour quelques échantillons pour avoir une idée sur la morphologie des poudres élaborées. La spectroscopie infra-rouge (FTIR) a été utilisée pour identifier les vibrations des polyèdres des catalyseurs utilisés dans les réactions de préparation des composés organiques. La spectroscopie d'ultraviolet-visible (UV-Vis) qui nous permet de vérifier le caractère semi-conducteur des poudres élaborées a été aussi utilisée, mais, pour avoir une idée sur la nature des liaisons entre les cations et les anions d'oxygènes dans la structure des catalyseurs.

Afin de donner une valeur à cette étude, nous avons mené une étude sur la synthèse des molécules pharmacologiques de la famille 3,4-dihydropyrimidines en présence de ces matériaux comme catalyseurs.

## II. 1 Elaboration des matériaux

Les réactifs utilisés dans la synthèse des matériaux ainsi que leurs puretés et leurs origines sont les suivants :

Pour l'élaboration des catalyseurs :

- ✓ Le nitrate de nickel ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) (99.99%) (Sigma- Aldrich).
- ✓ Chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ) 98% (Biochemchemo-pharma).
- ✓ Chlorure de fer ( $FeCl_3$ ) anhydres (98%) (Biochemchemo-pharma).
- ✓ Hydroxyde de sodium NaOH 98 %.

Pour la synthèse des composés 3,4-dihydropyrimidines:

- ✓ Ethanol ( $C_2H_5OH$ ) (99.8%)
- ✓ Acetone ( $CH_3COCH_3$ ) (95%)
- ✓ Acetonitrile ( $CH_3CN$ ) (99%)
- ✓ Tétrahydrofurane (THF,  $C_4H_8O$ )
- ✓ Methanol ( $CH_3OH$ ) (99.7%)
- ✓ Dichloromethane ( $CH_2Cl_2$ ) (99.9%)
- ✓ Cyclohexane ( $C_6H_{12}$ ) (99.5%) (Biochemchemo-pharma).
- ✓ Acétate d'éthyle ( $C_4H_8O_2$ )

- ✓ 3-nitrobenzaldehyde ( $C_7H_5NO_3$ ) (99%) (Sigma- Aldrich)
- ✓ 4-nitrobenzaldehyde ( $C_7H_5NO_3$ ) (98%) (Sigma- Aldrich).
- ✓ Benzaldehyde ( $C_7H_5O$ ) (98.5%) (Biochemchemo-pharma).
- ✓ Urée ( $CH_4N_2O$ ) (99%) (Sigma- Aldrich).
- ✓ Huile de paraffine ( $C_nH_{2n+2}$ ,  $18 \leq n \leq 32$ ).
- ✓ Acétoacétate d'éthyle ( $C_6H_{10}O_3$ ) (99%) (Sigma- Aldrich).

Le matériel utilisé pour la préparation des matériaux et la synthèse de produits organiques est le suivant :

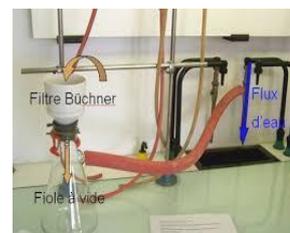
Bécher



Plaque chauffante



Système de filtration



Agitateur ultra-sonique



Une étuve pour séchage



Mortier



Four à moufle pour le traitement thermique



Balance analytique



Montage à reflux (100ml)



Plaque CCM



Point de fusion



## II. 2 Synthèse et caractérisations structurale et microstructurale des poudres d'oxyde

### $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

#### Synthèse des spinelles :

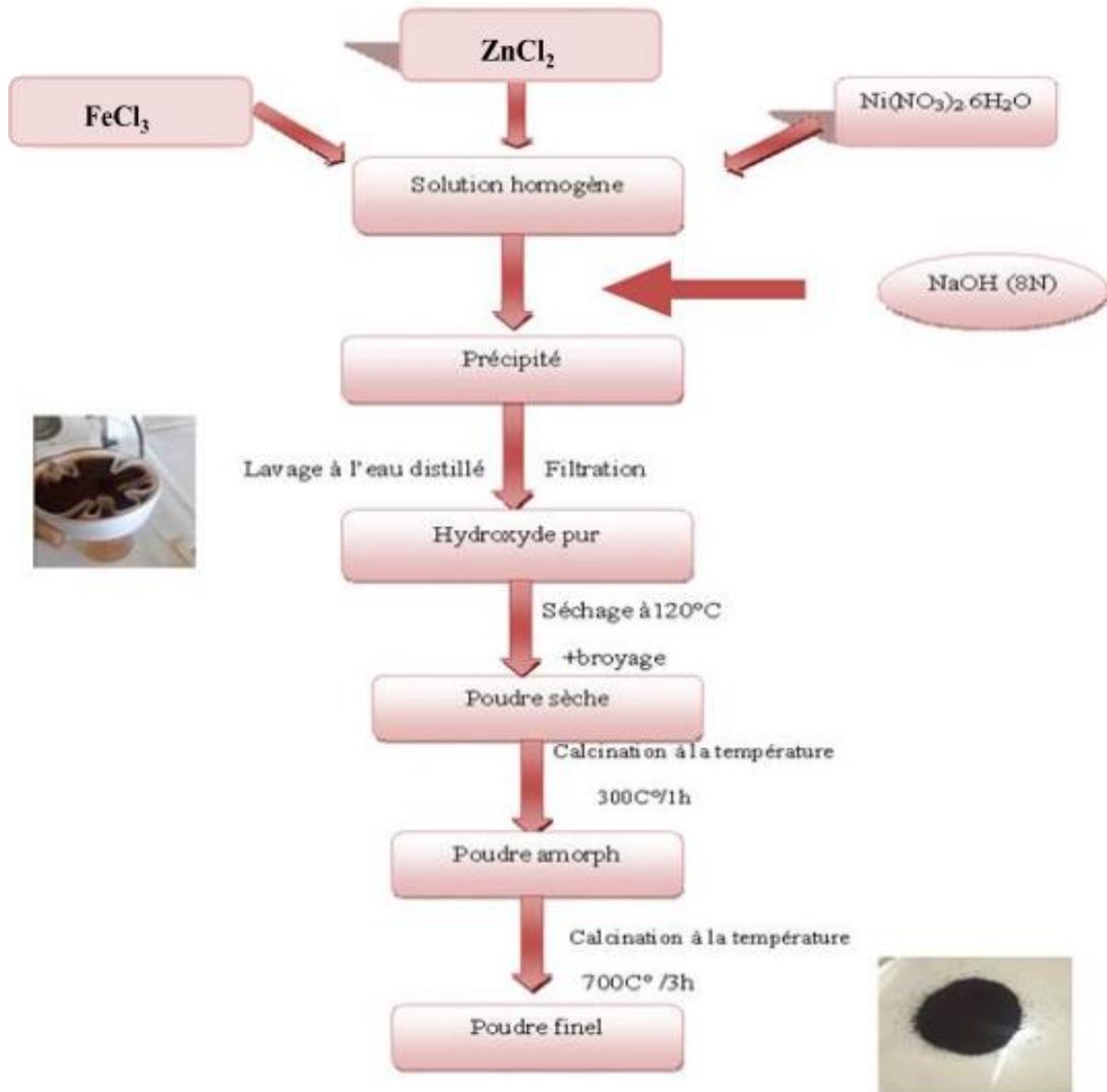
La méthode de co-précipitation des hydroxydes est basée sur la précipitation simultanée des cations sous forme hydroxydes. L'objectif étant d'obtenir un co-précipité homogène; une agitation à grande vitesse, dans ce cas, est nécessaire pour réaliser une répartition homogène des précurseurs dans le précipité. Nous avons choisi de précipiter les précurseurs par la soude NaOH concentrée et le pH est généralement autour de 10 dans presque toutes les manipulations. Nous présentons ici le processus de préparation des poudres  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , ( $0.2 \leq x \leq 1$ ). Ce processus est gouverné par l'équation générale suivante :



Le mélange des nitrates et des chlorures est ajouté goutte à goutte à la solution de NaOH.

- ✓ Après un certain temps (15 minutes), le précipité est filtré, et lavé à l'eau distillée trois fois ; puis ; le précipité est séché à l'étuve entre 90 °C et 100 °C durant une nuit.
- ✓ Ensuite, la poudre obtenue est légèrement broyée puis calciné à 300 °C pendant 1h et par la suite à 700 °C pendant 3h afin d'obtenir la poudre souhaitée.

Les étapes d'élaboration de nos oxydes sont résumées sur l'organigramme suivant (**Figure II. 1**) :



**Figure II. 1:** Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxydes  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  par Co-précipitation.

### II.3. Techniques de caractérisation

#### II.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons x :

La caractérisation par des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre XPERT-PRO (figure II.2) d'une anode en Cu de  $K.\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ . Les paramètres du générateurs sont 30 mA et 40 kV. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans un intervalle de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  et  $85^\circ$ . Les paramètres de maille de la structure spinelles ont été affinés à l'aide du logiciel Jana 2006 [1].



**Figure II.2:**Le diffractomètre XPERTPRO utilisé pour l'enregistrement de diffractogrammes

### II.3. 2. Analyse par microscopie électronique à Balayage

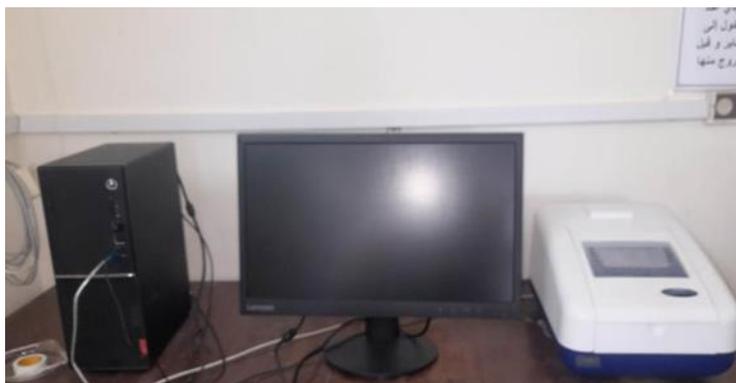
La morphologie des poudres synthétisées dans ce travail a été étudiée par la microscopie électronique à balayage, MEB. Le model de l'appareil utilisé pour l'imager est un JEOL JSM .6010LV (figure.II.3). Dans l'analyse par le MEB, la poudre de l'échantillon est étalée sur la surface d'une plaque en acier (1cm ×1cm) est adhéree à l'aide d'une adhésive double face conducteur en carbone pour faciliter la dissipation des électrons de la surface de l'échantillon.



**Figure II.3 :** Microscope électronique à balayage JEOL JSM. 6010 LV

### II. 3.3.Analyse par UV-Visible

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé dans notre travail est illustré sur la (**figure II.4**) L'appareil utilisé dans cette étude est de type 'JENWAY 7315 Spectrophotomètre', fonctionne dans la gamme de 190-1100 nm. Nous avons enregistré l'absorbance (ou la transmittance) en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) dans le domaine de 200 à 900 nm.



**Figure II.4:** le spectrophotomètre UV-visible

### II. 3.4. Analyse par infra-rouge (IR)

Pour identifier le produit de la réaction DHP une analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) dans le domaine de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . L'appareille utilisé est de marque SHIMADZU 8400 ; il est illustré sur la figure II.5. Le spectre infrarouge(IR) nous donne des bandes de vibrations caractéristiques des groupements fonctionnels. Les analyses ont été réalisées en milieu solide, sur des pastilles de KBr, contenant environ 0,5 à 1% de produit.



**Figure II.5:** spectromètre IR à transformée de Fourier

### II. 3. Synthèse de Biginelli

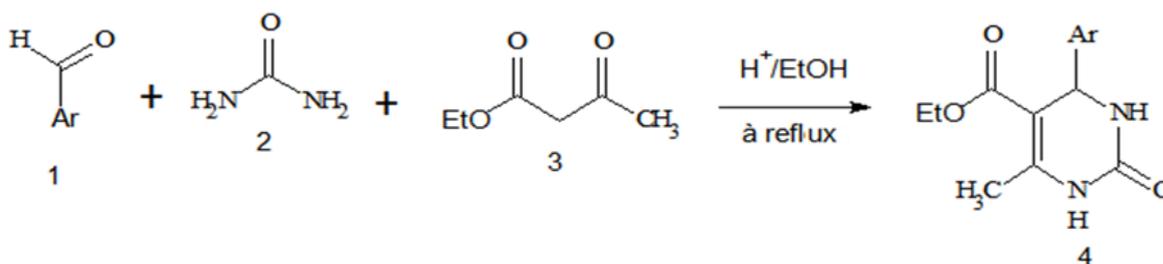
Dans un ballon de 100 ml, un mélange des quantités équivalentes de l'aldéhyde, d'acétoacétate d'éthyle, d'urée et 20 % du catalyseur  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (en masse/aldéhyde) ont été mélangés dans le solvant est agité à reflux à  $110^\circ\text{C}$  pendant un temps approprié. La réaction est suivie

par CCM. A la fin de la réaction, le produit de la réaction est dissous dans l'éthanol et séparé du catalyseur par une simple filtration. Le filtrat est porté à une très basse température (dans un bain de la glace) afin de recristalliser le produit et le séparer de l'éthanol. Le catalyseur récupéré est séché dans l'étuve pour une éventuelle réutilisation.



**Figure II.6:** Montage de la réaction multi composant de Biginelli

La chromatographie sur couche mince a été effectuée sur des plaques d'aluminium recouvertes de gel de silice (mm) 60-f524. Les phases mobiles utilisées sont l'acétate d'éthyle et l'hexane. La révélation a été réalisée avec une lampe UV à 254 et 366 nm. Les points de fusion ont été pris avec un appareil de marque Büchi. La réaction de Biginelli pour la préparation de 3,4-dihydropyrimidines est représenté sur le **Figure II.7**.



**Figure II.7 :** Equation générale de la réaction de Biginelli étudié dans ce travail. La fonction aryle (Ar) peut être un cycle benzylique portant un groupement nitro (NO<sub>2</sub>)

Les résultats de cette étude seront discutés dans le chapitre III.

## Références

[1] Petříček, Václav, Michal Dušek, and Lukáš Palatinus. "Crystallographic computing system JANA2006: general features." *Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials* 229.5 (2014): 345-352.

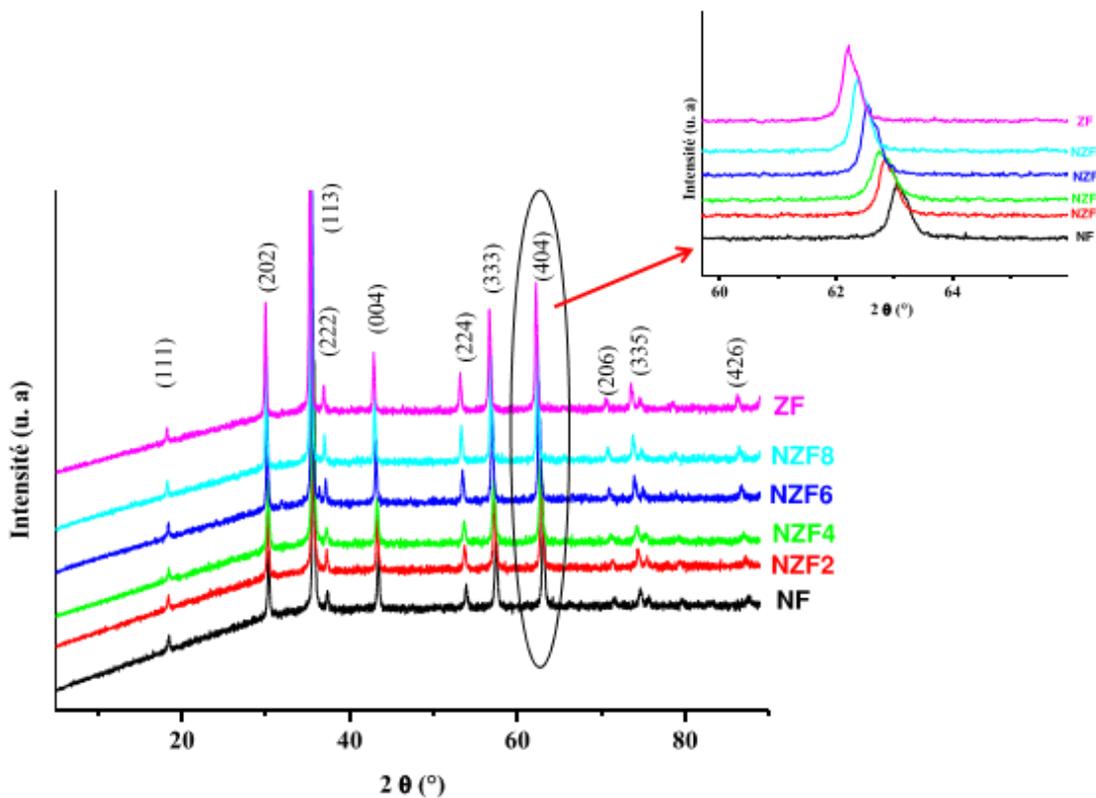
# Chapitre III

## Résultats et discussions

Dans cette partie, nous allons exposer et discuter concernant la caractérisation des ferrites spinelles  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), ainsi que les résultats de l'application de ces oxydes comme catalyseurs dans la réaction de Biginelli.

### III.1. L'analyse par DRX

Comme nous l'avons mentionné dans la partie expérimentale, l'analyse par diffraction des rayons X des échantillons a été effectuée pour identifier les phases en présence ainsi que le calcul des paramètres de maille après un affinement à l'aide du programme Janna2006. Après calcination à  $700\text{ C}^\circ$  pendant 3h chaque échantillon du spinelle  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0.2 \leq x \leq 1$ ) obtenu les spectres qui sont représentés sur la figure III.1.



**Figure III.1 :** Diffractogrammes des poudres de spinelles  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$   
( $x = 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1$ )

Les spectres de diffraction révèlent la présence de pics caractéristiques de la phase cubique de ferrite spinelle dans tous les échantillons. Les pics de diffraction observés correspondent parfaitement avec ceux de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  selon la fiche JCPDS 10-0325. Les réflexions et les intensités de tous les pics, indiquent que la structure cristalline des poudres préparées est en

accord parfait avec cette phase (la phase cubique). Ils sont indexés comme suit : (111), (202), (113), (222), (004), (313), (224) et (333).

La position des pics de réflexion ne change pas de façon significative lorsque le taux de substitution augmente. Une amplification de la région de la réflexion (404) montre un petit déplacement vers la gauche (vers les petits angles de  $2\theta$ ), ce qui signifie que le zinc de rayon ionique  $0,60 \text{ \AA}$  est effectivement introduite aux sites du nickel de rayons ionique  $0,55 \text{ \AA}$  [1]. Cela signifie aussi que l'introduction du zinc améliore le paramètre de maille et confirme la substitution du nickel par le zinc [2].

L'analyse par DRX a été exploitée pour calculer la taille moyenne des cristallites ainsi que le paramètre de maille.

### III.1.2. Taille moyenne des cristallites

Les tailles moyennes des cristallites pour les composés  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ont été déterminées à partir de la formule de Debye-Scherrer meusienne dans la partie expérimentale. Les résultats de calcul de la taille moyenne des cristallites sont regroupés dans le **tableau III.1**.

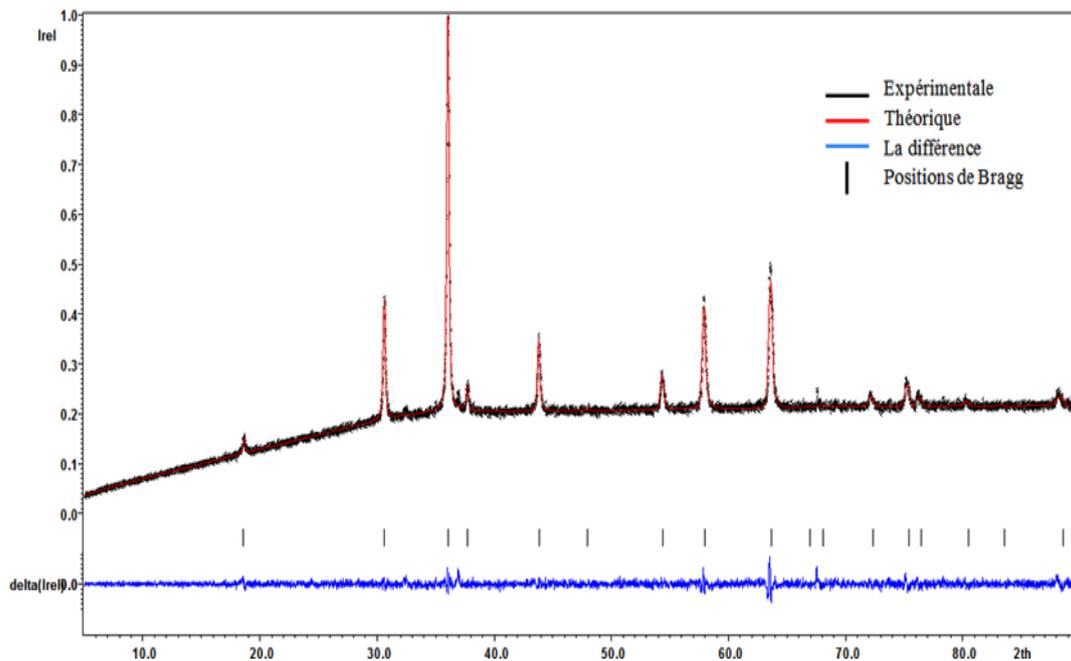
**Tableau III.1:** La taille moyenne des cristallites des matériaux  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Composition	NF	NZF2	NZF4	NZF6	NZF8	ZF
$D_{\text{DRX}}$ (nm)	30,03	32,02	27,05	35,57	36,41	36,74

D'une façon générale, les tailles moyennes des cristallites du tableau III. 1 augmentent avec l'introduction de l'élément de zinc à la place de nickel, à l'exception de la composition NZF4 dont la taille a diminué. L'augmentation de la taille des cristallites peut être expliquée par une amélioration de la cristallinité des poudres élaborées dans ce travail.

### III.1.3. Paramètre de maille des poudres

Les paramètres de maille des poudres ont été calculés en utilisant le programme Janna2006. Un exemple typique de l'affinement est montré sur la figure III. 2.



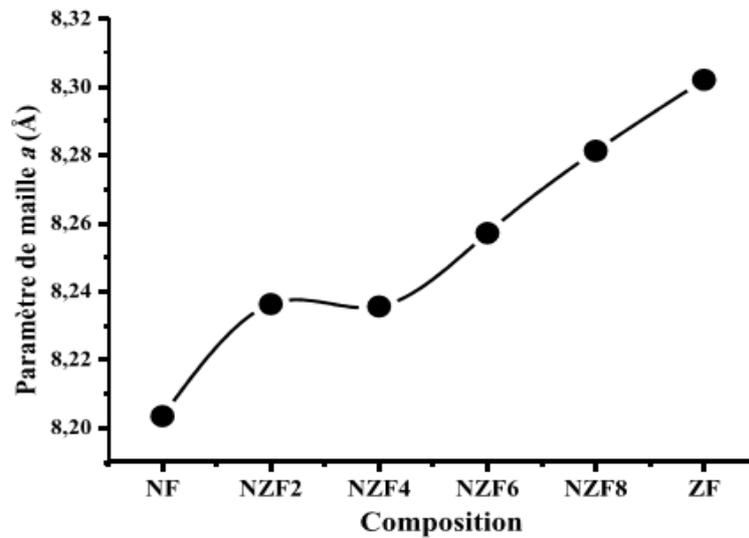
**Figure III. 2 :** Exemple typique de l’affinement par Janna2006 pour le matériau NZF6

Les résultats de l’affinement sont regroupés dans le tableau III. 2.

**Tableau III. 2 :** Paramètres de maille calculés par le programme Janna2006.

Composition	NF	NZF2	NZF4	NZF6	NZF8	ZF
Paramètre (Å)	8.203445	8.236324	8.235637	8.257170	8.281306	8.302154
Erreur	0.000779	0.000230	0.000478	0.000549	0.000583	0.000571

Pour mieux visualiser la variation du paramètre de maille en fonction de la composition, nous l’avons tracé sur la figure III.3.

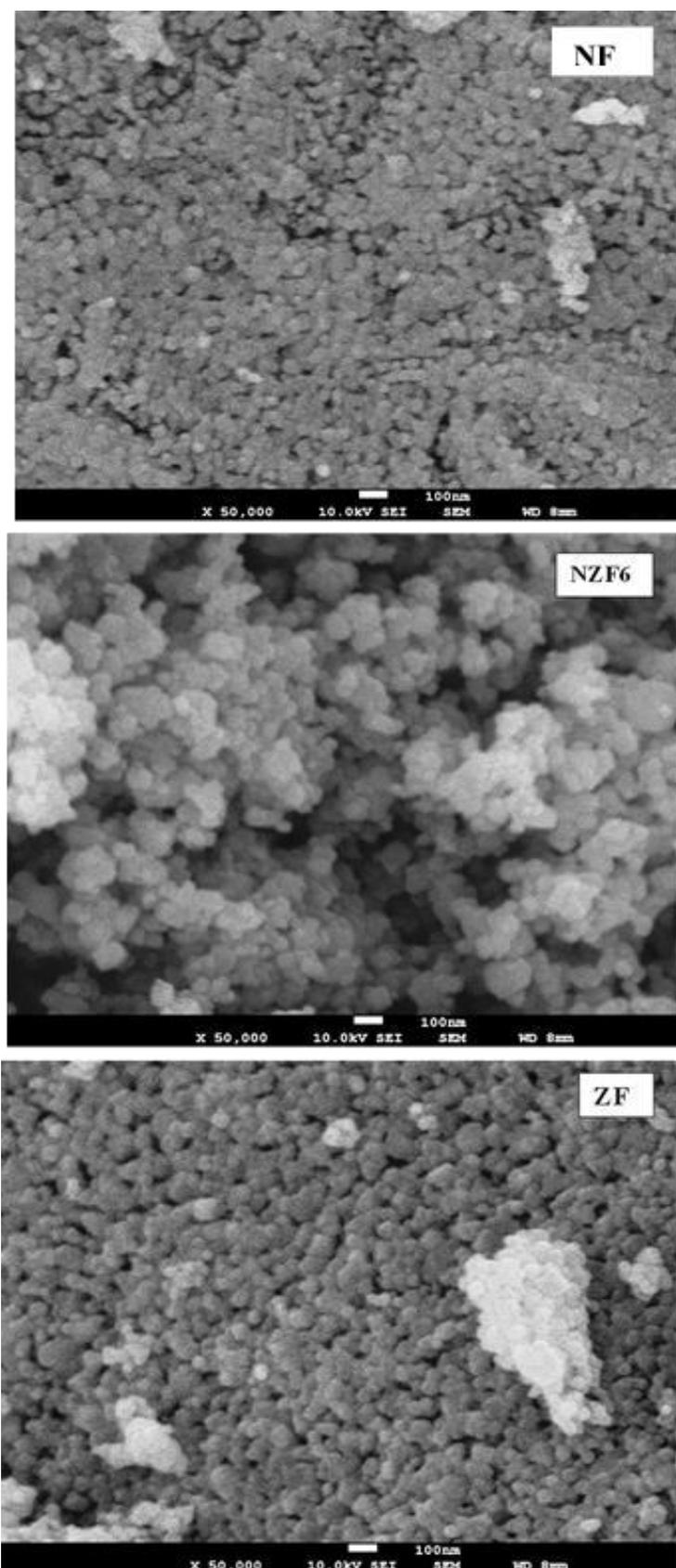


**Figure III. 3 :** Variation du paramètre de maille  $a$  en fonction de la composition

Il est évident que la valeur du paramètre de maille augmente avec le taux de substitution, ceci paraît logique parce que le rayon ionique de  $Zn^{+2}$  est plus grand que celui de  $Ni^{+2}$ . D'une façon générale, les valeurs sont comprises entre 8,2 et 8,3 Å et sont en accord avec celles de la littérature [3,4]. À signaler qu'une mutation est observée à la composition NZF4 et elle est la même observée dans la taille moyenne des cristallites du tableau III.1.

### III.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Quelques micrographes de MEB des composées  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  sont présentés sur la **figure III.4**. Les micrographies montrent clairement que les grains des composés sont de petites tailles et de formes presque sphériques autour de 50 nm pour les poudres des matériaux non dopés NF et ZF, alors que la poudre de NZF6 montre des grains de tailles plus grandes. La surface des matériaux paraît moins poreuse.

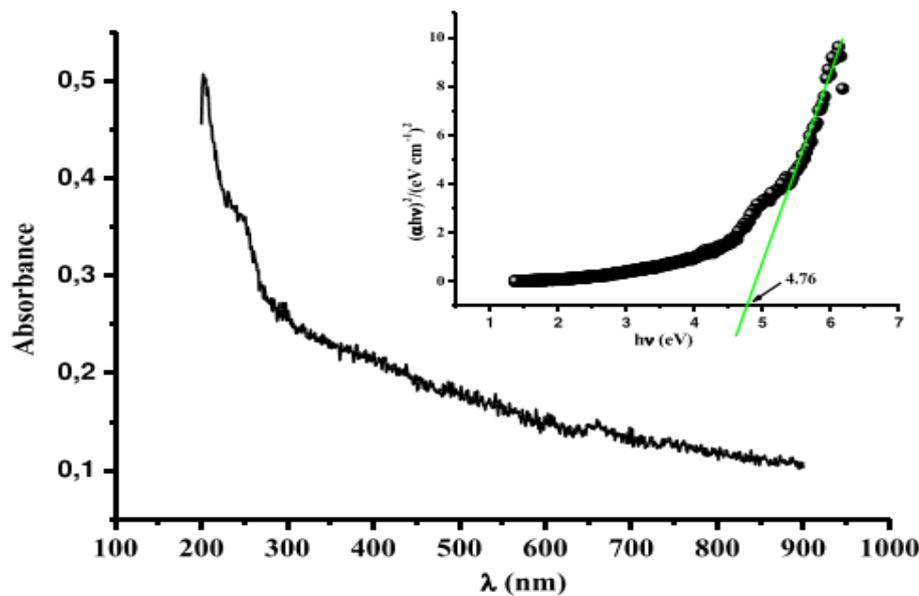


**Figure III.4 :** Images de MEB pour les matériaux NF, NZF6 et ZF calcinés à 700 C°

### III. 3. L'analyse par la spectroscopie UV-visible

#### III.3.1. Détermination du gap optique

La mesure de la bande interdite (gap d'énergie) pour les semi-conducteurs est très importante. Généralement, le gap d'énergie c'est une caractéristique qui permet de savoir si le matériau pouvait photo-catalyser une réaction sous l'impact de la lumière. Notre objectif ici est de prendre une idée globale sur la nature des liaisons entre les anions et les cations dans les matériaux spinelle. Parce que, comme il est mentionné dans la partie théorique, les liaisons ioniques confèrent au matériau un caractère isolant alors que les liaisons covalentes confèrent au matériau un caractère semi-conducteur (ou conducteur). A cet effet, nous avons mesuré les gaps d'énergie des matériaux spinelle élaborés dans le cadre de ce travail. Un exemple typique des courbes de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde et la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  selon l'équation de Tauc sont représentés sur la figure III.5.



**Figure III. 5 :** Un exemple typique de la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour le matériau NZF8 et la valeur du gap d'énergie NZF

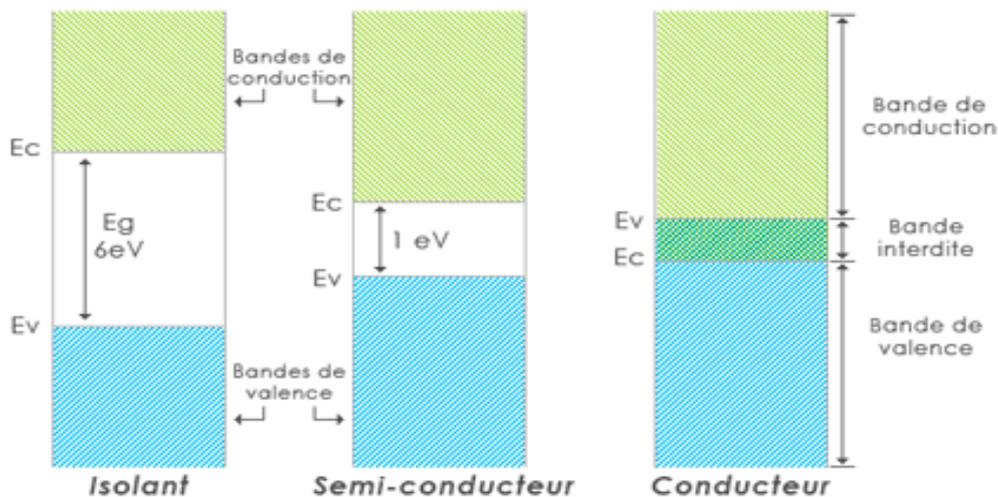
Sur la **Figure III .5** l'intercepte de la courbe  $(\alpha h\nu)$  avec l'axe des abscisses donne nous la valeur de l'énergie du gap  $E_g$ .

Les résultats de la série des matériaux sont regroupés dans le **tableau III.3**. On remarque que les matériaux NZF2 et ZF possèdent les plus faibles valeurs du gap ; ils sont des matériaux covalents alors que les autres matériaux NF, NZF4, NZF6 et NZF8 sont des matériaux ioniques.

**Tableau III.3:** Valeurs de gap d'énergie des matériaux

Matériaux	NF	NZF2	NZF4	NZF6	NZF8	ZF
L'énergie de gap (eV)	4,92	3,82	5,2	5,1	4,76	3,73

Comme nous l'avons mentionné dans la partie théorique, les oxydes élaborés peuvent être classés en trois catégories, la première se sont des isolants, caractérisé par la prédominance de la liaison ionique, c'est-à-dire la densité électronique dans le composé est fortement attiré vers les atomes les plus électronégatifs comme l'oxygène dans les matériaux oxydes. La seconde se sont de semi-conducteurs caractérisés par des liaisons partiellement ioniques et partiellement covalentes. La troisième catégorie est caractérisée par des liaisons purement covalentes. Selon les valeurs du gap du tableau III. 3, on peut dire que tous les matériaux appartiennent au domaine des semi-conducteurs, sauf que les matériaux NF, NZF4, NZF6 et NZF8 sont des isolants à bande large.



**Figure III. 6 :** Structure en bande dans un isolant un semi-conducteur et conducteur dans un matériau solide [5]

#### III.4. Tests catalytiques des matériaux NZF

Pour avoir une idée sur le comportement catalytique des matériaux spinelle, la réaction de Biginelli est choisie dans ce travail. Le schéma III. 1 est une représentation de la réaction de Biginelli. Selon la forme du substituant aryle (Ar), il est possible de réaliser plusieurs réactions et avoir, par conséquent, plusieurs produits. L'aryle utilisé dans ce travail est le benzène, m-nitrobenzène et para-nitrobenzène.

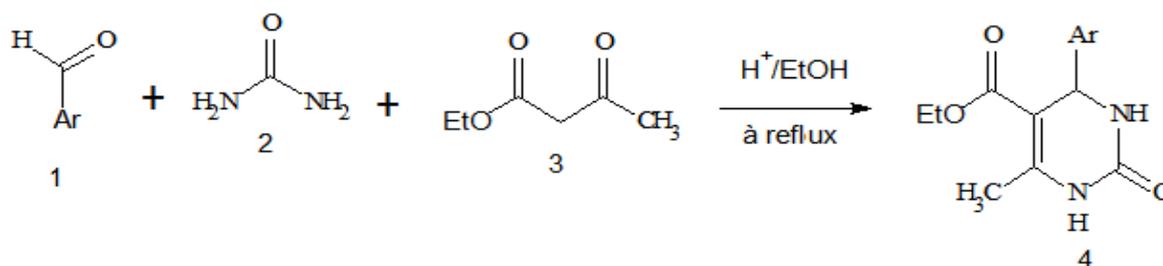


Figure III.7 : Schéma de la réaction de Biginelli

### III. 4. 1 Optimisation des conditions de la réaction catalytique

Comme les paramètres à changer sont beaucoup, il est un peu difficile de faire une sélection approprié pour déterminer les meilleures conditions de la réaction. Nous avons suivi une simple logique pour déterminer, en premier lieu, le meilleur catalyseur puis les autres paramètres. Dans ce cas, nous avons utilisé comme réactifs le benzaldéhyde, l'urée, l'acéto-acétate, l'acétonitrile comme solvant et 20 % en masse du catalyseur par rapport à la masse de benzaldéhyde. Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure III. 8**.

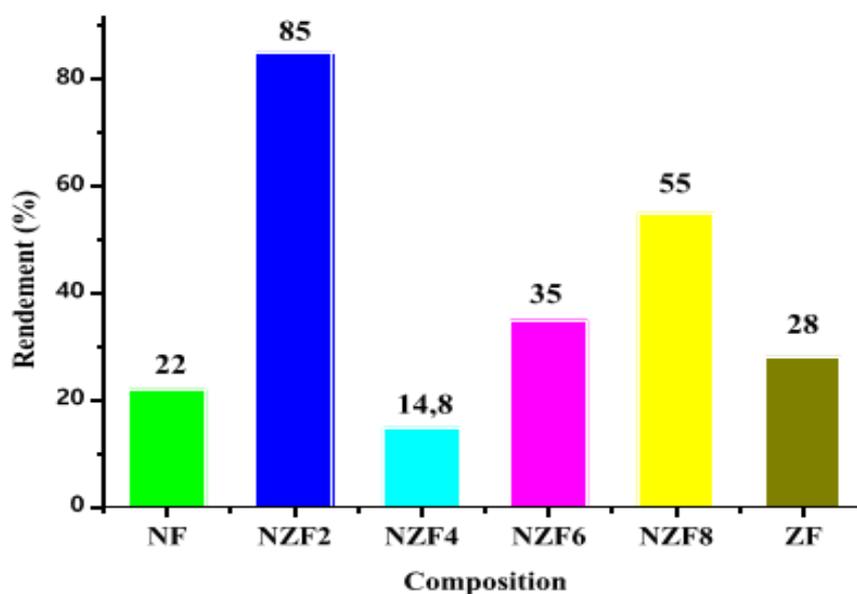
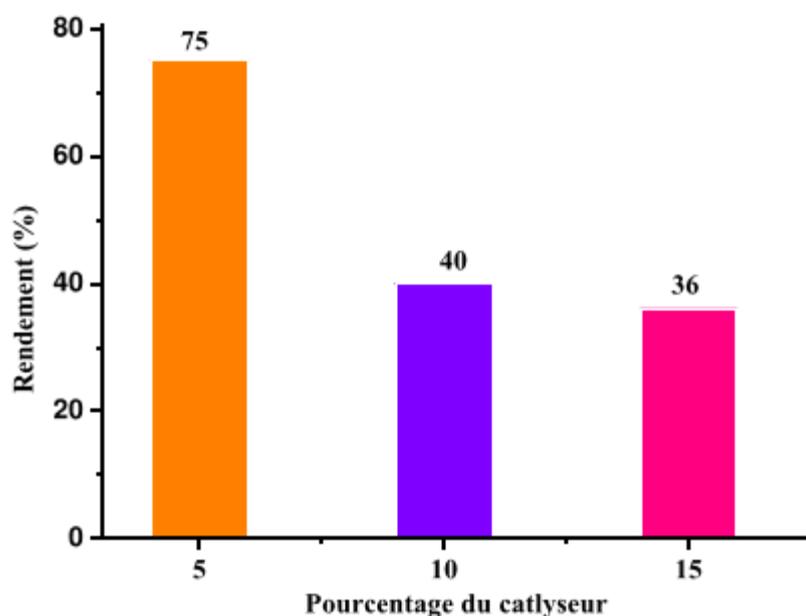


Figure III. 8 : variation du rendement de la réaction en fonction de la composition.

D'après la figure III.8, nous constatons que le catalyseur NZF2 ( $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) a donné le plus grand rendement de réaction. Nous avons par la suite réalisé une série des réactions de Biginelli en modifiant la masse du catalyseur NZF2 ; 15%, 10% et 5%. Les résultats ainsi obtenus sont représentés sur la figure III.9



**Figure III.9 :** Variation de rendement de la réaction en fonction de la quantité de catalyseurs

#### Choix du solvant et réactifs

Pour sélectionner le meilleur solvant, une série des réactions a été réalisée sur les solvants suivants : Ethanol, l'acétone, THF, dichlorométhane et le méthanol. La durée de la réaction à chaque fois est de 12 heures. Les résultats obtenus ont montré que l'éthanol est le bon solvant. Concernant les réactifs, le 4-nitrobenzaldehyde et 3-nitrobenzaldehyde ont été utilisés pour sélectionner le meilleur réactif substitué.

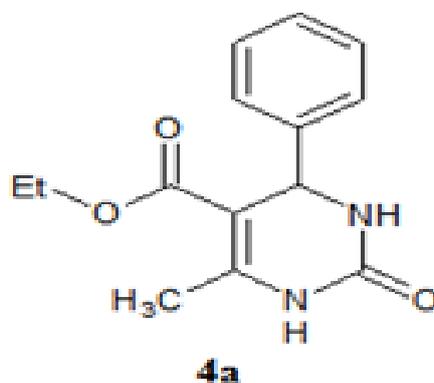
A la fin de cette étude, il est intéressant de signaler que les meilleures conditions pour un bon rendement de 85 % sont : 20 % du catalyseur, acétonitrile comme solvant et le benzaldéhyde comme réactif. Le rendement obtenu est proche à celui trouvé dans la littérature qui est 90 % avec un spinelle d'aluminate de zinc dopé en nickel [5].

**Tableau III.4 :** Choix du solvant

Solvant	Rd%	Temps	Aspect
<b>Ethanol</b>	40%	T= 12h	Poudre blanche
Acetone	Pas de réaction		
THF			
Dichloromethane			
Methanol			

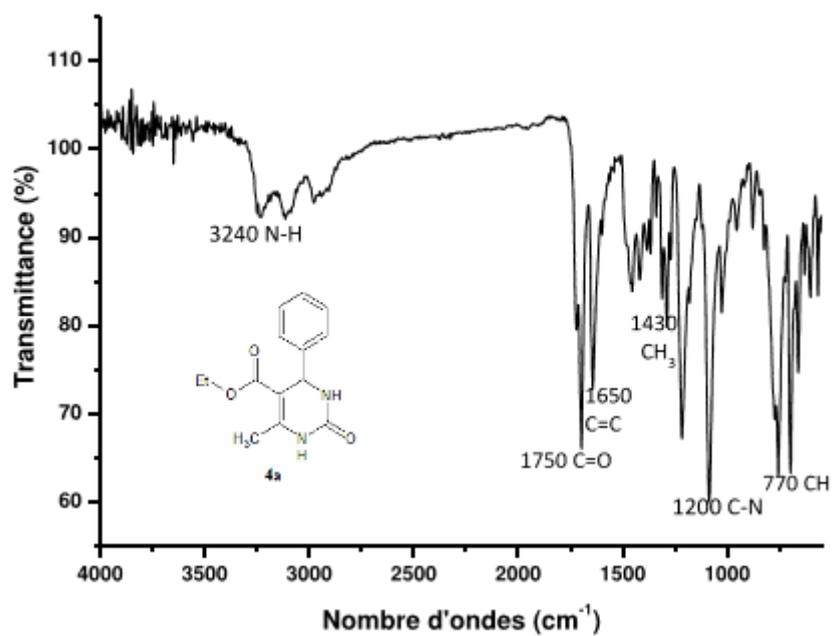
### III.4.2. identification du produit préparé DHP

#### 5-(Ethoxycarbonyl)-6-méthyl-4-phényl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one 4a



**Tableau II.5** : quelques caractéristiques du produit 4a.

Structure	Aspect	Rdt (%)	T <sub>f</sub>
<p style="text-align: center;"><b>4a</b></p>	Poudre blanche Brion	85%	202.8 C°



**Figure III.10** : spectre d'IR du produit 4a

**IR (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>)** : 3240 (NH), 3120 (NH), 1750 (C=O ester), 1670 (C=O, urée),  
1650 (C=C), 1460, 1430 (dCH<sub>3</sub>) 1200(C-N), 770 (CH<sub>arom</sub>, Oop)

## Références

- [1] Shannon, Robert D. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides." *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography* 32.5 (1976): 751-767.
- [2] Sekhar, M. Chandra, et al. "Influence of Sm doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO nano powders." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 30 (2017): 1937-1941.
- [3] Sen, Sapan Kumar, et al. "Gamma irradiated nanostructured NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: effect of  $\gamma$ -photon on morphological, structural, optical, and magnetic properties." *AIP Advances* 11.7 (2021): 075308.
- [4] Kharat, Prashant B., et al. "Exploration of thermoacoustics behavior of water based nickel ferrite nanofluids by ultrasonic velocity method." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30 (2019): 6564-6574.
- [5] Akika, Fatima-Zohra, et al. "Synthesis and characterization of Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels as a new heterogeneous catalyst of biginelli's reaction." *Bulletin of the Korean Chemical Society* 34.5 (2013): 1445-1453

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons élaboré une série des matériaux de type spinelle ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) à 700 °C ; et nous les avons caractérisés par DRX, MEB, UV visible, puis nous avons essayé d'utiliser ces matériaux comme catalyseurs dans une réaction catalytique, qui est la réaction de Biginelli. L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis :

- ✓ D'identifier les phases en présence des échantillons et calculer quelques paramètres comme la taille moyenne des cristallites et le paramètre de maille **a**.
- ✓ De visualiser la morphologie des surfaces des oxydes par microscopie électronique à balayage (MEB), les micrographies de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ont révélé un effet du dopant sur la morphologie et la taille des grains. Les oxydes non dopés (NF et ZF) possèdent la plus petite taille de grains, alors que ceux dopés en zinc montrent des grains des tailles un peu plus grandes.
- ✓ De vérifier le caractère semi-conducteur par spectroscopie l'UV-vis. Il s'est avéré qu'il n'y a pas de proportionnalité entre le caractère semi-conducteur et la quantité du zinc introduite.
- ✓ Les tests catalytiques ont montré que le meilleur rendement (85 %) est obtenu avec le matériau dopé en faible quantité du zinc, et le point de fusion et le spectre d'infra-rouge montrent que le produit organique synthétisé (DHPM) est dans un état pur.

En perspective, nous envisageons d'augmenter la gamme du zinc introduite dans le matériau parent  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  et utiliser d'autres techniques de caractérisation comme par exemple l'analyse thermique, la BET et la spectroscopie de photoélectron (XPS).

## Résumé :

Dans ce travail nous avons préparé des oxydes spinelles  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) par la méthode de co-précipitation, ces échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et UV-visible. La DRX à montre que les spinelles cristallisent dans la structure cubique et la taille moyenne des cristallites varie entre 27 et 37 nm. Les micrographes de MEB indiquent que les particules ont une forme sphérique. Les matériaux dopés NZF montrent une taille des grains plus grande par rapport aux autres matériaux non dopés. La caractérisation par UV-vis a révélé un caractère semi-conducteur pour tous les oxydes élaborés. Les tests catalytiques ont été effectués sur la préparation des composés de 3,4-dihydropyrimidines (DHPMs) et ont montré que le matériau de faible teneur en zinc, NZF2, a donné le meilleur rendement.

**Mots clefs :** spinelle,  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , co-précipitation, DRX, MEB, réaction de Biginelli.

## Abstract:

In this work, we prepared spinel oxide powders  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) by the co-precipitation method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and UV-visible. The XRD showed that the spinels crystallize in the cubic structure and the average size of the crystallites varies between 27 and 37 nm. SEM micrographs indicate that the particles have a spherical shape and the NZF doped materials show larger grain size compared to other undoped materials. The characterization UV-vis revealed a semiconducting character for the all prepared oxides. Catalytic tests were performed on the preparation of 3,4-dihydropyrimidine compounds (DHPMs) and showed that the low zinc content material, NZF2, gave the best yield.

**Key words:** spinel,  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , co-precipitation, XRD, SEM, Biginelli reaction.

## ملخص

في هذا العمل قمنا بإعداد مساحيق أكسيد الإسبنيل  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) بطريقة الترسيب المتساعد. تم تحديد بعض خصائص هذه المواد بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) والمسح المجهر الإلكتروني (SEM) والأشعة فوق البنفسجية المرئية. أظهر XRD أن الإسبنيل يتبلور في الهيكل المكعب وأن متوسط حجم البلورات يتراوح بين 27 و37 نانومتر. تشير الصور المجهرية SEM إلى أن الجسيمات لها شكل كروي. تظهر المواد المطعمة NZF حجم حبيبات أكبر مقارنة بالمواد غير المطعمة الأخرى. كشف التوصيف بواسطة UV-vis عن خاصية شبه موصلة لجميع الأكاسيد المحضرة. أجريت الاختبارات التحفيزية على تحضير 3،4-ثنائي هيدروبيريميد (DHPMs) وأظهرت أن المحفز ذو كمية منخفضة من الزنك، NZF2، أعطت مردودا أكبر.

**الكلمات المفتاحية:** الإسبنيل،  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ، الترسيب المتساعد، XRD، SEM، تفاعل Biginelli.