



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DE JIJEL**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE**  
**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**THESE**

**PRESENTEE PAR POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTEUR EN SCIENCES**  
**OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX**

**THEME**

**SYNTHESE, CARACTERISATION ET PROPRIETES**  
**CATALYTIQUES DES OXYDES SPINELLES  $Zn_{(1-x)}M_xAl_2O_4$**   
**(M = Ni et Cu)**

**Par**

**AKIKA-HALLALA FATMA ZOHRA**

***Le 10 Mars 2014*** devant la commission d'examen :

Brihi Noureddine	Pr.	Président	Université de Jijel
Khelili Smail	Pr.	Directeur de thèse	Université de Jijel
Benabbas Abderrahim	Pr.	Examineur	Université de Bouira
Ferhati Azeddine	Pr.	Examineur	Université de Batna

## Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de chimie de l'Université de JIJEL, dont je remercie fortement tous son personnel et plus particulièrement son chef du département.

Je remercie, mon directeur de thèse le professeur Khelili Smail, pour m'avoir fait confiance tout au long de ma thèse. Grâce aux discussions fructueuses, aux remarques pertinentes et grâce à la liberté qu'il m'a laissée au cours de ces années de recherche, j'ai pu orienter mon sujet de thèse vers des thématiques me tenant à coeur.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Brihi Noureddine, professeur à l'Université de Jijel pour avoir accepté de présider ce jury.

Je suis honorée de la participation des professeurs : Abderrahim Benabbas, de l'Université de Bouira, et Ferhati Azeddine de l'université de Batna à mon Jury de thèse et les en remercie vivement.

Farida, je tiens à souligner ici tes qualités de chercheur que j'ai vraiment appréciées et je te remercie pour les étincelles que tu m'as données au cours de nos nombreuses discussions et surtout pour ton aide précieuse.

Au cours de ma thèse, beaucoup de chercheurs m'ont ouvert leurs portes pour me faire découvrir leur savoir-faire et les problématiques qui sont les leur.

Ma plus vive reconnaissance va à Madame Sanhadji Anissa, du Laboratoire des génies des procédés et Catalyse de l'université de Béjaia, pour la réalisation des mesures des surfaces spécifiques.

Je suis reconnaissante aussi au professeur Benabbas Abderahim, de l'Université de Jijel pour l'enregistrement des spectres de rayons X.

Mes plus vifs remerciements vont à Tahir Habila pour la réalisation des tests catalytiques en chimie pharmaceutique.

Je remercie très chaleureusement le Professeur Sefik Suzer, du département de Chimie de l'université de Bilkent d'Ankara (Turkey), qui m'a accueillie avec enthousiasme au sein de son équipe.

Je voudrais tout particulièrement remercier Hikmet Sezen du département de Chimie de l'université de Bilkent d'Ankara (Turkey) et Ivalina Avramova de l'Institute of General and Inorganic Chemistry Bulgarian Academy of Sciences, pour l'enregistrement des spectres XPS. Ainsi qu'Eda pour la réalisation des images SEM.

J'aimerais remercier tous ceux, qui, par leur bonne humeur, font vivre l'esprit de la recherche scientifique.

En fin, je ne trouve pas les mots pour remercier Ryad, mon mari et mon compagnon de route. Sans lui, je n'aurais pu louvoyer dans les méandres de ma thèse, qui comme toutes les thèses n'est pas un long fleuve tranquille. Sans oublier la petite NADA, qui a comblé notre vie.

*"La théorie, c'est quand on sait tout  
et que rien ne fonctionne.*

*La pratique, c'est quand tout fonctionne  
et que personne ne sait pourquoi ."*

**A. Einstein (Prix Nobel 1921)**

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Structures spinelles et propriétés</b>	
1- Introduction.....	4
2- Oxydes de structure spinelle.....	4
2-1- Structure cristalline.....	4
2-2- Spinelles directs et inverses.....	7
2-3- Spinelles mixtes.....	11
3- Propriétés optiques.....	12
3-1- Absorption par dopage.....	12
3-2- Règles de sélection.....	13
4- Propriété électronique et diagramme de bandes.....	14
5- Propriétés catalytiques.....	15
5-1- Catalyse hétérogène.....	15
5-2- Catalyseur.....	15
6- Etude de la réaction de Biginelli.....	16
6-1- Réaction de Biginelli.....	16
6-2- Propriétés des produits de Biginelli.....	18
6-3- Réaction de condensation de Biginelli.....	20
6-3-1- Définition de réaction de condensation de Biginelli.....	20
6-3-2- Historiques sur les catalyseurs utilisés pour la réaction de Biginelli.....	20
6-3-3- Catalyse par les acides protoniques.....	20
6-3-4- Utilisation d'autres catalyseurs.....	21
6-3-5- Catalyse par les acides de Lewis.....	22
6-3-6- Synthèse avec les radiations micro-ondes.....	23
6-3-7- Mécanisme de la réaction.....	23
7- Conclusion.....	24
Bibliographie.....	26
<b>Chapitre II : matériaux et techniques expérimentales</b>	
1- Introduction.....	36
2- Méthodes d'élaboration des oxydes.....	36
2-1- Synthèse par voie solide.....	37
2-2- Synthèse par voie humide.....	37

2-2-1- Synthèse par co-précipitation.....	37
3- Techniques de caractérisation.....	38
3-1- Diffraction de rayons X (DRX) .....	38
3-2- Absorption infrarouge (FTIR).....	39
3-3- Spectroscopie UV-visible.....	40
4- Imagerie et microstructure.....	41
4-1- Microscope électronique (MEB) – (EDAX) .....	41
4-2- Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) .....	42
5- Mesure de surfaces spécifiques.....	45
5-1- Méthode BET.....	45
5-2- Isotherme d'absorption-désorption.....	47
5-3- Caractère acido-basiques des catalyseurs.....	49
6- Tests catalytiques et caractérisation des produits.....	50
6-1- Spectroscopie RMN.....	50
6-2- Température de fusion.....	50
6-3- Chromatographie sur couches minces.....	50
Bibliographie.....	51

### **Chapitre III : synthèse et caractérisation des solutions solides $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$**

1- Introduction.....	53
2- Synthèse des catalyseurs.....	53
3- Spectres diffraction des RX des oxydes synthétisés par co-précipitation.....	54
3-1- Evolution du spectre DRX de la phase $x=0.1$ .....	55
3-2- Spectres diffraction des RX du système $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ .....	56
3-3- Evolution des paramètres de maille du système $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ .....	57
4- Etude morphologique.....	59
5- Caractérisation par spectroscopie.....	61
5-1- Spectroscopie infrarouge.....	61
5-2- Spectroscopie UV-visible.....	64
6- Etude de la texture des oxydes $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ .....	66
6-1- Mesure de surfaces spécifiques.....	66
6-2- Isotherme d'absorption-désorption.....	67
7- Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS).....	69
7-1- Analyse spectrale .....	72
7-2- Bande de valence.....	75

7-3- Nature des liaisons dans ces oxydes.....	76
8- Conclusion.....	78
Bibliographie.....	79

#### **Chapitre IV : synthèse et caractérisation des solutions solides $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$**

1- Introduction.....	82
2- Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X.....	83
2-1- Synthèse par co-précipitation.....	83
2-2- Spectres diffraction des RX.....	83
2-3- Evolution des paramètres de maille.....	84
2-4- Morphologie et taille des particules.....	86
3- Caractérisation par spectroscopie.....	89
3-1- Spectroscopie infrarouge.....	89
3-2- Spectroscopie UV-visible.....	91
4- Etude de la texture des oxydes $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$ .....	93
4-1- Mesure de la surface spécifique.....	94
4-2- Isotherme d'absorption-désorption.....	96
5- Spectroscopie photoélectronique par rayons X.....	97
5-1- Analyse spectrale.....	100
5-2- Bande de valence.....	103
5-3- Nature des liaisons dans ces oxydes.....	104
6- Conclusion.....	107
Bibliographie.....	108

#### **Chapitre V : tests catalytiques**

1- Introduction.....	110
2- Etude des propriétés catalytiques pour la famille des catalyseurs $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ avec $0 \leq x \leq 1$ .....	110
2-1- Protocole du test catalytique.....	111
2-2- Résultats et discussions.....	112
2-3- Optimisation de la quantité du catalyseur.....	114
2-4- Préparation d'une série de dihydropyrimidinones.....	115
2-5- Réutilisation du catalyseur.....	116
2-6- Analyse spectrale et interprétation des spectres RMN et infrarouge de la série des DHPMs.....	116

2-7- Conclusion.....	117
Bibliographie.....	119
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>120</b>
<b>Annexe.....</b>	<b>121</b>
<b>Résumés</b>	



## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b>	Positions des différents sites dans l'espace $Fd\bar{3}m$ (n° 277)	7
<b>Tableau I.2</b>	Energie de stabilisation en symétrie Oh et Td en fonction du nombre d'électrons d	9
<b>Tableau I.3</b>	Paramètres $\gamma$ de quelques spinelles	9
<b>Tableau I.4</b>	Rayon ionique (en Å) de quelques ions en fonction de la coordination	12
<b>Tableau II.1</b>	Facteurs de sensibilité relatifs utilisés pour la quantification des éléments	45
<b>Tableau III.1</b>	Paramètres cristallins et volumes de mailles des oxyde $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ $0 \leq x \leq 1$	58
<b>Tableau III.2</b>	Taille moyenne des cristallites du système $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ pour $0 \leq x \leq 1$	61
<b>Tableau III.3</b>	Surfaces spécifiques et volume des pores obtenus par la méthode BET	66
<b>Tableau III.4</b>	Pourcentages atomiques et énergies de liaison des éléments à la surface des échantillons $x = 0.2$ et $x = 0.8$	72
<b>Tableau III.5</b>	Données XPS des échantillons $x = 0.2$ et $x = 0.8$	73
<b>Tableau III.6</b>	Pourcentage de déconvolution de la région O 1s de $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ pour $x=0.2$ et $x = 0.8$	77
<b>Tableau IV.1</b>	Paramètres cristallographiques et taille moyenne des cristallites du système $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$ pour $0 \leq x \leq 1$	85
<b>Tableau IV.2</b>	Surfaces spécifiques et taille de particules obtenues par la méthode BET	94
<b>Tableau IV.3</b>	Pourcentages atomiques et énergies de liaison des éléments à la surface des échantillons $x = 0.2$ et $x = 0.8$	98
<b>Tableau IV.4</b>	Valeurs des énergies de liaison des niveaux 3p (3/2, 1/2) du zinc et du cuivre des échantillons $x = 0.2$ et $x = 0.8$	100
<b>Tableau IV.5</b>	Données XPS des échantillons $x = 0.2$ et $x = 0.8$	101
<b>Tableau IV.6</b>	Pourcentages de deconvolution de la région O 1s de $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$ pour $x=0.2$ et $x = 0.8$	106
<b>Tableau V.1</b>	Résultats de la réaction de Biginelli catalysée par les oxydes spinels $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ avec $0 \leq x \leq 1$ en présence de l'urée	112
<b>Tableau V.2</b>	Résultats de la réaction de Biginelli catalysée par les oxydes spinels $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ avec $0 \leq x \leq 1$ en présence de la thiouré	112
<b>Tableau V.3</b>	Influence de la quantité du catalyseur sur le rendement et le temps de la réaction	114

<b>Tableau V.4</b>	Temps de réaction, propriétés physiques et rendement de la série des 3,4-dihydroprimidinones	115
<b>Tableau V.5</b>	Résultats de cinq cycles d'utilisation du catalyseur : temps de réaction et rendements	116

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b>	Maille élémentaire du réseau spinelle et sites interstitiels tétraédrique et octaédrique	5
<b>Figure I.2</b>	Représentation 3D de polyèdres de coordination tétraédrique et octaédrique	5
<b>Figure I.3</b>	(a) Partage d'un oxygène (en blanc) entre les différents polyèdres dans la structure spinelle $MgAl_2O_4$ , (b) l'environnement direct d'un site tétraédrique dans un spinelle	6
<b>Figure I.4</b>	Représentation de la maille de paramètre a selon la direction [001]	6
<b>Figure I.5</b>	Levée de la dégénérescence des orbitales d	8
<b>Figure I.6</b>	Structure électronique d'un solide	14
<b>Figure I.7</b>	Diagramme énergétique schématisant l'action d'un catalyseur	16
<b>Figure II.1</b>	diagramme ternaire du système ZnO-NiO- $Al_2O_3$	36
<b>Figure II.2</b>	Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg sur une famille de plans hkl	38
<b>Figure II.3</b>	Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier	40
<b>Figure II.4</b>	Schéma d'un Microscopie électronique à balayage équipé d'un analyseur à dispersion d'énergie "EDAX"	41
<b>Figure II.5A</b>	représentation schématique du principe de la spectroscopie photoélectronique	43
<b>Figure II.5B</b>	Spectre photoélectronique générale du cuivre pur	43
<b>Figure II.6</b>	Désexcitation par émission de photon X (à gauche) ou par processus Auger (à droite)	44
<b>Figure II.7</b>	Représentation des six types d'isothermes d'adsorption physique selon Brunauer ( $V_{ads}$ = Volume d'azote adsorbé $P/P_0$ = Pression relative)	47
<b>Figure II.8</b>	Classification selon DeBoer des cinq types d'hystérésis	48

<b>Figure III.1</b>	Diagramme de diffraction des RX de la phase $x = 0.1$ en fonction de la température de calcination	55
<b>Figure III.2</b>	Variation de la taille des cristallites en fonction de la température pour la phase $x = 0.1$	56
<b>Figure III.3</b>	Diagramme de diffraction des RX du système $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) obtenus à $800^\circ C$	57
<b>Figure III.4</b>	Evolution du paramètre de maille $a$ (Å) pour le système $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$	58
<b>Figure III.5</b>	Micrographies MEB des compositions $x = 0.2$ et $x = 0.8$ (a) Grains sous forme d'agglomérats (b) grains nanométriques	60
<b>Figure III.6</b>	Spectre EDAX pour l'échantillon $x = 0.2$	60
<b>Figure III.7</b>	Variation de la taille des cristallites en fonction du taux de nickel calculée par DRX	61
<b>Figure III.8</b>	Evolution des spectres infrarouge en fonction de la température pour la phase $x = 0.1$	62
<b>Figure III.9</b>	Spectre infrarouge de la composition $x = 0.1$ montrant les sites tétraédriques et octaédriques	63
<b>Figure III.10</b>	Spectre infrarouge du système $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ pour $0 \leq x \leq 1$ obtenus à $800^\circ C$	64
<b>Figure III.11</b>	Spectre d'absorption UV-Visible des compositions $x = 0, 0.2, 0.8$ et $1$	65
<b>Figure III.12</b>	Variation de la surface spécifique des composés $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ $0 \leq x \leq 1$ obtenus à $800^\circ C$	67
<b>Figure III.13</b>	Distribution des rayons des pores des compositions $x = 0.4, 0.6$ et $1$	68
<b>Figure III.14</b>	Isothermes d'adsorption-désorption des compositions $x = 0.4, 0.6$ et $1$	69
<b>Figure III.15</b>	Spectre XPS général des échantillons $x = 0.2$ et $x = 0.8$	70
<b>Figure III.16</b>	Elargissement des régions Zn2p et Ni2p pour les compositions $x = 0.2$ et $x = 0.8$	71
<b>Figure III.17</b>	Spectre XPS de déconvolution des régions A : C1s, B : Al 2p, C : O1s, D : spin-orbite et E : Zn 2p <sub>3/2</sub>	74
<b>Figure III.18</b>	Spectres de photoémission X de la bande de valence des compositions $x=0.2$ et $x=0.8$	75
<b>Figure III.19</b>	Spectre XPS de déconvolution de la région O1s	77
<b>Figure IV.1</b>	Diagramme de diffraction des RX du système $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$ pour $0 \leq x \leq 1$ obtenus à $800^\circ C$	84
<b>Figure IV.2</b>	Evolution du paramètre de maille $a$ (Å) pour le système $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$	86

<b>Figure IV.3</b>	Micrographies MEB des compositions $x = 0.2$ et $x = 0.8$ (a) Grains sous forme d'agglomérats et (b) grains nanométriques	87
<b>Figure IV.4</b>	variation de la taille des cristallites $d_{DRX}$ en fonction du taux de cuivre	88
<b>Figure IV.5</b>	Comparaison de la taille des cristallites $d_{DRX}$ $Zn_{(1-x)}M_xAl_2O_4$ en fonction du taux du métal	89
<b>Figure IV.6</b>	Evolution des spectres infrarouge pour le système $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$ $0 \leq x \leq 1$ obtenus à $800^\circ C$	90
<b>Figure IV.7</b>	Elargissement de la région $400-900\text{ cm}^{-1}$ pour la composition $x = 0.6$	91
<b>Figure IV.8</b>	Spectre d'absorption UV-visible des compositions $x = 0, 0.2, 0.8$ et $1$	92
<b>Figure IV.9</b>	Elargissement de la région $300-1100\text{ nm}$ pour $x = 0, 0.2, 0.8$ et $1$	93
<b>Figure IV.10</b>	Variation de la surface spécifique et de la taille des cristallites pour le système $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$ pour $0 \leq x \leq 1$	95
<b>Figure IV.11</b>	Variation de la surface spécifique et de la taille des particules pour le système $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$ pour $0 \leq x \leq 1$	95
<b>Figure IV.12</b>	Distribution des rayons des pores des compositions $x = 0.4, 0.6$ et $0.8$	96
<b>Figure IV.13</b>	Isothermes d'adsorption-désorption (Hystérésis) des compositions $x = 0.4$ et $x = 0.8$	97
<b>Figure IV.14</b>	Spectre XPS général des échantillons $x = 0.2$ et $x = 0.8$	98
<b>Figure IV.15A</b>	Elargissement de la région Zn2p et Cu2p des échantillons $x=0.2$ et $x = 0.8$	99
<b>Figure IV.15B</b>	Agrandissement de la région Zn2p et Cu2p des échantillons $x = 0.8$	100
<b>Figure IV.16</b>	Déconvolution des régions A O1s, B Al2p, C Zn2p pour les compositions $x=0.2$ et $x = 0.8$ et D Cu2p pour $x = 0.8$	102
<b>Figure IV.17</b>	Spectres de photoémission X de la bande de valence des compositions $x=0.2$ et $x = 0.8$	104
<b>Figure IV.18</b>	Déconvolution de la région O1s	105
<b>Figure V.1</b>	Montage à reflux utilisé pour la réaction de Biginelli	111
<b>Figure V.2</b>	Variation du % de la DHPM en fonction de la composition $x$ des catalyseurs $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ avec $0 \leq x \leq 1$	113

## Liste des schémas

<b>Schéma 1</b>	Réaction originale de Biginelli	17
<b>Schéma 2</b>	Addition électrophile et substitution nucléophile d'une DHPM	18
<b>Schéma 3</b>	Formes tautomères des DHPMs	18
<b>Schéma 4</b>	Nitration d'un DHPM	19
<b>Schéma 5</b>	Formation d'hétérocycles condensés à partir de DHPMs	19
<b>Schéma 6</b>	Mécanisme réactionnel proposé pour la réaction de Biginelli	24
<b>Schéma 7</b>	Processus réactionnel du test catalytique	111
<b>Schéma 8</b>	Processus réactionnel du test catalytique avec le catalyseur $Zn_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$	114

## *Introduction générale*

## Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux stables performants dans le domaine de la catalyse hétérogène est devenue un enjeu économique très important. En effet, la majorité des axes de recherche actuelle visent à rentabiliser les procédés de synthèse et à économiser le temps et surtout le coût, tout en préservant le catalyseur et son efficacité.

Les spinelles représentent une famille très importante de ces matériaux. Ils sont connus par leurs diverses propriétés physiques et les applications technologiques potentielles telles que : le magnétisme, la ferroélectricité et la supraconductivité. Ces matériaux sont caractérisés aussi par une grande transmissibilité dans le spectre visible et par d'excellentes propriétés électriques en particulier sous forme de couches minces. Ils sont des semi-conducteurs avec un gap d'énergie assez important. Par conséquent, ils sont utilisés dans de nombreux dispositifs tels que les piles solaires, les panneaux plats d'affichage, les circuits invisibles de sécurité et bien d'autres.

Les spinelles trouvent aussi des applications dans le domaine de la catalyse ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  est présent dans les pots catalytiques, où il catalyse le processus de désulfuration et fait également partie de la composition du tonner des photocopieurs), en tant que pigments ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , bleu de cobalt), les aimants naturels ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et plus largement les ferrites de formule  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , M étant un métal divalent.

Les propriétés catalytiques des oxydes spinelles dépendent fondamentalement de la nature des ions et de leur valence. Néanmoins la méthode de synthèse, ainsi que sa cinétique représentent l'étape déterminante pour l'obtention d'oxydes avec des surfaces spécifiques élevées et une bonne homogénéité chimique.

Les aluminates de zinc et leur dérivés de type spinelle synthétisés par co-précipitation présentent une activité catalytique très intéressante en synthèse organique. Toutefois, peu de travaux sont menés pour corréler la structure des spinelles à leurs propriétés catalytiques, et notamment la composition de leur surface ainsi que sa nature et, à notre connaissance, aucune étude n'a porté sur l'utilisation des spinelles dans la catalyse des réactions organiques, notamment la réaction de Biginelli.

C'est dans ce cadre que vient s'inscrire notre travail. L'accent sera mis sur l'effet de la structure et la composition et la nature de la surface sur l'activité catalytique vis-à-vis de la réaction de Biginelli, ainsi qu'à l'évolution des propriétés structurales et catalytiques en fonction du taux d'insertion des cations dans le réseau spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (considéré comme matrice mère). Par ailleurs, une attention très particulière est portée à quelques propriétés spectroscopiques à savoir l'infrarouge et l'ultraviolet et la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS). Le travail de cette thèse est divisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre donne une description cristallographique de la structure spinelle, ainsi qu'une étude bibliographique sur les propriétés structurales des oxydes mixtes de type spinelle, ainsi qu'un aperçu général sur leurs propriétés physiques et catalytiques. Ce chapitre comporte également une partie sur les dihydropyrimidinones et la réaction de Biginelli, ainsi que sur les différents types de catalyseurs utilisés dans la catalyse de cette réaction.
- Le deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées pour synthétiser et caractériser nos échantillons : à savoir la diffraction par les rayons X (DRX), le microscope électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET, ainsi que la spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS). Et enfin, la résonance nucléaire magnétique (RMN), qui a permis de confirmer la structure des produits obtenus lors des tests catalytique, en l'occurrence les DHPMs.
- Le troisième chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation de la famille des oxydes spinelles de structure  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) synthétisés par co-précipitation. Un intérêt particulier est porté aux propriétés structurales, texturales et catalytiques, ainsi qu'à la composition de la surface de ces catalyseurs, qui est l'étape déterminant la nature de la surface (acide, basique ou mixte) pour montrer leur aptitudes à une activité catalytique.
- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude d'une autre famille de spinelle en incorporant cette fois ci le cuivre, en l'occurrence la famille d'oxydes  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). L'accent est mis sur leurs propriétés structurales et la caractérisation par la technique XPS.



- Le dernier chapitre est dédié aux tests catalytiques ; et par conséquent l'application des catalyseurs de la famille  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  à la réaction de Biginelli pour la préparation d'une série de dihydropyrimidinones connues sous l'acronyme DHPMs.
- Une conclusion générale regroupera, à la fin, les principaux résultats de ce travail et présentera des perspectives éventuelles pour de travaux futurs.

## *Chapitre I : Structures spinelles et propriétés*

## 1. Introduction

Le spinelle est un céramique dont l'intérêt industriel repose sur l'ensemble de ses propriétés physico-chimiques. L'une des familles les plus intéressante et qui est toujours d'actualité est celle des aluminates de métaux de transition (de zinc, de nickel, de cuivre etc...). La grande variété de leurs propriétés réside dans la méthode d'élaboration et le type de cations des métaux de transition utilisés, et en particulier à leur coordinence au sein de la structure cristalline.

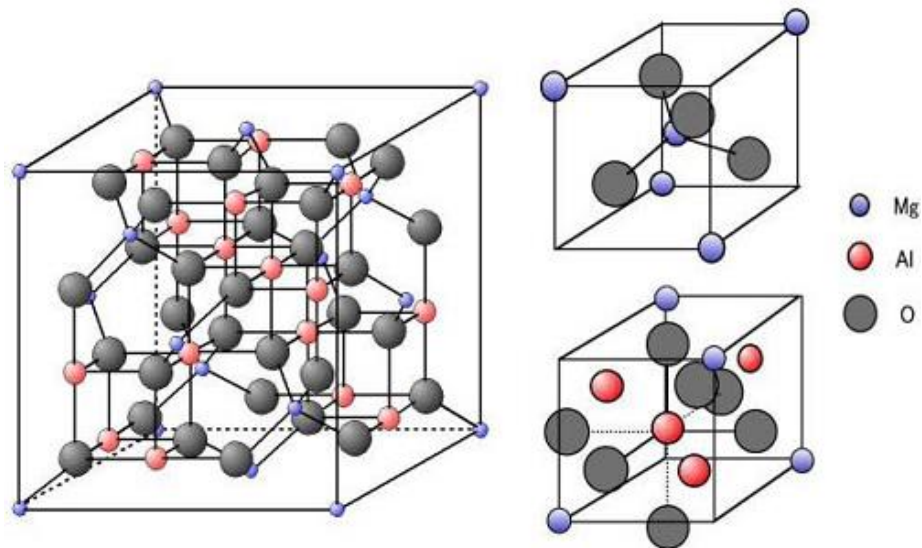
C'est pourquoi, nous décrirons dans la première partie de ce chapitre la structure spinelle, et nous préciserons la répartition des cations dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B). Nous évoquerons aussi la propriété d'inversion, qui est une caractéristique très importante des spinelles. Dans une deuxième partie, nous exposons quelques propriétés relatives aux structures spinelles, tels que les propriétés optiques et, en fin, nous introduirons les propriétés catalytiques, qui représentent un domaine très prometteur pour ce type de matériaux. Notre choix est porté sur la réaction de Biginelli, qui est d'une très grande importance pour la chimie pharmaceutique.

## 2. Oxydes de structure spinelles

### 2.1. Structure cristalline

Le spinelle est un terme générique désignant une structure cristalline d'oxydes mixtes de formule générale  $A^{2+}B_2^{3+}O_4$  (A et B représentant des cations métalliques) dont le modèle est l'aluminate de magnésium  $MgAl_2O_4$ .

Les ions oxygènes étant beaucoup plus gros que les ions métalliques, entrant dans la composition du spinelle, forment un réseau cubique à faces centrées (cfc), dans lequel les ions métalliques occupent les interstices octaédriques et tétraédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la lettre A et les sites octaédriques par la lettre B. La structure cubique du spinelle appartient au groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  (n° 277 dans les tables internationales [1]). La maille cristallographique F (maille multiple d'ordre 4) est définie par 32 anions  $O^{2-}$  comportant 32 sites octaédriques B dont 16 sont occupés (sites 16d) et 64 sites tétraédriques A dont 8 seulement sont occupés (sites 8a). La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type  $AB_2O_4$ . Une représentation de la maille élémentaire spinelle ainsi que les sites tétraédrique et octaédrique sont donnés en figure I.1.

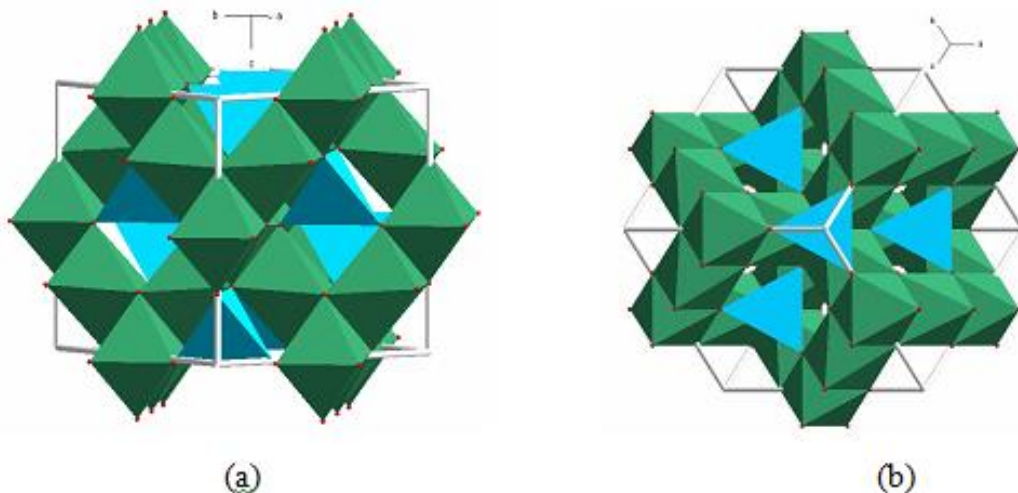


**Figure I.1** : maille élémentaire du réseau spinelle et sites interstitiels tétraédrique et octaédrique.

Une description simple de la structure consiste à diviser le cube primitif d'arête  $a$  en 8 petits cubes d'arête  $a/2$ . Chacun de ces huit cubes contient 4 atomes d'oxygène, qui décrivent un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ .

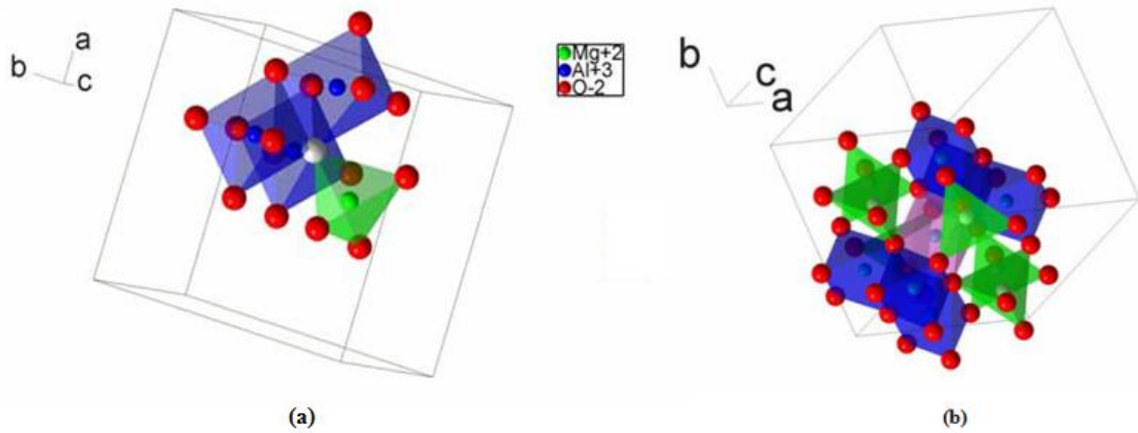
Les sites tétraédriques occupés se situent au centre d'un cube sur deux et sur la moitié des sommets de tous les cubes. Ainsi les sites tétraédriques occupés décrivent à leur tour deux sous-réseaux cubiques à faces centrées d'arête  $a$ , traduits l'un par rapport à l'autre de  $a\sqrt{3}/4$  le long de la direction  $[111]$  (la diagonale du cube). Les sites octaédriques occupés se situent dans un cube sur deux, et sont situés au quart de la diagonale du petit cube en partant de quatre de ses huit sommets. Ils forment ainsi un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ .

L'ensemble de la structure peut être ensuite décrite comme une succession de couches de polyèdres de coordination tétraédriques et octaédriques. La figure I.2 illustre le réseau en 3D de la structure spinelle.



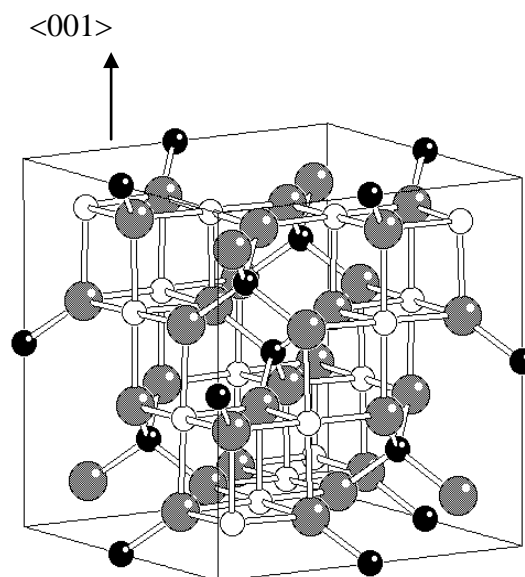
**Figure I.2** : Représentation 3D de polyèdres de coordination tétraédriques et octaédriques.

Chaque tétraèdre partage un atome d'oxygène avec trois octaèdres environnant. Ainsi chaque tétraèdre est entouré directement par 12 octaèdres (3 octaèdres à chacun des quatre sommets). La figure I.3 montre la coordination d'un atome d'oxygène et l'environnement direct d'un site tétraédrique.



**Figure I.3 :** (a) Partage d'un oxygène (en blanc) entre les différents polyèdres dans la structure spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (b) l'environnement direct d'un site tétraédrique dans un spinelle.

Les liaisons A-O sont dirigées dans les directions  $\langle 111 \rangle$ , tandis que les liaisons B-O sont dirigées dans les directions  $\langle 001 \rangle$ . Les plans ne contiennent que des sites A alternant avec des plans ne contenant que des sites B, et sont distants de  $a/8$ . Cette alternance est illustrée sur la figure I.4.



**Figure I.4 :** Représentation de la maille de paramètre a selon la direction [001].

La maille de spinelle est décrite dans les tables de cristallographie avec deux origines possibles : soit sur un site tétraédrique occupé (en  $\bar{4}3m$ ), soit sur un site octaédrique (en  $\bar{3}m$ ). Pour passer d'une origine à une autre, il suffit d'effectuer une translation de  $(1/8, 1/8, 1/8)$ . Les différents sites dans la maille cubique élémentaire sont donnés dans le tableau I.1.

**Tableau I.1** : Positions des différents sites dans l'espace  $Fd\bar{3}m$  (n° 277).

Sites cristallins	Equipoint (notation de Wyckoff)	Symétrie	Coordonnées des positions équivalentes (origine en $\bar{4}3m$ )	Coordonnées des positions équivalentes (origine en $\bar{3}m$ )
Site cationique tétraédrique (A)	8a	$\bar{4}3m$	0, 0, 0 ; 1/4, 1/4, 1/4	1/8, 1/8, 1/8 ; 7/8, 7/8, 7/8
Lacune tétraédrique	8b	$\bar{4}3m$	1/2, 1/2, 1/2 ; 3/4, 3/4, 3/4	3/8, 3/8, 3/8 ; 5/8, 5/8, 5/8
Site cationique octaédrique (A)	16d	$\bar{3}m$	5/8, 5/8, 5/8 ; 5/8, 7/8, 7/8 ; 7/8, 5/8, 7/8 ; 7/8, 7/8, 5/8	1/2, 1/2, 1/2 ; 1/2, 1/4, 1/4 ; 1/4, 1/2, 1/4 ; 1/4, 1/4, 1/2
Lacune octaédrique	16c	$\bar{3}m$	1/8, 1/8, 1/8 ; 1/8, 3/8, 3/8 ; 3/8, 1/8, 3/8 ; 3/8, 3/8, 1/8	0, 0, 0 ; 0, 1/4, 1/4 ; 1/4, 0, 1/4 ; 1/4, 1/4, 0
Site anionique	32e	$\bar{3}m$	$u, u, u ; \bar{u}, \bar{u}, \bar{u} ;$ $\bar{u}, u, u ; u, \bar{u}, \bar{u} ;$ ( 1/4-u), (1/4-u), (1/4-u) ; (1/4+u), (1/4+u), (1/4+u) ; (1/4+u), (1/4-u), (1/4+u) ; (1/4-u), (1/4+u), (1/4+u) ;	$u, u, u ; \bar{u}, \bar{u}, \bar{u} ;$ $u, (1/4-u), (1/4-u) ;$ (1/4-u), u, (1/4-u) ; (1/4-u), (1/4-u), u ; $\bar{u}, (3/4+u), (3/4+u) ;$ (3/4+u), $\bar{u}, (3/4+u) ;$ (3/4+u), (3/4+u), $\bar{u}$

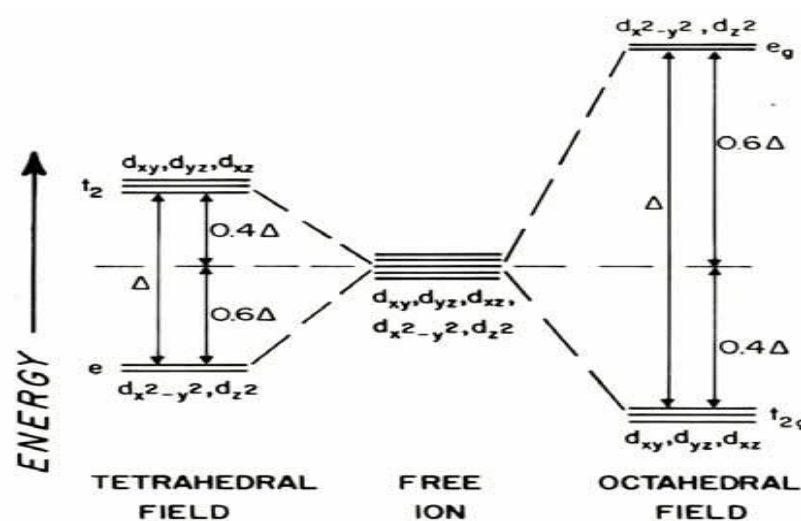
## 2.2. Spinelles directs et inverses

Les structures spinelles dont les sites tétraédriques sont occupés par un seul type de cations A, et dont les sites octaédriques ne sont occupés que par les cations B est dite spinelle normale. Néanmoins, pour de nombreux composés cristallisant dans ce type de structure, les cations peuvent

se distribuer sur les deux sites cristallographiques disponibles [2,3]. Le réseau présente alors un taux ou paramètre d'inversion  $\gamma$ , qui correspond à la fraction des cations divalents occupant les sites octaédriques. Si A représente les cations divalents, B les cations trivalents, et si les sites tétraédriques sont symbolisés par T et les sites octaédriques par O, un composé de type spinelle peut donc s'écrire de manière générale  $(A_{1-\gamma}B_\gamma)_T(A_\gamma B_{2-\gamma})_O O_4$ . Pour  $\gamma = 0$ , la structure spinelle est dite normale ou directe ; pour  $0 < \gamma < 1$ , le réseau est partiellement inverse et le spinelle est dit mixte et un paramètre d'inversion de  $2/3$  correspond à une distribution statistiquement aléatoire des cations sur les deux sites cristallographiques. En fin, pour  $\gamma = 1$ , la structure est totalement inverse.

L'inversion est essentiellement influencée par le rayon des ions entrant dans la composition, par leur configuration électronique [4], comme  $Zn^{2+}$  ou  $Cd^{2+}$  car leurs électrons 4s, 4p et 5s, 5p respectivement, peuvent former des liaisons covalentes avec les électrons 2p de l'oxygène constituant ainsi une hybridation de type  $sp^3$ . Pour expliquer la répartition des cations sur les sites T et O, seules les conditions électrostatiques doivent être prises en compte en particulier, dans le cas des éléments de transition, la stabilisation par le champ cristallin joue également un rôle primordial.

En effet, les orbitales d ne ressentent pas les ligands de la même façon, sous l'action du champ cristallin, ces orbitales éclatent en deux sous groupe  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ) et  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ) séparés par une énergie  $\Delta_0 = 10Dq$ , (figure I.5) et suivant le nombre d'électrons d, les cations de transition seront plus ou moins stabilisés sur les sites O et T. Le tableau I.2 résume l'énergie de stabilisation en symétrie Oh et Td en fonction du nombre d'électrons d et fait une comparaison entre ces énergies (rapport O/T) pour prévoir le site d'accueil [5].



**Figure I.5 :** Levée de la dégénérescence des orbitales d.

**Tableau I.2** : Energie de stabilisation en symétrie Oh et Td en fonction du nombre d'électrons d.

Nombre d'e d	Site O	Site T	O/T	Cation	Site préférentiel
1	-4	-2.64	-1.36	T <sup>3+</sup>	B
2	-8	-5.28	-2.72	V <sup>3+</sup>	B
3	-12	-3.52	-8.48	Cr <sup>3+</sup>	B
4	-6	-1.76	-4.24	Mn <sup>3+</sup>	B
5	0	0	0	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	A/B
6	-4	-2.64	-1.36	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>	B
7	-8	-5.28	-2.72	Co <sup>2+</sup>	B
8	-12	-3.52	-8.8	Ni <sup>2+</sup>	B
9	-6	-1.6	-4.4	Cu <sup>2+</sup>	B
10	0	0	0	Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>	A/B(Zn : B)

Les effets du champ cristallin permettent aussi de rendre compte de l'occupation des sites cristallographiques (octaédriques ou tétraédriques) formant le réseau, en se basant sur une méthode de calcul des énergies de structures directe ou inverses [6]; ainsi en 1989 W. Grimes et all. ont pu prévoir la structure d'un très grand nombre d'oxydes spinelles. Le tableau 1.3 rapporte quelques exemples des valeurs de  $\gamma$  pour des spinelles avec différents métaux de transition obtenus par voie solide [7].

**Tableau I.3** : Paramètres  $\gamma$  de quelques spinelles

$\begin{matrix} M^{2+} \\ \downarrow \\ M^{3+} \end{matrix}$	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
Al <sup>3+</sup>	0	0.3	0	0	0.75	0.4	0
Cr <sup>3+</sup>	0	0	0	0	0	0	0
Fe <sup>3+</sup>	0.9	0.2	1	1	1	1	0
Mn <sup>3+</sup>	0	0	0.67	0	1	0	0
Co <sup>3+</sup>	-	-	-	0	-	-	-



L'inversion d'un spinelle peut être déterminée par diffraction des rayons X. En effet, les facteurs de structure de certaines réflexions du groupe  $Fd\bar{3}m$  sont sensibles à la distribution des cations entre les sites T et O du réseau. Dans un spectre de rayons X, c'est l'intensité de ces réflexions qui constitue le premier indicateur d'une inversion dans le réseau. Par la suite un traitement mathématique sera nécessaire pour estimer la valeur du taux d'inversion.

La répartition des cations dans les sites T et O est fortement dépendante de la température, c'est pourquoi les spinelles synthétisés à haute température et refroidis avec une cinétique supérieure à celle des minéraux présentent toujours un paramètre d'inversion non nul. O'Neill et Navrotsky [8] ont proposé un modèle thermodynamique pour décrire la variation de  $\gamma$  en fonction de la température. Ce modèle est basé sur la variation de l'enthalpie en fonction du taux d'inversion [9].

$$\Delta H = -RT \ln \left[ \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)(2-\gamma)} \right]$$

Avec  $R$ , la constante des gaz parfaits et  $T$ , la température absolue (en Kelvin).

Le taux d'inversion augmente avec la température de manière plus ou moins rapide en fonction du spinelle considéré, ce qui entraîne une évolution des autres paramètres caractérisant la structure spinelle, à savoir les longueurs de liaison et le paramètre cristallin. En effet, le paramètre cristallin des spinelles stœchiométriques augmente avec l'inversion [10], qui elle-même augmente avec la température. Le spinelle  $ZnAl_2O_4$ , tout comme  $MgAl_2O_4$  naturel cristallisent préférentiellement en configuration normale. D'après Paterson et al. [11], le paramètre cristallin d'un minéral  $MgAl_2O_4$  est de 8.090(1) Å [12], alors que la valeur retenue pour un spinelle synthétique est de 8.083 Å. De même, O'Neill et al. [9] ont trouvé une valeur de 8.084 Å pour un spinelle synthétique. Cependant, pour un spinelle naturel, le paramètre cristallin est de 8.086 Å [13]. Ce qui prouve que la méthode de synthèse a une forte influence sur les caractéristiques structurales des composés spinelles.

La structure spinelle peut également exister à l'état non stœchiométriques, ce qui permet par l'existence de défauts de stabiliser différents degrés d'oxydation [14] des cations par exemple, ou encore d'introduire une sur-stœchiométrie cationique dans le réseau [15]. Par exemple dans le domaine de l'électrochimie, en particulier dans la synthèse de nouveaux matériaux pour les batteries au lithium, les phases spinelles de type  $LiMn_2O_4$  sont très prometteuses, notamment par la possibilité d'existence de phases présentant une non- stœchiométrie en oxygène [16,17].

La non-stœchiométrie dans les spinelles  $MgAl_2O_4$  par exemple, entraîne une formation de lacunes et par suite la migration des cations  $Al^{3+}$  vers les sites tétraédriques, entraînant ainsi une

forte diminution du paramètre cristallin. D'après Lejus [18], il décroît en fonction de la composition, depuis  $a = 8.083 \text{ \AA}$  pour le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  stœchiométrique jusqu'à  $a = 7.94 \text{ \AA}$  pour la solution solide  $\text{Mg}_{0.17}\text{Al}_{2.55}\text{□}_{0.28}\text{O}_4$ . Navrotsky et al. [19] ont également étudié la non-stœchiométrie dans le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et la variation du paramètre cristallin en fonction de sa composition. Bosso et al. [20] ont, eux aussi, trouvé pour le même spinelle, que la proportion des cations  $\text{Al}^{3+}$  dans les sites tétraédriques de plus petit rayon ionique que  $\text{Mg}^{2+}$  augmente, et que la distance entre cations dans les sites tétraédriques et les anions diminue :  $(\text{Al}-\text{O})^{\text{IV}} = 1.773 \text{ \AA}$  et  $(\text{Mg}-\text{O})^{\text{VI}} = 1.963 \text{ \AA}$  [21]. Par conséquent, le paramètre cristallin du spinelle non-stœchiométrique diminue significativement par rapport à un spinelle stœchiométrique, respectivement  $a = 7.970$  et  $a=8.083 \text{ \AA}$ .

Concernant le spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , qui est au fait la base de référence des phases synthétisées dans la suite de notre travail, la non-stœchiométrie entraîne de la même façon une création de lacunes, un réarrangement des cations et une évolution du paramètre cristallin.

### 2.3. Spinelles mixtes quaternaires

Ce sont des phases solides homogènes de structure spinelle, issues de trois oxydes de métaux (généralement de métaux de transitions), par simple variation de la composition du ou des cations. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique ou thermique et surtout la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement de ces matériaux. Les oxydes quaternaires auxquels nous nous sommes intéressés le long de ce travail sont des aluminates de métaux de transition, ayant pour formule générale  $\text{MxM'yAl}_2\text{O}_4$ . Ils sont obtenus par simple substitution d'un certain pourcentage d'ion métallique par un autre approprié. En effet, la substitution d'un cation par un autre de manière isomorphe [22] dans un oxyde dépend essentiellement de deux facteurs, à savoir la taille et la charge des cations. Dans le cadre d'une substitution isomorphe, les cations doivent être de charge identique et avoir une différence de taille inférieure à 10-20%.

Tous les oxydes étudiés dans notre travail sont des spinelles quaternaires d'aluminate de zinc dopés par des ions cuivre ou nickel. Les valeurs des rayons ioniques (en  $\text{Å}$ ) des ions formant ces spinelles dans leur différents états de coordination et évalués par Shannon [23] sont reportés sur le tableau I.4.

**Tableau I.4** : Rayon ionique (en Å) de quelques ions en fonction de la coordination.

Ion	Coordinance IV	Coordinance VI
Zn <sup>2+</sup>	0.74	0.88
Cu <sup>2+</sup>	0.71	0.87
Ni <sup>2+</sup>	0.69	0.83
Al <sup>3+</sup>	0.39	0.535
O <sup>2-</sup>	1.38	1.40

### 3. Propriétés optiques

Les cations de métaux de transition (sous-couche d incomplète) forment généralement des oxydes stables et souvent colorés. C'est le cas des pierres précieuses et des pigments par exemple. Et ce sont principalement des transitions électroniques qui sont responsables des propriétés d'absorption de ces oxydes. Deux grandes catégories de transitions électroniques sont à considérer. Les transitions d-d, appelées encore transfert de charge intra-atomique, qui sont théoriquement interdites par les règles de Laporte pour l'ion libre mais deviennent permises dans certains cas sous l'effet du champ des ligands. Et les transitions inter-atomiques ou transfert de charge (BV-BC) donnent généralement des absorptions plus intenses que les précédentes. Elles résultent d'un transfert de charge entre orbitales de valence (dans le cas des oxydes les orbitales 2p<sup>6</sup> de l'oxygène) vers les orbitales de valences vides du cation (les orbitales 3d, 4s et 4p).

#### 3.1. Absorption par dopage

Dans certain cas, la valeur de la bande interdite ne permet aucun effet de coloration par transfert de charge (BV-BC), comme cela est le cas pour les semi-conducteurs à large gap optique. L'introduction d'impuretés dans la bande interdite peut suffire à produire des phénomènes d'absorption. Suivant la configuration électronique de l'impureté, elle peut agir comme accepteur ou donneur d'électrons, et les transitions de type BV → accepteur (h+, p) ou donneur (e, n) → BC peuvent avoir lieu par absorption de radiation du visible. Ces effets sont responsables de la couleur jaune du diamant présentant des impuretés telles que l'azote ou le bore [24].

Les phénomènes de transfert de charge d'intervalence entre deux cations de transition sont également un exemple de transition inter-atomique. Par exemple, la couleur bleu du saphir (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> corindon dopé par Fe<sup>2+</sup> et Ti<sup>4+</sup>) peut être attribuée à un transfert de type : Fe<sup>2+</sup> + Ti<sup>4+</sup> → Fe<sup>3+</sup> + Ti<sup>3+</sup>,

qui a lieu de façon continue dans la matrice de l'alumine, du fait de l'absorption de la radiation  $\lambda = 700 \text{ nm}$ , du spectre solaire [25].

### 3.2. Règle de sélection

Une transition entre un état initial (caractérisé par une fonction  $\psi_i$  et une énergie  $E_i$ ) et un état final ( $\psi_f$  et  $E_f$ ) est caractérisée par un moment dipolaire  $\mu_t$  ( $\mu_t = \langle \Psi_f | r | \Psi_i \rangle$ ), et ne peut être permise que si ce moment est non nul (ou que l'une de ses composantes, en l'occurrence  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  ou  $\mu_z$ , soit non nulle). Et les règles de sélection sont liées directement aux propriétés de symétrie et de spin des fonctions d'ondes ; elles stipulent que :

1) les transitions entre états de même parité sont interdites. En d'autres termes, les transitions d-d pures sont interdites mais des transitions telles que s-p, p-d ou d-f seraient permises. Cela signifie en termes de nombres quantiques, que toute transition pour les quelles  $\Delta l = \pm 1$  sont permises et elle est connue sous le nom de règle de Laporte.

2) les transitions entre fonctions d'ondes de spins différents sont interdites (interdiction de spin). Plus simplement une transition sera permise si  $\Delta s = 0$ , elle porte le nom de règle de sélection de spin ou encore règle de sélection de la multiplicité.

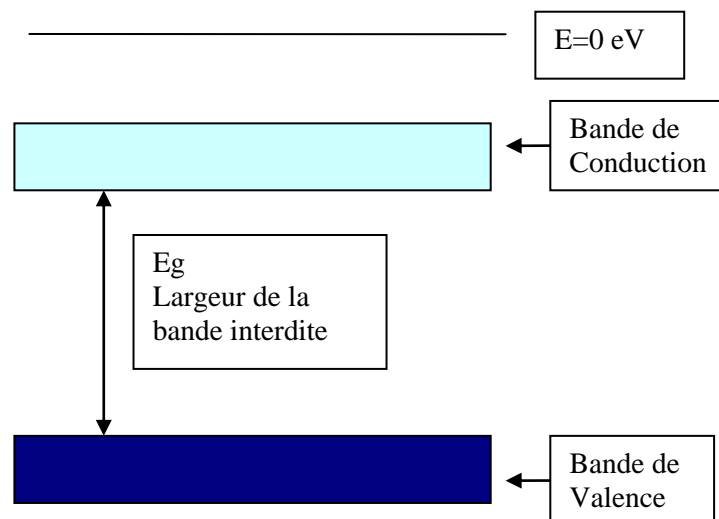
Ces règles de sélection ne sont pas rigoureusement respectées. En réalité les transitions d-d sont expérimentalement observées. La règle de Laporte n'est rigoureusement valable que pour des complexes centrosymétriques ; mais, du fait de l'agitation thermique (vibrations) la symétrie des complexes varie rapidement dans le temps (phénomène de relaxation) ce qui a pour conséquence une probabilité de transition non nulle. Les transitions sont donc observées, mais avec une intensité faible.

La règle de spin n'est pas valable dans le cas d'un couplage spin-orbite, de sorte que des transitions interdites de spin peuvent acquérir une certaine activité. De telles transitions interdites de spin sont d'autant plus activées que le couplage spin-orbite est plus fort, mais gardent quand même de très faibles intensités comparées aux transitions d-d permises de spin. Ce couplage a surtout pour effet de décomposer les niveaux et son importance est notable pour les ions dont le niveau fondamental ou un niveau excité est de type T.

De plus, pour les complexes non centrosymétriques, une interaction de configuration a lieu par mélange des orbitales d et p. Les transitions d-d sont alors permises. C'est le cas des complexes tétraédriques.

#### 4. Propriété électronique et diagramme de bande

Les oxydes des métaux de transition sont caractérisés par des structures de bandes qui leur confère leurs propriétés électroniques (isolants, semi-conducteur, ...etc.). Ces diagrammes sont caractérisés par les positions relatives de la bande de valence (BV), formée par les orbitales pleines (généralement les orbitales  $2p^6$  de l'oxygène) et la bande de conduction (BC) composée par les orbitales moléculaires vides (généralement associées au cation métallique). Ces deux bandes sont séparées par un gap énergétique ( $E_g$ ) appelé encore bande interdite ; et c'est la largeur de ce gap qui détermine les propriétés de conduction de l'oxyde. La figure I.6 montre de façon générale la structure électronique d'un solide.



**Figure I.6 :** Structure électronique d'un solide.

Généralement, les oxydes des métaux de transition se comportent comme des semi-conducteurs avec un gap énergétique compris entre 0.5 et 3.5 eV. Avec de faibles valeurs du gap, la conduction des semi-conducteurs peut augmenter avec l'énergie thermique (chaleur) ; c'est le cas des semi-conducteurs intrinsèques. A l'inverse, un semi-conducteur extrinsèque voit sa conduction accrue par l'introduction de très faibles quantités d'impuretés.

La conduction des semi-conducteurs peut également augmenter sous irradiation par la lumière. Ils ne sont pas conducteurs dans le noir, mais le deviennent à la lumière visible. De tels semi-conducteurs sont dits photoconducteurs.

## 5. Propriétés catalytiques

Les oxydes solides ont une chimie de surface très particulière et qui peut être dans certain cas complètement différente de la structure du matériau solide. Par exemple, un cation métallique dans un site octaédrique au centre du cristal, voit sa coordination régulière diminuer à la surface, ce qui a pour résultat création de sites vacants, et par conséquent une acidité de Lewis à la surface.

Le contact du matériau avec l'air ambiant crée la formation d'une couche d'oxyde et de plusieurs couches d'hydratation. Il y a donc formation de groupements hydroxyles OH en surface qui créent à leur tour des interactions fortes avec les cations et les atomes d'oxygène de la surface du matériau. Tous ces phénomènes donnent au matériau son caractère acido-basique et les sites ioniques créés peuvent catalyser des réactions chimiques par adsorption de molécules ou ions de charges appropriées par catalyse hétérogène.

### 5.1. Catalyse hétérogène

Par définition, il y a catalyse hétérogène lorsque le catalyseur est insoluble dans le système chimique dont il provoque la transformation : il forme une phase distincte. Souvent le catalyseur est sous forme solide et les réactifs sont alors gazeux et/ou liquides. L'avantage de ce type de catalyse, qui concerne 80% des procédés industriels catalysés, est la grande facilité de séparation du catalyseur des produits et réactifs par une simple filtration.

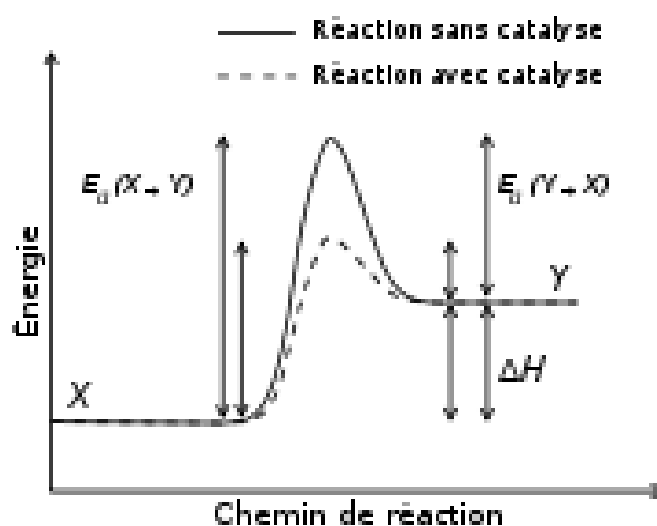
### 5.2. Le catalyseur

En catalyse hétérogène, un catalyseur est une substance solide, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique vers l'équilibre, sans être consommé à la fin de la réaction. Cette définition est due aux travaux de J.-J. Berzélius qui a identifié le phénomène en 1835 et de W. Ostwald qui en a reconnu l'origine cinétique en 1911. Sa structure ou sa composition peut être altérée pendant la réaction mais il n'y a pas de relation stœchiométrique entre ces altérations et la stœchiométrie de la réaction. Le catalyseur modifie le mécanisme réactionnel de la réaction étudiée et en aucun cas, il ne pourra modifier le sens d'évolution d'un système, ni son état d'équilibre. La réaction catalytique peut se décomposer en cinq étapes :

- Diffusion des réactifs au contact du catalyseur,
- Adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur,
- Transformation chimique,
- Désorption du ou des produits,
- Evacuation des produits dans le milieu réactionnel gazeux ou liquide.

Les premières et dernières étapes sont régies par des phénomènes physiques de diffusion et ne doivent pas intervenir dans la formulation de la vitesse de la réaction. Les étapes d'adsorption des réactifs et de désorption des produits font intervenir des forces d'adsorption entre les atomes du catalyseur et les molécules de réactifs. La figure I.7 représente un exemple de diagramme énergétique schématisant l'action d'un catalyseur.

Le catalyseur, qui est en général en quantité beaucoup plus faible que les réactifs, n'est pas consommé et se retrouve inchangé à la fin de la réaction. S'il est facilement séparable du milieu réactionnel, il pourra être recyclé dans une nouvelle synthèse. En effet, l'importance industrielle et économique des catalyseurs en fait aujourd'hui un des thèmes le plus étudiés dans la recherche.



**Figure I.7 :** Diagramme énergétique schématisant l'action d'un catalyseur.

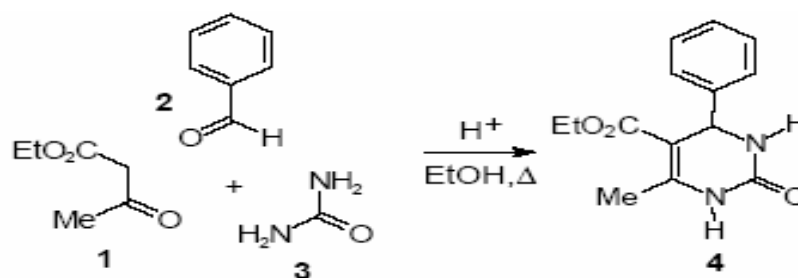
Les principales propriétés d'un catalyseur sont relatives à son activité, à sa sélectivité et à sa stabilité. Cependant, un catalyseur ne peut permettre une réaction chimique thermodynamiquement impossible. Il modifie uniquement la cinétique d'une réaction réalisable thermochimiquement.

## 6. Etude de la réaction de Biginelli

### 6.1. Réaction de Biginelli

C'est parmi les réactions multicomposantes les plus importantes en chimie organique, pour la synthèse des aryl-3,4 dihydropyrimidinones qui porte l'acronyme DHPM. Elle a été conçue et réalisée à l'origine et pour la première fois par Biginelli en 1893 [26]. Elle consiste en une condensation, en une seule étape, (*one pot reaction*) d'un aldéhyde, d'un  $\beta$ -cétoesters (ou  $\beta$ -dicétone) et de l'urée

(ou thiourée) dans un milieu acide (schéma 1). Cependant le rendement de cette réaction était faible, et en particulier pour les aldéhydes aromatiques substitués et aliphatiques [27-28].



**Schéma 1** : Réaction originale de Biginelli.

Récemment, les DHPMs ont reçu une très grande attention de part leurs propriétés thérapeutiques et pharmacologiques. Elles sont utilisées comme antiviraux, antitumeur, antibactériens et anti-inflammatoires [29]. Plus récemment, les DHPMs fonctionnalisées sont apparues comme de puissants inhibiteurs calciques [30], agents anti-hypertensifs [31], neuropeptides Y(NPY) [32], et des agents adrénorécepteurs de type  $\alpha 1a$  [33].

A l'origine, cette réaction avait beaucoup d'inconvénients : rendement faible, temps de réaction très longs,...etc. Ajouté à cela l'utilisation de solvants nocifs et parfois toxiques et donc non respectueux de l'environnement. Ceci a conduit au développement de plusieurs stratégies de synthèse pour y remédier. Les meilleures procédures et les plus applicables à de nombreux composés, sont celles utilisant des acides de Lewis comme catalyseurs, [34-36] tout en gardant la simplicité de la réaction de Biginelli. Les plus avantageux sont ceux à l'état solide et donc entrant dans le cadre de la catalyse hétérogène. En effet, il s'est avéré que ce type de catalyseurs sont facilement séparés de la solution par simple filtration. Et le plus intéressant, c'est qu'ils sont réutilisables après avec ou sans activation, ce qui rend le processus très attrayant et très économique [37-39].

Les aluminates de zinc, qui sont des oxydes de type spinelle, notamment ceux dopés au nickel, semblent aussi être de bons candidats pour ce type de réaction, de part leur propriétés texturales (surface spécifique et tailles des pores) ainsi que la composition de leur surface (nature des éléments présents à la surface et leur pourcentage).



## 6.2. Propriétés des produits de Biginelli

La structure de Biginelli est polyfonctionnalisée et par conséquent présente un potentiel de réactivité considérable. En effet, l'équipe de K. Folker a montré que les DHPMs sont favorables à l'addition électrophile et à la substitution nucléophile (Schéma 2) [40].

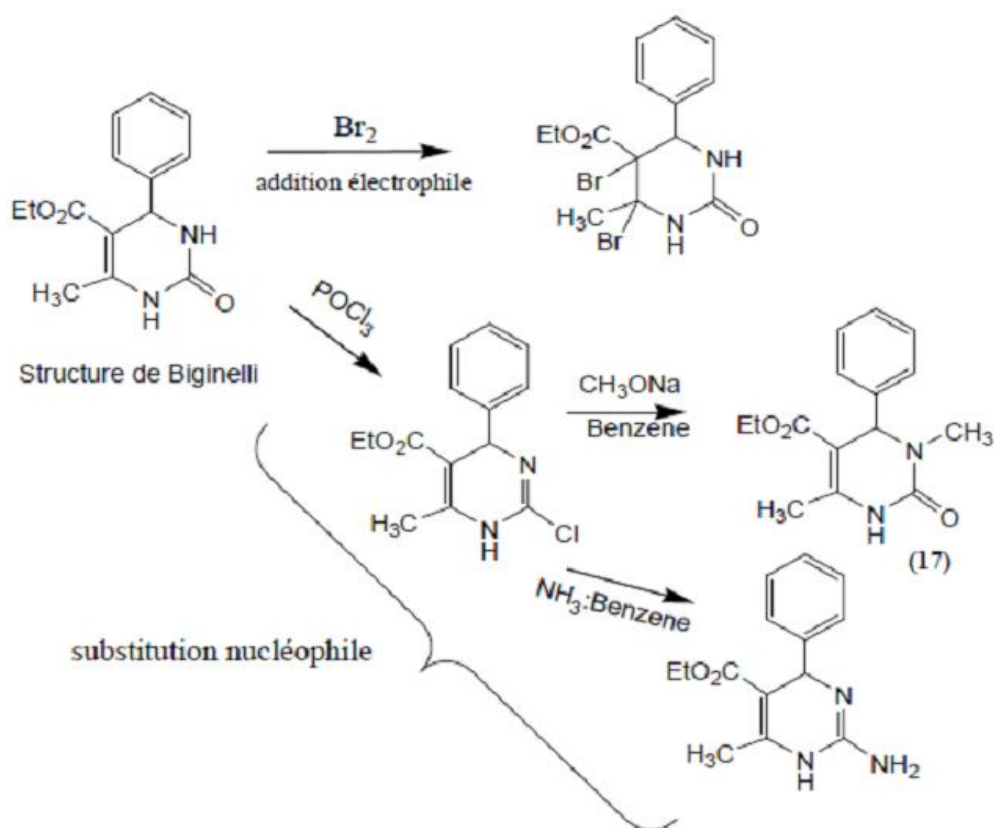


Schéma 2 : Addition électrophile et substitution nucléophile d'une DHPM.

Etant donné que la structure de Biginelli est dotée d'un potentiel d'électrons élevé, elle présente diverses formes tautomères que N. Khromov-Borisov, en étudiant la réactivité des produits de Biginelli, les présente en trois (a), (b) et (c), correspondant respectivement aux dérivés 1,6 ; 3,6 ; et 5,6-dihydropyrimidine principalement dus à un déplacement d'hydrogène (Schéma 3) [41].

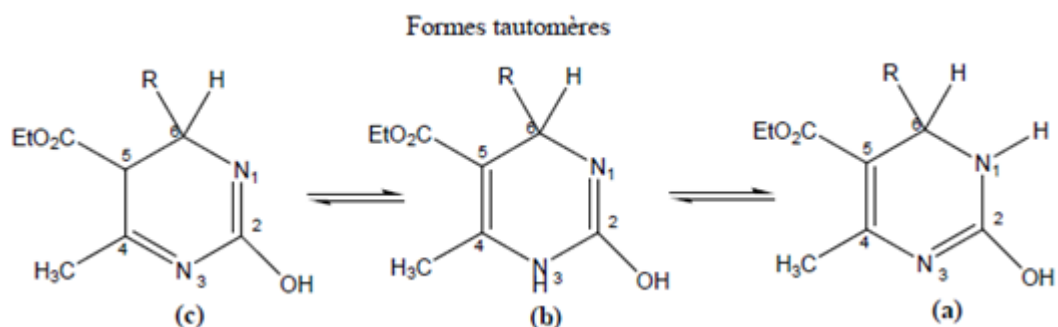
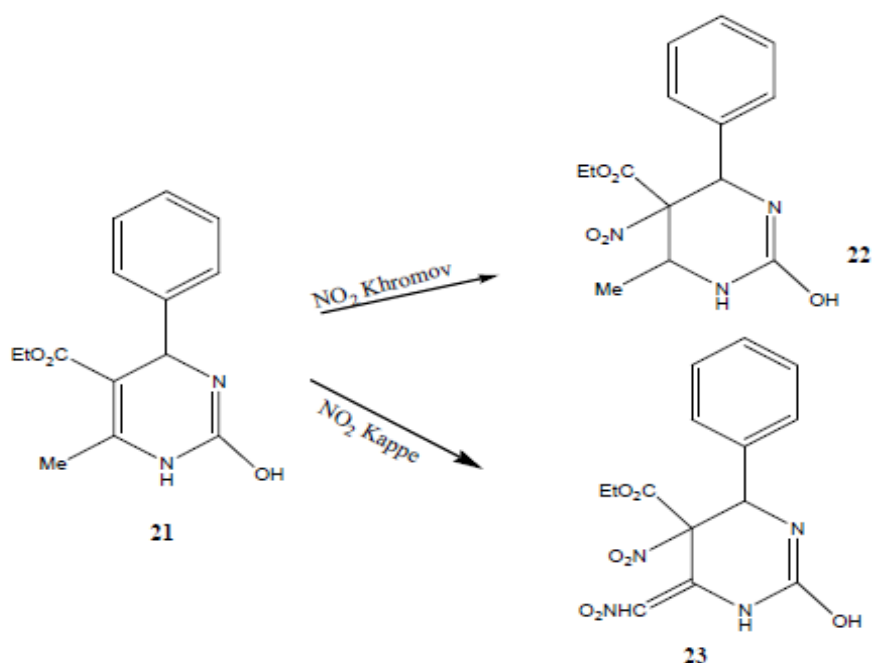


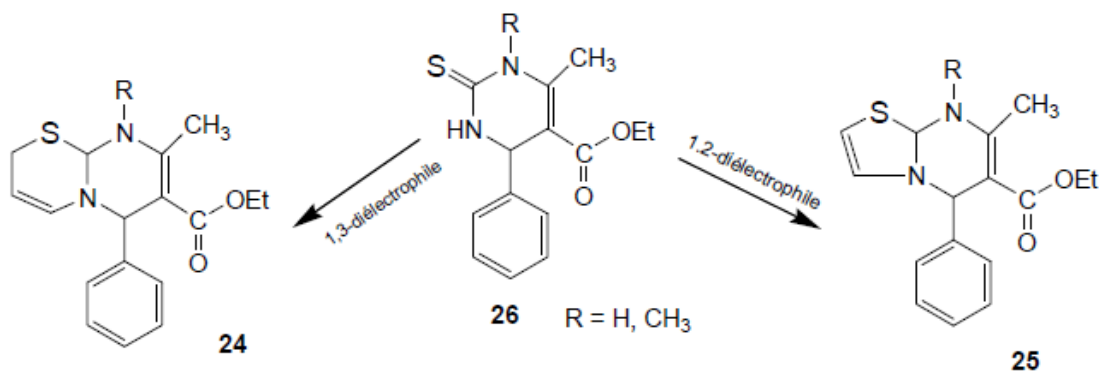
Schéma 3 : Formes tautomères des DHPMs.

Les produits de Biginelli sont également réactifs vis-à-vis de l'addition électrophile. Par exemple, C. Oliver Kappe remarqua que les produits de Biginelli type (**21**) soumis à une réaction de nitration ne donnent pas le produit (**22**), comme il a été décrit par N. Khromov-Borisov *et coll.* en 1952, [40] mais le 5-nitro-4-(nitrométhylidène) hexahydro-5- pyrimidinecarboxylate d'éthyle (**23**) (Schéma 4) [42].



**Schéma 4** : Nitration d'une DHPM.

Les DHPMS sont considérés comme les précurseurs des hétérocycles condensés. En effet, C. Oliver Kappe *et coll.* préparèrent ainsi des hétérocycles condensés comme Le pyrimido-(2, 3-b) thiazine (**24**) et le thiazolo (3,2-a) pyrimidine (**25**) par condensation du produit de Biginelli (**26**) avec des diélectrophiles 1,3 et 1,2 respectivement (Schéma 5) [43].



**Schéma 5** : Formation d'hétérocycles condensés à partir de DHPMs.

### **6.3. Réaction de condensation de Biginelli**

#### **6.3.1. Définition de la réaction de condensation de Biginelli**

La combinaison d'un aldéhyde (1), un  $\beta$ -cétoester ou ( $\beta$ -dicétone) (2) et l'urée (ou la thiorée) (3) sous catalyse acide a été rapportée pour la première fois en 1893. Cette procédure ayant comme appellation "Réaction de Biginelli", [44, 45] a gagné de plus en plus d'attention, [46] et a donné naissance à une nouvelle molécule en l'occurrence la 3,4-dihydropyrimidin-2(1*H*)-one (4) qui porte l'acronyme DHPM et dont le schéma réactionnel est en schéma 1.

Les DHPMs présentent un système hétérocyclique d'une efficacité pharmacologique remarquable (chapitre I). Mais l'intérêt que nous portons à cette réaction est purement économique : de point de vue coût, réduction de temps de réaction et rendement. En effet, nous sommes les premiers à employer une famille d'oxydes quaternaires de type spinelle comme de nouveaux catalyseurs pour la réaction de Biginelli.

Avant de reporter les procédures qui ont été réalisées avec succès au sein de notre laboratoire, il est plus judicieux de rapporter les catalyseurs les plus importants utilisés jusqu'à présent, soit depuis plus d'un siècle, dans les réactions de Biginelli.

#### **6.3.2. Historiques sur les catalyseurs utilisés pour la réaction de Biginelli**

Dès que les premiers produits à intérêt thérapeutique ont montré leur efficacité au quotidien, l'attrait par cette nouveauté a poussé les chercheurs à développer de nouvelles méthodes, ce qui a engendrée, à titre d'exemple, pour la seule réaction de condensation de l'acétoacétate d'éthyle, le benzaldéhyde et l'urée plus de 100 modes opératoires différents qui ont portés sur tous les facteurs de la réaction de Biginelli: Catalyseur, solvant, chauffage, mécanisme, propriétés, activité, structure...etc. Dans ce paragraphe, nous nous pencherons sur un seul facteur, en l'occurrence le catalyseur par une sorte d'analyse et de mise en revue des catalyseurs utilisés pour la réaction de Biginelli depuis sa découverte.

#### **6.3.3. Catalyse par les acides protoniques**

Tout au début, la réaction de Biginelli a connu uniquement l'utilisation des acides protoniques usuels tels que  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ...etc. avec les conditions de la réaction classique [47-49] (Schéma 1). À titre d'exemple nous citons: K. Folkers *et coll.* en synthétisant pour la première fois de nouvelles DHPMs [48, 49], Chi, Yuoh-Fong *et coll.* en étudiant l'influence de la variation des quantités des réactifs et du catalyseur [50], I. Hirao et son équipe en utilisant un aldéhyde autre que les dérivés du

benzaldéhyde comme le nitrofurfural [51], F. Swett *et coll.* en suggérant le mécanisme réactionnel [52], T. Kato *et coll.* en employant pour la première fois une  $\beta$ -dicarbonyle du type acéto acétamide [53], M. Valpuesta Fernandez en essayant les tétrose pour la première fois [54] J. Svetlik et son équipe en réexaminant la réaction de Biginelli avec l'aldéhyde salicylique [55], M. Ertan *et coll.* en synthétisant de nouvelles DHPMs destinées pour des études pharmacologiques [56-57].

Entre temps, la réaction a vu l'utilisation des acides protoniques sous d'autres formes : greffés sur support [58,59], en phase solide [59], ou sous forme de polyacides dans la préparation de nouvelles DHPMs. Citons par exemple : Ya. Remennikov *et coll.* [60] en utilisant le nitro acétone à la place du cétoester. S. Sarac *et coll.* [61] en préparant la quinazoline, Saloutin *et coll.* [62] en essayant de nouveaux composés 1,3- dicarbonyles. H. Namazi, *et coll.* [63], durant l'étude de la position méthylée des DHPMs, Hu. Chun *et coll.* [64-65] en synthétisant des antagonistes de calcium, et bien d'autres encore comme : I. Dzvinchuk *et coll.* [66], Zhidovinova *et coll.* [67], M. V. Pryadeina *et coll.* [68], G. V. M. Sharma *et coll.* [69].

#### 6.3.4. Utilisation d'autres catalyseurs

D'autres types de catalyseurs, différents des acides protoniques, ont été utilisés dans la réaction de Biginelli comme : les chlorures d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [70,71], les acides sulfoniques sous forme de l'acide *p*toluènesulfonique [72-74], l'iodure et le chlorure de triméthyle silane TMSI,  $\text{TMSCl}$  [75-79], l'acide borique  $\text{B}(\text{OH})_3$  [80-82], Si-MCM-41 support de  $\text{FeCl}_3$  [83,84], bromure de Nbutyl- N, N-diméthyl- $\alpha$ -phényléthylammonium [85], sel d'argent hétéro polyacide  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  [86], un complexe polyaniline-bismoclite [87], l'acide Phosphotungstique [88,89], l'acide méthanesulfonique ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) [90], l'iode ( $\text{I}_2$ ) [91,92], la Proline [93], l'Amberlyst [94], sous-nitrate de Bismuth (Subnitrate) [95 ; 59], tetrabutylammonium hydrogène sulfate, un acide protique solide [96], EPZ10 ( $\text{ZnCl}_2$  supporté par l'argile), EPZG (argile support,  $\text{FeCl}_3$ ), EPIC (argile support, acidepolyphosphorique), des catalyseurs solides acides recyclables [97], de nouveaux catalyseurs chiraux de l'ytterbium(Yb) [98,99], chlorure benzyltriéthylammonium [100], chlorure ferrique /tetraéthyl orthosilicate [101], n-Bu<sub>2</sub>SnO<sub>13</sub> [102], fluor apatite et hydroxyapatite dopé avec un métal halogéné  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  et  $\text{NiCl}_2$  [103,104], alkyl ammonium et les alkylimidazolium perhaloborates, phosphates et aluminates, les sels de tri- et tetraalkylammonium, 1,3-dialkylimidazolium et 1,2,3-trialkylimidazolium avec  $\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ,  $\text{AlCl}_4$ , et  $\text{Al}_2\text{Cl}_7$  [105], l'acide Phosphotungstique, un type hétéropolyacide [106], le phosphate naturel dopé par les métaux halogénés [107], l'acide Sulphamique ( $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ ) [108], un supère acide solide (sulfated  $\text{SnO}_2$ ) [109], le zinc en poudre [110], l'acide perfluorocarboxylique [111], l'alun du type  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  supporté par le gel de silice (alun- $\text{SiO}_2$ ) [112], les zéolites [113,114], le

polyéthylène glycol lié à l'acide sulfonique PEG-SO<sub>3</sub>H, et le PEG-SO<sub>3</sub>H polyéthylène glycol ponté avec l'acide [115].

### 6.3.5. Catalyse par les acides de Lewis

L'effet catalytique dépend non seulement de la nature du *cation*, qui est l'élément principal de la catalyse, mais aussi de son *anion*, et parfois c'est la combinaison des deux effets qui engendre la catalyse. Ces catalyseurs sont formés généralement par des éléments de la classification périodique à caractère métallique, et sont regroupés en plusieurs familles selon la nature de l'anion :

**Chlorures** : InCl<sub>3</sub> [116, 117], LaCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O [117-119], BiCl<sub>3</sub> [120], FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O [121, 122], CuCl et CuCl<sub>3</sub> [123], CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O [116, 122, 124, 125], CeCl<sub>3</sub> [126 ; 91], SmCl<sub>3</sub> [127], ZnCl<sub>2</sub> [128], CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O [129], FeCl<sub>3</sub> [130], CdCl<sub>2</sub> [131], SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O [128, 132], CaCl<sub>2</sub> [133], TiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O [134], MgCl<sub>2</sub> [125, 135], MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O [136], TiCl<sub>4</sub> [137], RuCl<sub>3</sub> [138], AlCl<sub>3</sub>, GaCl<sub>3</sub>, InCl<sub>3</sub> et FeCl<sub>3</sub> [139], SnCl<sub>2</sub> [140a], VCl<sub>3</sub> [140b], BiCl<sub>3</sub> [118].

**Bromures** : InBr<sub>3</sub> [115], MgBr<sub>2</sub> [125, 135], LiBr [141], ZnBr<sub>2</sub> [128].

**Iodures** : SmI<sub>2</sub> [142].

**Fluorures** : BF<sub>3</sub> dans Et<sub>2</sub>O [143].

**Nitrates** : Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, [127] Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O, [144] Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O-TBAF, [145] Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, [146] Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [147] Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [148].

**Triflates** : La(OTf)<sub>3</sub> et Cu(OTf)<sub>2</sub> [149], Sm(OTf)<sub>3</sub>, [150], Zn(OTf)<sub>2</sub>, [151, 152] Yb(OTf)<sub>3</sub>, [149-153] In(OTf)<sub>3</sub>, [154] LiOTf, [155, 156] Sr(OTf)<sub>2</sub> [157].

**Perchlorates** : LiClO<sub>4</sub>, Ph<sub>3</sub>PClO<sub>4</sub>, [158] Bismuth oxyde perchlorate [159].

**Acétates** : Mn(OAc)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O, [160] Zn(OAc)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O [161].

**Sulfates** : Le potassium hydrogène sulfate: KHSO<sub>4</sub>, [162] l'aluminium hydrogensulfate AlH(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [163] sulfamate de zinc: Zn(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, [164] et Cd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [165].

**Phosphates** : Le potassium hydrogène phosphate KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> [166].

La demande quantitative et qualitative en produits de Biginelli a pressé les chercheurs à plus d'investigations dans la catalyse les poussant ainsi à plus d'expérimentation avec de nouveaux produits à caractère acide (acide de Lewis ou de Bronsted) dont beaucoup se sont avérés dotés d'un potentiel catalytique élevé vis à vis de la réaction de Biginelli. C'est désormais dans cette catégorie (acide de Lewis) que s'inscrit les catalyseurs que nous avons synthétisés, et donc nous avons introduit pour la première fois une famille d'oxydes, pour notre part des oxydes mixtes quaternaires à base d'aluminium et de deux métaux de transitions, à la bibliothèque des catalyseurs utilisés pour la réaction de Biginelli.

### 6.3.6. Synthèse avec les radiations micro-ondes

Une autre technique plus puissante est développée récemment pour les réactions multicomposantes, elle utilise le chauffage par micro-ondes [167]. En effet, les réactions sous irradiations micro-ondes, sans solvant et/ou en utilisant un support solide tel que l'argile, l'alumine, la silice ou le graphite résultent en des temps de réaction plus courts et produisent des rendements plus élevés que ceux obtenus par l'utilisation de chauffage conventionnel. Elles offrent également un faible coût, la simplicité de manipulation et de traitement [168], et la réduction de la pollution. **Kapp et Stadler**, à titre d'exemple, ont rapporté une synthèse des dihydropyrimidines assistée par les micro-ondes en utilisant le  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  [169].

Un autre protocole a été décrit par **Byoung Joon Ahn** [170] et Coll. sous irradiations micro-ondes en utilisant  $\text{FeCl}_3$ /Silice comme catalyseur hétérogène : le travail est réduit à une simple filtration et évaporation du solvant. Les rendements sont bons et les temps de réaction sont plus courts avec une haute pureté des produits obtenus.

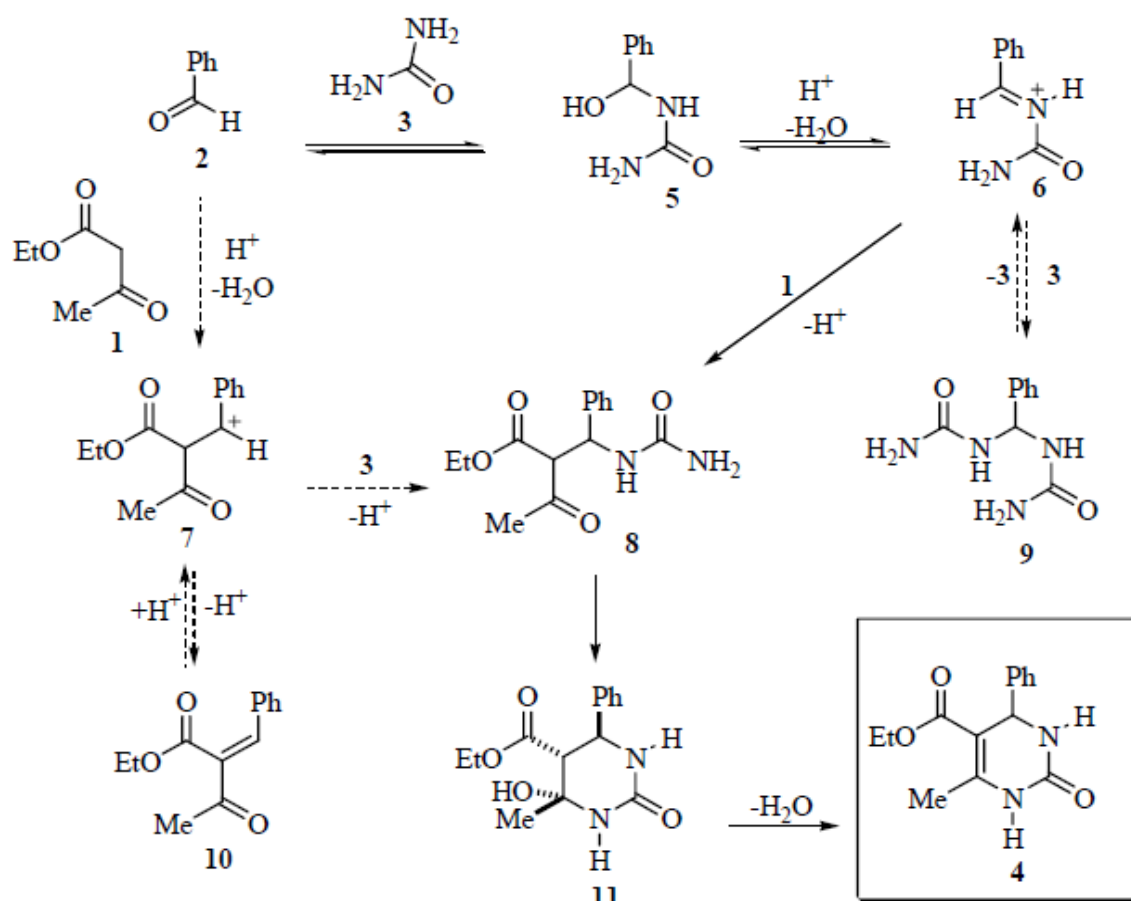
### 6.3.7. Mécanisme de la réaction

Au cours de la dernière décennie, le mécanisme de la réaction de Biginelli a fait l'objet de quelques débats et des chemins réactionnels ont été donc proposés (schéma 6). Citons parmi eux : Les travaux antérieurs de Folkers et Johnson qui suggèrent que le bisureide **9**, le premier produit de la condensation biomoléculaire entre le benzaldéhyde **2** et l'urée **3**, est le premier intermédiaire dans cette réaction [171].

En 1973 Sweet et Fissekis ont proposé un chemin différent et suggèrent que l'ion carbénium **7**, produit par une réaction d'aldolisation en milieu acide du benzaldéhyde **2** avec l'acétoacétate d'éthyle **1** est formé dans la première étape [172].

Le mécanisme a été réinvestigué en 1997 par Kapp et ses collaborateurs, en utilisant les spectroscopies RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  et les expériences de piégeage. Il est bien établi que l'étape clé de cette séquence implique la formation de l'ion intermédiaire N-acyliminium du type **6** à partir de l'aldéhyde **2** et l'urée **3** précurseurs (schéma V.I) [173].

L'interception de l'ion iminium **6** par l'acétoacétate d'éthyle **1**, présumablement à travers son tautomère énol, produit une chaîne ouverte uréide **8**, qui se cyclise par la suite en hexahydropyrimidine **11**. L'élimination de l'eau de **11** conduit finalement au produit DHPM **4**.



**Schéma 6** : mécanisme réactionnel proposé pour la réaction de Biginelli.

## 7. Conclusion

Les aluminates de zinc à structure spinelle constituent un champ très vaste d'investigation et de recherche, notamment ceux dopés avec des métaux de transition (cations appropriés). Les propriétés physiques et chimiques de ces oxydes sont gouvernées principalement par le degré d'oxydation et l'environnement octaédrique ou tétraédrique du cation dans le réseau cristallin.

La maîtrise des techniques de synthèse et des propriétés des ions dans leurs différentes configurations sur la base du champ cristallin, permet de trouver des corrélations très intéressantes entre les propriétés des oxydes et leur réactivité chimique.

La réactivité chimique, notamment catalytique, est une propriété qui semble caractéristique des oxydes spinelles même si leur surface n'est pas très élevée. Du point de vue structural, les particules

sont en générale à dimensions nanométriques avec une bonne cristallinité, et la composition de leur surface offre des orbitales électroniques d'énergie appropriée et un caractère acide ou basique, leur permettant d'établir des liaisons avec des réactifs et/ou des intermédiaires dans de nombreuses réactions chimiques.

Ces spinelles sont aussi caractérisés par des spectres d'absorption bien particuliers, de par la variété de couleur que présentent leurs poudres. Leurs spectres UV-visible donne une information sur les transferts de charges pouvant avoir lieu entre bande de valence et bande de conduction ou les transitions électroniques possibles.

Comme on a pu le constater, la réaction de Biginelli suscite toujours un grand intérêt en chimie organique et pharmaceutique, ce qui explique les énormes efforts fournis dans le but de découvrir et de développer de nouveaux catalyseurs, dont le nôtre qui constitue une modeste contribution.



## Bibliographie

- [1] N. F. M. Henry, K. Lonsdale, "International tables for X-Ray crystallography", Birmingham: Kynoch Press, vol. 1, (1952).
- [2] J. S. Smart, Cations Distribution in Mixed Ferrites. *Phys. Rev.* **93** (1954), 847-850.
- [3] P. Porta, F. S. Stone, R. G. Turner, "The Distribution of Nickel Ions among Octahedral and Tetrahedral Sites in NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solids solution." *J. Solid State Chem.* **11** (1974), 135-147.
- [4] Meenakshisundaram, A.; Gunasekaran, N.; Srinivasan, V. Distribution of Metal Ions in Transition Metal Manganites AMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A= Co, Ni, Cu or Zn). *Phys Status Solidi A* **69** (1982), K15-K19.
- [5] Jean-Francois Marucco, *Chimie des Solutions*, EDP Sciences 2004, Chapitre 2, 88-91.
- [6] R. W. Grimes, A.B. Anderson and A.H. Heuer, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989), 1-7.
- [7] Cox, P. A. *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*; Oxford University Press: 1998.
- [8] O'Neill, H.S. Navrotsky A., "Simple Spinel: crystallographic parameters, cations radii, lattice energies and cation distribution", *American Mineralogist*, **68** (1983), 181-194.
- [9] O'Neill, H.S. and Dollase, W. A. crystal structure and cations distributions in simple spinels from powder DRX structural refinements: MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and the temperature dependence of the cation distribution in ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Phys. Chem. Minerals*, **20**[8], (1994), 541-555.
- [10] T. T. Yamanaka, Y. Takeuchi, "order-disorder transition in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel at high temperature up to 1700 °C, *Zeitschrift Für Kristallographie*, **165** (1983), 65-78.
- [11] R. C. Paterson, G. A. Large, R. L. Hitterman, "A time-of-flight neutron powder diffraction study of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> up to 1273K", *American Mineralogist*, **76** (1991), 1455-1458.
- [12] L. W. Finger, A. M. Hazen Hofmeister, "High pressure crystal chemistry of spinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: comparison with silicate spinels", *Physics and Chemistry of Minerals*, **13** (1986), 215-220.
- [13] R. J. Hill, J. R. Craig, G. V. Gibbs, "Systematic of the spinel structure type", *Physics and Chemistry of Minerals*, **4** (1979), 317-339.
- [14] E. Kester, P. Pirriat, B. Gillot, P. H. Tailhades, A. Rousset, "Correlation between oxidation states transition metal ions and variation of the coercivity in mixed-valence defect spinel ferrites", *Solid States Ionics* (1997), 101-103, 457-463.
- [15] P. Strobel, F. Le Cras, L. Seguin, M. Anne, J. M. Tarascon, Oxygen non stoichiometry in Li-Mn-O spinel oxides : A Powder Neutron Diffraction Study. *J. Solid State Chem.*, **135** (1998), 132-139.

- [16] J. Sujama, T. Atsumi, T. Hioki, S. Noda, N. Kamegashia, Oxygen nonstoichiometry of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ . *J. Alloys Compd.*, **235** (1996), 163-169.
- [17] V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, C. B. Azzoni, A. Paleari, "stoichiometry of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  coexisting phases : XRD and EPR characterization". *J. Solid State Chem.*, **128** (1997), 80-86.
- [18] A. M. Lejus, "Sur la formation à haute température de spinelles non stœchiométriques et de phases dérivées dans plusieurs systèmes d'oxydes à base d'Alumine et dans le système Alumine-Nitride d'Alumine", thèse chimie : Université de Paris, (1964).
- [19] A. Navrotski, B. A. Wechsler, K. Geisenger, F. Seifeit, "Thermochemistry of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{Al}_{8/3}\text{O}_4$  defects spinels", *Journal of the American Ceramic Society*, **69** (1986), 418-422.
- [20] R. Bosso, S. Carbonin, A. Della Giosta, "Cation and vacancy distribution in a synthetic defect spinel", *Zeitschrift Für Kristallographie*, **194** (1991), 111-119.
- [21] Colin F., Thery J., "Chemical proprieties of mixed oxides based on alumina: reduction of the spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ", *Rev. Chem. Miner.*, **3**[1] (1966), 121-134.
- [22] Wulfsbrg G., *Chimie inorganique : Théorie et application*, Edition Dunod Paris 2002, chapitre13, P825-827.
- [23] R. D. Shanon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallography*, **A32** (1976), 751-767.
- [24] R. J. D. Tilley, *Colour and optical proprieties of materials*; John Wiley & Sons: Chichester-England, 2000.
- [25] K. Nassau, The origins of color in minerals, *Am. Mineralogist*, **63** (1978), 219-229.
- [26] (a) P. Biginelli, *Gazz. Chim. Ital.*, **23** (1893), 360-416.  
 (b) P. Biginelli, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **24** (1891), 2962.
- [27] K. Folkers, T. B. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **56** (1934), 1180-1185.
- [28] P. Wipf, A. Cunningham, *Tetrahedron Lett.*, **36** (1995), 7819-7822.
- [29] C. O. Kappe, *Tetrahedron*, **49** (1993), 6937-7963 and references cited therein.
- [30] (a) H. Cho, M. Ueda, K. Shima, A. Mizuno, M. Hayashimatsu, Y. Ohnaka, Y. Takeuchi, M. Hamaguchi, K. Aisaka, T. Hidaka, M. Kawai, M Takeda, T. Ishihara, K. Funahashi, F. Satah, M. Morita, T. Noguchi, *J. Med. Chem.* **32** (1989), 2399.  
 (b) G. C. Kimball, S. D. Beyer, B. Cucinotta, G. DiMaroc, J. D. Gougoutas, J. Z. Hedberg, A. Malley, M. F. McCarthy, J. P. Zhang, R. S. Moreland, *J. Med. Chem.*; **38** (1995), 119.
- [31] (a) K. S. Atwal, B. N. Swanson, S. E. Unger, D. M. Floyd, S. Moreland, A. Hedberg, B. C. O'Reilly, *J. Med. Chem.*, **34** (1991), 806.

- (b) G. J. Grover, S. Dzwonczyk, D. M. McMullen, D. E. Normandin, C. S. Parham, P. G. Sleph, S. Moreland, *J. Cardiovasc. Pharm.*, **26** (1995), 289.
- [32] M. A. Bruce, G. S. Pointdexter, G. Johnson, *PCT Int. Appl. WO*, **33** (1998), 791.
- [33] (a) W. C. Wong, B. Lagu, D. Nagarathnam, M. R. Marzabadi, C. Gluchowski, *PCT Int. Appl. WO*, **42** (1997), 956 et *WO*, **51** (1998), 311.
- (b) D. Nagarathnam, W. C. Wong, S. W. Miao, M. A. Patane, C. Gluchowski, *PCT Int. Appl. WO* **17** (199), 969. (c) Slider, D. R.; Larsen, R. D.; Chartrain, M.; Ikemoto, N.; Roberge, C. M.; Taylor, C. S.; Li, W.; Bills, G. F. *PCT Int. WO* **07** (1999), 695.
- [34] B. C. Rannu, Hajra, U. Jana, *J. Org. Chem.*, **65** (2000), 6270-6272.
- [35] A. S. Paraskar, G. K. Deukar, A. Sudalai, *Tetrahedron Lett.*, **44** (2003), 3305-3308.
- [36] A. Dondono, A. Massi, E. Minghini, S. Sabattini, v. Bertolasi, *J. Org. Chem.*, **68** (2003), 6172-6283.
- [37] I. V. Kozhevnikov, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **37** (1995), 311-152.
- [38] T. Okukara, N. Mizumo, M. Minoso, *Applied Catal.*, **A222** (2001), 63-77.
- [39] Jhillu S. Yakav, Basi V. Subba Reddy, Pamu Sridhar, *Eur. J. Org. Chem.*, (2004), 552-557.
- [40] K. Folkers, H. J. Harwood, T. B. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **55** (1933), 2886.
- [41] N. V. Khromov-Borisov, A. M. Savchenko, *Zhurnal Obshchei Khimii*, **22** (1952), 1680.
- [42] C. O. Kappe, Ulrike G. Wagner, *Heterocycles*, **29(4)**, (1989), 761.
- [43] C. O. Kappe, P. Roschger, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **26(1)** (1989), 55.
- [44] Biginelli, P. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **24** (1891), 2962.
- [45] Biginelli, P. *Gazz. Chim. Ital.*, **23** (1893), 360-416.
- [46] (a) Kappe, C. O. *Tetrahedron Lett.* **49** (1993), 6937.
- (b) Kappe, C. O. *Acc. Chem. Res.* **33** (2000), 879.
- [47] (a) P. Biginelli, *Gazz. Chim. Ital.* **23** (1893), 360.
- (b) C. O. Kappe, *Tetrahedron* **49** (1993), 6937.
- (c) C. O. Kappe, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000), 879.
- (d) P. Wipft, A. Cunningham, *Tetrahedron Lett.*, **36** (1995), 7819.
- (e) A. Studer, P. Jeger, P. Wipft, D. P. Curran, *J. Org. Chem.* **62** (1997), 2917.
- [48] K. Folkers, H. J. Harwood, Treat B. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (1932), 3751.
- [49] K. Folkers, T. B. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933), 2886.
- [50] (a) Y-F. Chi, Y-L. Wu, *Huaxue Xuebao*, **22** (1956), 184.
- (b) Y-F. Chi, Y-L. Wu, *Huaxue Xuebao*, **22** (1956), 188.
- [51] I. Hirao, Y. Kato, T. Hujimoto, *Nippon Kagaku Zasshi*, **85(1)** (1964), 52.
- [52] F. Sweet, J. D. Fissekis, *J. Am. Chem. Soc.*, **95(24)** (1973), 8741.

- [53] T. Kato, T. Chiba, M. Sasaki, Pharm. Inst. Tohoku Univ. Sendai, Japan. *Yakugaku Zasshi*, **101(2)** (1981), 182.
- [54] M. Valpuesta Fernandez, F. J. Lopez Herrera, T. Lupion Cobos, Fac. Ciencias, Univ. Malaga, Spain. *Heterocycles* **27(9)** (1988), 2133.
- [55] J. Svetlik, V. Hanus, J. Bella, Inst. Biotechnol., Slovak Tech. Univ., Bratislava, *Czech. J. Chem. Research, Synopses*, **1** (1991), 4.
- [56] M. Ertan, A. Balkan, S. Sarac, S. Uma, J. F. Renaud, Y. Rolland, *Archiv der Pharmazie (Weinheim, Germany)* **324(3)** (1991), 135.
- [57] M. Ertan, A. Balkan, S. Sarac, S. Uma, K. Ruebseman, J. F. Renaud, *Arzneimittel- Forschung*, **41(7)** (1991), 725.
- [58] P. Wipf, A. Cunningham, *Tetrahedron Lett.*, **36** (1995), 7819.
- [59] M. G. Valverde, D. Dallinger, C. O. Kappe, *Synlett* (2001), 741.
- [60] G. Ya. Remennikov, I. V. Boldyrev, N. A. Kapran, L. K. Kurilenko, M. Volgogr, *Inst. Volgograd, Russia. Khimiya Geterotsiklicheskih Soedinenii*, **3** (1993), 388.
- [61] S. Sarac, M. Yarim, M. Ertan, F. S. Kilic, K. Erol, *Die Pharmazie* **56(4)** (2001), 298.
- [62] V. I. Saloutin, Y. V. Burgart, O. G. Kuzueva, C. O. Kappe, O. N. Chupakhin, *J. Fluorine Chem.*, **103(1)** (2000), 17.
- [63] H. Namazi, Y. R. Mirzaei, H. Azamat, *J. Hetero. Chem.* **38(5)** (2001), 1051.
- [64] C. Hu, L. Ding, G. Xing, Y. Xin, S. Wang, Y. Zhongguo, *Huaxue Zazhi*, **11(5)** (2001), 255.
- [65] M. Yarim, S. Sarac, F. S. Kihc, F. K. Erol, *Farmaco.*, **58(1)** (2003), 17.
- [66] I. B. Dzvinchuk, T. V. Makitruk, M. O. Lozinskii, *Chemistry of Heterocyclic Compounds (New York, NY, United States) (Translation of Khimiya Geterotsiklicheskih Soedinenii)* **39(4)** (2003), 455.
- [67] M. S. Zhidovinova, O. V. Fedorova, G. L. Rusinov, I. G. Ovchinnikova, *Molecular Diversity*, **6(3-4)** (2003), 323.
- [68] M. V. Pryadeina, Ya. V. Burgart, V. I. Saloutin, M. I. Kodess, E. N. Ulomskii, V. L. Rusinov, *Rus. J. Org. Chem.* (Translation of Zhurnal Organicheskoi Khimii), **40(6)** (2004), 902.
- [69] G. V. M. Sharma, K. L. Reddy, P. S. Lakshmi, P. R. Krishna, *J. Hetero. Chem.*, **42(7)** (2005), 1387.
- [70] A. Shaabani, A. Bazgir, F. Teimouri, *Tetrahedron Lett.*, **44(4)** (2003), 857.
- [71] C. Dai, C. Guo, J. Wang, *Huagong Shikan* **18(6)** (2004), 39-40, 44.
- [72] T. S. Jin, S. L. Zhang, T. S. Li, *Syn. Commun.*, **32(12)** (2002), 1847.
- [73] S-J. Tu, F. Fang, C-B. Miao, H. Jiang, D-Q. Shi, *Chin. J. Chem.*, **21(6)** (2003), 706;
- [74] S-J. Tu, F. Fang, C-B. Miao, H. Jiang, D-Q. Shi, *Jiegou Huaxue*, **22** (2003), 617.
- [75] (a) G. Sabitha, G. S. Reddy, K. Kiran, Ch. S. Reddy, J. S. Yadav, *Synlett*, **6** (2003), 858.

- (b) S. I. zavyalov, L. B. Kulikova, *Khim.-Farm. Zh.*, **26** (1992), 116.
- [76] Y. Zhu, Y. Pan, S. Huang, *Synthetic Commun.* **34(17)** (2004), 3167.
- [77] Y. Zhu, Y. Pan, S. Huang, *Heterocycles* **65(1)** (2005), 133.
- [78] Y-L. Zhu, S-L. Huang, Y-J. Pan, *Eur. J. Org. Chem.*, **11** (2005), 2354.
- [79] G. Sabitha, K. B. Reddy, R. Srinivas, J. S. Yadav, *Helvetica Chimica Acta*, **88(11)** (2005) 2996.
- [80] S.Tu, F. Fang, C. Miao, H. Jiang, Y. Feng, D. Shi, X. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44(32), 6153.
- [81] S-J. Tu, X-T. Zhu, F. Fang, X-J. Zhang, S-L. Zhu, T-J. Li, D-Q. Shi, X-S. Wang, S-J. Ji, *Chin. J. Chem.* **23(5)** (2005), 596.
- [82] G-P. Hua, S-J.Tu, F. Fang, M-S. Tu, Da-Q. Shi, X-S.Wang, S-J. Ji, *Zhang, Yong Jiegou Huaxue*, **23(11)** (2004), 1295.
- [83] V. R. Choudhary, V. H. Tillu, V. S. Narkhede, H. B. Borate, R. D. Wakharkar, *Catal. Commun.*, **4(9)** (2003), 449.
- [84] Z-T. Wang, L-W. Xu, C-G. Xia, H-Q. Wang, *Tetrahedron Lett.*, **45(42)** (2004), 7951.
- [85] K. Rosi Reddy, Ch. Venkateshwar Reddy, M. Mahesh, P. V. K. Raju, N. V. V. Reddy, *Tetrahedron Lett.*, **44(44)** (2003), 8173.
- [86] J. S.Yadav, B.V. S. Reddy, P. Sridhar, J. S. S. Reddy, K. Nagaiah, N. Lingaiah, Saiprasad, Potharaja S. *Eur. J. Org. Chem.*, **3** (2004), 552.
- [87] B. Gangadasu, S. Palaniappan, Rao, J. Vaidya, *Synlett* **7** (2004), 1285.
- [88] (a) M. Mohammadipour Amini, A. Shaabani, A. Bazgir, *Catal. Commun.* **7** (2006), 843.
- (b) T-S. Jin, J-C. Xiao, Y-X. Chen, T-S. Li, *Chem. Research* **3** (2004), 190.
- [89] M. M. Heravi, F. Derikvand, F. F. Bamoharram, *J. Molecular Catalysis A: Chem.* **242(1-2)** (2005), 173.
- [90] T-S. Jin, H-X. Wang, C-Y. Xing, X-L. Li, T-S. Li, *Synthetic Commun.* **34(16)** (2004), 3009.
- [91] K. V. N. S. Srinivas, B. Das, *Synthesis*, **13** (2004), 2091.
- 92 [56] R. S. Bhosale, S. V. Bhosale, S. V. B hosale, T. Wang, P. K. Zubaidha, *Tetrahedron Lett.* **45(49)** (2004), 9111.
- [93] J. S. Yadav, S. P. Kumar, G. Kondaji, R. S. Rao, K. Nagaiah, *Chem. Lett.* **33(9)** (2004), 1168.
- [94] J. S. Yadav, B.V. S. Reddy, E. J. Reddy, T. Ramalingam, *J. Chem. Res. (S)* (2000), 354.
- [95] Y. Thirupathi Reddy, B. Rajitha, P. Narsimha Reddy, B. Sunil Kumar, V. P. G. Rao, *Synthetic Commun.*, **34(20)** (2004), 3821.
- [96] A. Shaabani, A. Bazgir, S. Arab-Ameri, *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **179(11)** (2004), 2169.

- [97] Y-F.Li, L-J. Li, J-T. Li, *Chemistry (Rajkot, India)* **1(9)** (2004), 628. Publisher: Trade Science Inc.
- [98] Y. Huang, F.Yang, C. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **127(47)** (2005), 16386.
- [99] D. Subhas Bose, M. Sudharshan, S.W. Chavhan, *ARKIVOC* (Gainesville, FL, United States) **3** (2005), 228.
- [100] I. Cepanec, M. Litvic, A. Bartolincic, M. Lovric, *Tetrahedron*, **61(17)** (2005), 4275.
- [101] C. O. Kappe, S. F. Falsone, *Synlett*, **7** (1998), 718.
- [102] H. El Badaoui, F. Bazi, R. Tahir, H. B.Lazrek, S. Sebti, *Catalysis Commun.*, **6(7)** (2005), 455.
- [103] H. El Badaoui, F. Bazi, S. Sokori, S. Boulaajaj, H. B. Lazrek, S. Sebti, *Lett. in Org. Chem.*, **2(6)** (2005), 561.
- [104] E. S. Putilova, G. V. Kryshthal, G. M. Zhdankina, N. A. Troitskii, S. G. Zlotin, *Russ. J. Org. Chem.*, **41(4)** (2005), 512.
- [105] G. Sivaprasad, P.T. Perumal, *J. Heterocyclic Chem.*, **42(5)** (2005), 863.
- [106] (a) H. Badaoui, F. Bazi, S. Tamani, S. Boulaajaj, M. Zahouily, H. Lazrek, S. Sebti, *Synthetic Commun.*, **35(19)** (2005), 2561.
- (b) E. Rafiee, H. Jafari, *Bioorg. Med. Chem.*, **16** (2006), 2463.
- [107] S. A. Kotharkar, M. R. Jadhav, R. R. Nagawade, S. S. Bahekar, D. B. Shinde, *Lett.in Org. Chem.*, **2(7)** (2005), 662.
- [108] R. S. Bhosale, A. M. Hashmi, P. K. Zubaidha, M. K. Dongre, *India. Heterocyclic Commun.*, **11(5)** (2005), 399.
- [109] M. S. Shingare, B. R. Madje, S. S. Shindalkar, M. N. Ware, *Chem.*, (Rajkot, India) **2(3-4)** (2005), 95.
- [110] J. Mabry, B. Ganem, *Tetrahedron Lett.* **2005**, Volume Date **47(1)** (2006), 55.
- [111] J. Azizian, A. A. Mohammadi, A. R. Karimi, M. R. Mohammadizadeh, *Applied Catalysis, A: General*, **300(1)** (2006), 85.
- [112] A. Hegedues, Z. Hell, I. Vigh, *Synthetic Commun.*, **36(1)** (2006), 129.
- [113] X. Wang, Z. Quan, F. Wang, M. Wang, Z. Zhang, A. Li, *Synthetic Commun.*, **36(4)** (2006), 451.
- [114] Z-T.Wang, L-W. Xu, C-G. Xia, H-Q. Wang, *Tetrahedron Lett.*, **47(8)** (2006), 1361.
- [115] Patent application Publication Srinivasan et al. N°. US 2005/0215790 A1 29, 09, 2005
- [116] (a) B. C Ranu, A. Hajra, U. Jana, *J. org. chem.*, **65(19)** (2000), 6270.
- (b) P. Selhi, M. Dabiri, M. A. Zolfigol, M. A. Fard, *Tetrahedron Lett.*, **44** (2003), 2889.
- [117] (a) N-Y.Fu, Y-F.Yuan, M-L. Pang, Ji-T. Wang, C. Peppe, *J. Organometallic Chem.*, **672(1-2)** (2003), 52.

- (b) N-Y.Fu, Y-F.Yuan, M-L.Pang, Ji-T. Wang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **24(1)** (2003), 79.
- (c) N-Y. Fu, M-L.Pang, Y-F. Yuan, Ji-T. Wang, *Youji Huaxue*, **23(10)** (2003), 1085.
- (d) M. A. P. Martins, M. V. M. Teixeira, W. Cunico, E. Scapin, R. Mayer, C. M. P. Pereira, N. Zanatta, H. G. Bonacorso, C. Peppe, Y-F.Yuan, *Tetrahedron Lett.*, **45(49)** (2004), 8991.
- [118] J. Lu, Y-J.Bai, Y-H. Guo, Z-J.Wang, H-R. Ma, *Chinese. J. Chem.*, **20** (2002), 681.
- [119] K. Ramalinga, P. Vijayalakshmi, T. N. B. Kaimal, *Synlett.*, **6** (2001), 863.
- [120] (a) J. Lu, Y. Bai, Z. Wang, B. Yang, H. Ma, *Tetrahedron Lett.*, **41(47)** (2000), 9075.
- (b) W-H. Li, J. Lu, H-R. Ma, *Yingyong Huaxue*, **18(7)** (2001), 566.
- [121] K. Ramalinga, P. Vijayalakshmi, T. N. B. Kaimal, *Synlett*, **6** (2001), 863.
- [122] (a) J. Lu, H-R. Ma, *Synlett*, **1** (2000), 63.
- (b) J. Lu, H-R. Ma, W-H. Li, *Youji Huaxue*, **20(5)** (2000), 815.
- (c) J. Lu, Y. Bai, *Synthesis*, **2002**, 4, 466.
- (d) J. Lu, F-L.Wang, Fei- Li; Y-J. Bai, W-H. Li, *Youji Huaxue*, **22(10)** (2002), 788.
- (e) K. Banerjee, A.K. Mitra, *J. Ind. Chem. Soc.*, **80(1)** (2003), 51.
- [123] A. Saini, S. Kumar, S. Sanjay, J.S. Sandhu, *Ind. J. Chem. Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, **43B (11)** (2004), 2482.
- [124] E. H. Hu, D. R. Sidler, U.-H. DOLLING, *J. Org. Chem.*, **718** (1998), 134.
- [125] L. Yang, Y. Guo, J. Lu, Y. Bai, *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong*, **14(6)** (2002), 710.
- [126] S. Kumar, A. Saini, J.S. Sandhu, *Ind. J. Chem. Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, **44B (4)** (2005), 762.
- [127] B. D Subhas, F. Liyakat, Mereyala Hari Babu, *J. org. Chem.*, **68(2)** (2003), 587.
- [128] (a) H. Xu, Y-G.Wang, *J. Chem. Research, Synopses*, **6** (2003), 377.
- (b) X. Fan, X. Zhang, Y. Zhang, *J. Chem. Research, S*, **9** (2002), 436.
- [129] (a) Abdel-fattah, A. A. Ashraf, *Chem. Synthesis*, **15** (2003), 2358.
- (b) M. A. Pasha, N. R. Swamy, V.P. Jayashankara, *Ind. J. Chem. Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, **44B (4)** (2005), 823.
- (c) Q. Yu, F. Wei, L. Huang, Z. Fang, W. Ma, *Abstracts of Papers, 230th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, Aug. 28-Sept. 1* (2005), 2005
- [130] (a) M. Gohain, D. Prajapati, J.S. Sandhu, *Synlett*, **2 (2004)**, 235.
- (b) K-Y. Lee, K-Y. Ko, *Bulletin of the Korean Chem. Soc.*, **25(12)** (2004), 1929.
- [131] (a) J. Lu, H. R. Ma, W. H. Li, *Chin. J. Org. Chem.*, **20** (2000), 815
- (b) J. Lu, H. R. Ma, W. H. Li, *Synlett*, **(2000)**, 63.
- (c) S. J. Tu, J. F. Zhou, P. J. Cai, H. Wang, J. C. Feng, *Synth. Commun.*, **32** (2002), 147.
- (d) J. Lu, Y. Bai, *Synthesis*, (2002), 466.

- (e) K. BANERJEE, A. K. Mitra, *J. Ind. Chem. Soc.*, **80** (2003), 51.
- (f) S. XUE, Y.-C. SHEN, Y.-L. Li, X.-M. SHEN, Q.-X. GUO, *Chinese J. Org. Chem.*, **20** (2002), 385.
- [132] (a) A. V. Narsaiah, A. K. Basak, K. Nagaiah, *Synthesis*, **8** (2004), 1253.
- (b) B. R. Madje, S. S. Shindalkar, M. S. Shingare, *Ind. J. Hetero. Chem.*, **14(2)** (2004), 179.
- [133] (a) D. Russowsky, F. A. Lopes, Victor S. S. Da Silva, Canto, F. S. Karen D'Oca, G. M. Marcelo, M. N. Godoi, *J. Braz. Chem. Soc.*, **15(2)** (2004), 165.
- (b) P. Afzal, V. P. Jayshankara, *Ind. J. Hetero. Chem.*, **14(3)** (2005), 261.
- [134] A. K. Misra, G. Agnihotri, S. K. Madhusudan, *Ind. J. Chem. Section B: Org. Chem. Including Med. Chem.*, **43B (9)** (2004), 2018.
- [135] S. Kumar, A. Saini, J. S. Sandhu, *Ind. J. Chem. Section B: Org. Chem. Including Medicinal Chemistry*, **43B (7)** (2004), 1485.
- [136] (a) H. Salehi, Q.-X. Guo, *Chin. J. Chem.* **23(1)** (2005), 91.
- (b) G.-L. Zhang, X.-H. Cai, *Syn. Commun.*, **36(6)** (2005), 829.
- [137] M. S. Shingare, B. R. Madje, R. Balaji, S. S. Shindalkar, M. N. Ware, *Chem. (Rajkot, India)* **2(5)** (2005), 158.
- [138] R. R. Nagawade, S. Kotharkar, A. Sandeep, M. Shinde, *Communications* **4** (2005), 150.
- [139] S. K. De, R. A. Gibbs, A. Richard, *Synthesis* **11** (2005), 1748.
- [140] (a) V. R. Choudhary, V. H. Tillu, V. S. Narkhede, H. B. Borate, R. D. Wakharkar, *Catal. Commun.*, **4(9)** (2003), 449.
- (b) Q. Sun, Y.-Q. Wang, Ze-M. Ge, Tie-M. Cheng, R.-T. Li, *Synthesis*, **7** (2004), 1047.
- [141] (a) D. Russowsky, F. A. Lopes, V. S. S. da Silva, K. F. S. Canto, M. G. Montes D'Oca, M. N. Godoi, *J. Braz. Soc.*, **5(2)** (2004), 165.
- (b) G. Sabitha, G. S. Reddy, K. Kiran, K. B. Reddy, K. J. S. Yadav, *Tetrahedron Lett.*, **44(34)** (2003), 6497.
- [142] (a) P. P. Baruah, S. Gadhwal, D. Prajapati, J. S. Sandhu, *Chem., Lett.*, **10** (2002), 1038.
- (b) G. Maiti, P. Kundu, C. Guin, *Tetrahedron Lett.*, **44(13)** (2003), 2757.
- (c) S. Rudrawar, *Synlett*, **7** (2005), 1197.
- [143] X. Han, F. Xu, Y. Luo, Q. Shen, *Eur. J. Org. Chem.*, **8** (2005), 1500.
- [144] A. Dondoni, A. Massi, S. Sabbatini, *Tetrahedron Lett.*, **42(27)** (2001), 4495.
- [145] (a) M. M. Khodaei, A. R. Khosropour, M. Beygzadeh, *Synth. Comm.*, **34(9)** (2004), 1551.
- (b) A. R. Khosropour, M. M. Khodaei, M. Beygzadeh, M. Jokar, *Heterocycles*, **65(4)** (2005), 767.
- [146] M. M. Khodaei, A. R. Khosropour, M. Jowkar, *Synthesis*, **8** (2005), 1301.



- [147] Debache, A.; Boulcina, R.; belfaitah, A.; Rhouati, S.; Carboni, B. *Chin. J. Chem.* **26** (2008), 2112.
- [148] Boumoud, T.; Boumoud, B.; Rhouati, S.; Belfaitah, A.; Debache, A.; Mosset, P. *E. J. Chem.*, **5** (2008), 688.
- [149] Boumoud, T.; Boumoud, B.; Rhouati, S.; Belfaitah, A.; Debache, A.; Mosset, P. *Acta Chim. Solv.* **55** (2008), 617.
- [150] (a) Y. Ma, C. Qian, L. Wang, M. Yang, *J. Org. Chem.* **65(12)** (2000), 3864.  
(b) L. E. Overman, J. P. Wolfe, *J. Org. Chem.* **66(9)** (2001), 3167.  
(c) R-F.Chen, C-T. Qian, *Chinese. J. Chem.* **20(5)** (2002), 427.
- [151] (a) A. S. Paraskar, G. K. Dewkar, A. Sudalai, *Tetrahedron Lett.* **44(16)** (2003), 3305.  
(b) H. Xu, Y-G. Wang, *Chinese. J. Chem.* **21(3)** (2003), 327.
- [152] (a) H. Xu, Y-G. Wang, *Ind. J. Chem. Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, **42B (10)** (2003), 2604.  
(b) Q. Yu, L. Huang, S. Yao, Z. Fang, W. Ma, Abstracts of Papers, 227th ACS National Meeting, Anaheim, CA, United States, **2004**, 2004, MEDI-323.
- [153] D. Gong, L. Zhang, C. Yuan, *J. Hetero. Chem.* **14(1)** (2003), 13.
- [154] (a) P. Shanmugam, G. Annie, P.T. Perumal, *J. Hetero. Chem.*, **40(5)**, (2003), 879.  
(b) R. Ghosh, S. Maiti, A. Chakraborty, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **217(1-2)** (2004), 47.  
(c) M. N. Godoi, H. S. Costenaro, E. Kramer, P. S. Machado, M. G. Montes D'Oca, D. Russowsky, *Quim. Nova*, **28(6)** (2005), 1010.
- [155] J. S. Yadav, B.V.S. Reddy, R. Srinivas, C. Venugopal, T. Ramalingam, *Synthesis*, **9** (2001), 1341.
- [156] M. J. Lusch, J. A. Tallarico, *Org. Lett.*, **6(19)** (2004), 3237.
- [157] W. Su, J. Li, Z. Zheng, Y. Shen, *Tetrahedron Lett.*, **46(36)** (2005), 6037.
- [158] P. Shanmugam, P.T. Perumal, *J. Chem. Research, S.*, **9** (2003), 601.
- [159] Y.T. Reddy, P. N. Reddy, B. S. Kumar, G.V.P. Rao, B. Rajitha, *In. J. Chem. Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, **44B (6)** (2005), 1304.
- [160] K. Ananda Kumar, M. Kasthuraiah, C. Suresh Reddy, *Tetrahedron Lett.*, **42(44)** (2001), 7873.
- [161] M. A. Pa Sha, V. P. J. Shankara, *Asian J. Chem.*, **17(3)**, (2005), 1858.
- [162] (a) S. Tu, F. Fang, C. Miao, H. Jiang, D. Shi, X. Wang. *Abstracts of Papers, 225<sup>th</sup> ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, March 23-27*, (2003), 2003.  
(b) S. Tu, F. Fang, S. Zhu, T. Li, X. Zhang, I. Zhuang, *Synlett* **3** (2004), 537.  
(c) S. Tu, F. Fang, S. Zhu, T. Li, X. Zhang, Q. Zhuang, *J. Hetero. Chem.*, **41(2)** (2004), 253.
- [163] M. M. Khodaei, P. Salehi, M. A. Zolfigol, S. Sirouszadeh, *Polish J. Chem.*, **78(3)** (2004), 385.
- [164] (a) M. Zhang, Y-Q. Li, M-Y. Zhou, *Chinese. J. Chem.*, **24(2)** (2006), 282.

- (b) M. Zhang, Y-Q. Li, *Syn. Commun.*, **36(7)** (2006), 835.
- [165] S. Tu, F. Fang, C. Miao, H. Jiang, D. Shi, X. Wang, *J. Chem. Research, S*, **9** (2003), 544.
- [166] F. Fang, H. Jiang, T-J. Li, S-L. Zhu, X-J. Zhang, *Xuzhou Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **21(2)** (2003), 75
- [167] Katritzky, A. R.; Singh, S. K. *ARKIVOC*, **xiii** (2003), 68.
- [168] Tanaka, K.; Toda, F. *Chem. Rev.*, **100** (2000), 1025.
- [169] Stadler, A.; Kappe, C. O. *J. Comb. Chem.*, **3** (2001), 624.
- [170] Ahn, B. J.; Gang, M. S.; Chae, K.; Oh, Y.; Shin, J.; Chang, W. *J. Industrial Eng. Chem.*, **14** (2008), 401.
- [171] Folkers, K.; Johnson, T.B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **55** (1933), 3781.
- [172] Sweet, F.S.; Fissekis, J.D. *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973), 8741.
- [173] Kappe, C.O. *J. Org. Chem.* **62** (1997), 720.

## ***Chapitre II : matériaux et techniques expérimentales***

## 1. Introduction

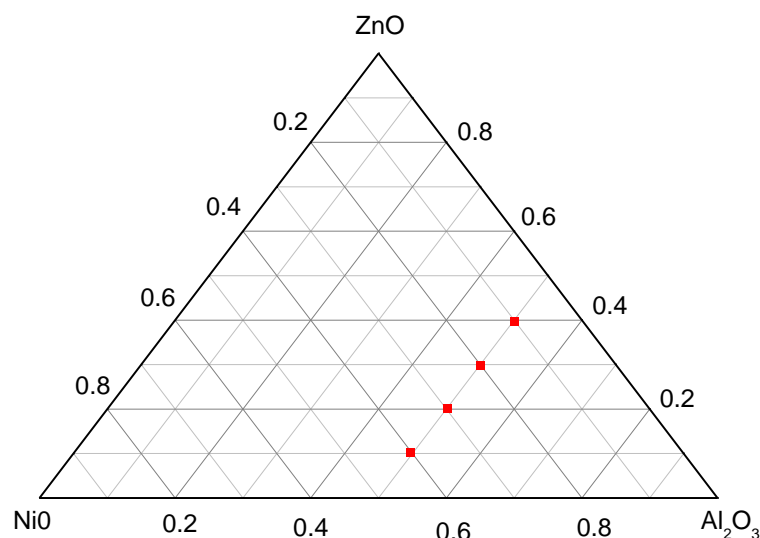
Ce chapitre est entièrement consacré aux méthodes d'élaboration des oxydes et aux techniques expérimentales qui permettent leur caractérisation. De ce fait, sa lecture n'est pas nécessaire à la compréhension des autres chapitres. Néanmoins il serait très bénéfique de lire la partie concernant la spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS), car c'est une technique intéressante et précieuse, notamment pour la caractérisation et l'analyse des surfaces des matériaux.

## 2. Méthodes d'élaboration des oxydes

L'intérêt porté aux propriétés des solides a entraîné le développement d'une grande variété de méthode pour les préparer, et la technique choisie pour la synthèse d'un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé et surtout du domaine de son application. De façon générale, les méthodes les plus utilisées sont celles les moins coûteuses et ne nécessitant pas de hautes températures. Les méthodes les plus courantes sont classées en deux types :

- ✓ La synthèse par voie sèche (à l'état solide)
- ✓ La synthèse par voie humide

Pour notre part, une seule méthode est utilisée pour la synthèse de tous les échantillons à savoir la co-précipitation [1-3]. Les phases synthétisées dans le cadre de ce travail sont toutes des oxydes mixtes quaternaires, elles sont dans les systèmes suivants :  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  et  $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$  (avec  $0 \leq x \leq 1$ ) ; un exemple de diagramme ternaire ZnO-NiO- $Al_2O_3$  pour le premier système est représenté sur la figure II.1.



**Figure II.1** : diagramme ternaire du système ZnO-NiO- $Al_2O_3$ .

## 2.1. Synthèse par voie solide

Elle est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire ; dans sa forme la plus simple, cette méthode consiste à chauffer le mélange de deux solides pour les faire réagir et former le produit désiré. Les composés de départ (des oxydes ou des carbonates) sont souvent mélangés avec des quantités adéquates, puis broyés minutieusement pour assurer une bonne dispersion. Ensuite les solutions solides sont traitées à hautes température, pendant des temps assez longs, pour permettre l'interdiffusion des ions à l'intérieur du solide et former les espèces chimiques désirées [4-6]. Mais cette méthode simple présente plusieurs inconvénients :

- ✓ Elle met en jeu des hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.
- ✓ La lenteur des réactions à l'état solide.
- ✓ L'hétérogénéité de la composition des produits et les particules formées sont de grandes tailles.

## 2.2. Synthèse par voie humide

Cette méthode est essentiellement utilisée pour obtenir des produits instables à haute température. Elle est basée sur le principe d'échange ionique entre un composé solide et la solution dans laquelle il est dissout, beaucoup de facteurs doivent être pris en considération dans ce type de réaction comme : le PH, la température, la cinétique de la réaction...etc.

Il existe de nombreuses méthodes de préparation d'oxydes mixtes qui entrent dans le cadre de la synthèse par voie humide, nous citons par exemple : la co-précipitation, le processus sol-gel, la méthode pechini, hydrothermal,....etc.

### 2.2.1. Synthèse par co-précipitation

Elle permet d'obtenir des solutions précurseurs par précipitations simultanée de deux cations (ou plus)  $M^{n+}$  et  $M'^{m+}$  (souvent des métaux). Et par l'action d'un agent précipitant (comme KOH ou  $NH_4OH$ ) sur le mélange de deux solutions de sels  $MX$  et  $M'Y$ , un précipité  $MM'Z$  se forme ( $X$  et  $Y$  sont des anions ou groupements anioniques de nature purement minérale, alors que  $Z$  peut être selon la nature de l'agent complexant, un groupement organique). Après filtration, les produits obtenus sont mal cristallisés ou bien amorphes et par chauffage prolongé, souvent entre  $600^\circ C$  et  $800^\circ C$  pendant des heures, l'oxyde souhaité est généralement obtenu.

De façon générale, les méthodes complexantes présentent de nombreux avantages par rapport à la synthèse par voie solide classique. D'une part, les cations sont mis en contact les uns avec les

autres à l'échelle moléculaire en solution, et les poudres obtenues sont donc beaucoup plus homogènes. De plus la stœchiométrie finale correspond dans la majorité des cas à la stœchiométrie des cations introduits en solution.

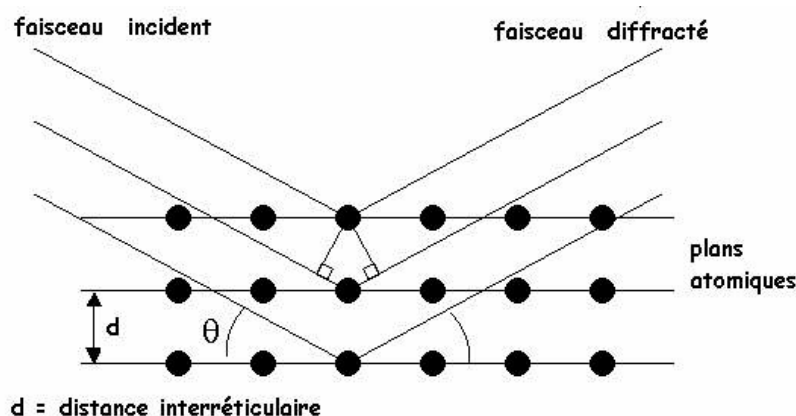
Ajouté à tous ceci l'économie d'énergie réalisée au cours des synthèses, car les poudres d'oxydes mixtes sont obtenues à des températures modérées (du moins plus basse que par voie solide), elles sont donc de plus faible granulométrie et révèlent une surface spécifique plus importante.

### 3. Techniques de caractérisation

#### 3.1. Diffraction de rayons X (DRX) sur poudre

Cette technique est d'une très grande importance car elle permet l'identification des phases cristallines d'un solide. Elle permet également de suivre l'évolution de la structure (symétrie cristalline, paramètres de maille et distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), de la cristallinité et de la taille des cristallites en fonction des traitements subis par les solides cristallins [7-8].

Lors de la diffraction de rayons X par un échantillon en poudre à orientation statique, il existe toujours un certain nombre de plans (hkl) séparés par une distance interréticulaire  $d_{hkl}$  (figure II.2) et compatible avec le rayonnement X incident, sous un angle d'incidence  $\theta$  et qui satisfait la loi de Bragg :  $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ .



**Figure II.2 :** Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg sur une famille de plans hkl.

L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 Advance Buker AX à goniomètre automatique, de l'Université de Jijel. Il est équipé d'un tube à anticathode de cuivre dont les longueurs d'onde,  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  égaux respectivement à 1,54056 Å et 1,54439 Å. Les conditions d'excitation sont les

suivantes :  $U = 40$  kV et  $I = 40$  mA. Le domaine angulaire (en  $2\theta$ ) balayé est compris entre  $10$  et  $90^\circ$  avec un pas de comptage de  $0.04^\circ$ .

Après l'enregistrement des diagrammes de diffraction X, les spectres sont analysés et comparés en se référant à la banque de données cristallographiques PCPDS pour identification, en procédant par comparaison des intensités des pics de diffraction. Par la suite le programme Celref version 3.0 [9], qui est basé sur la méthode des moindres carrés, est utilisé pour l'affinement des paramètres de mailles.

En l'absence de contraintes importantes, une estimation du diamètre moyen des cristallites est possible grâce à l'équation de Scherrer [10]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Ave  $d$  le diamètre des cristallites,  $K$  le facteur de forme ( $\approx 0,9$ ),  $\lambda$  la longueur d'onde de la source ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ),  $\theta$  l'angle de diffraction de la rai et  $\beta$  la largeur totale corrigée à mi-hauteur. Afin d'évaluer la largeur totale  $\beta$ , nous avons procédé à un affinement des profils de raies par des fonctions Gaussiennes à l'aide du logiciel Origin version 6.0 [11].

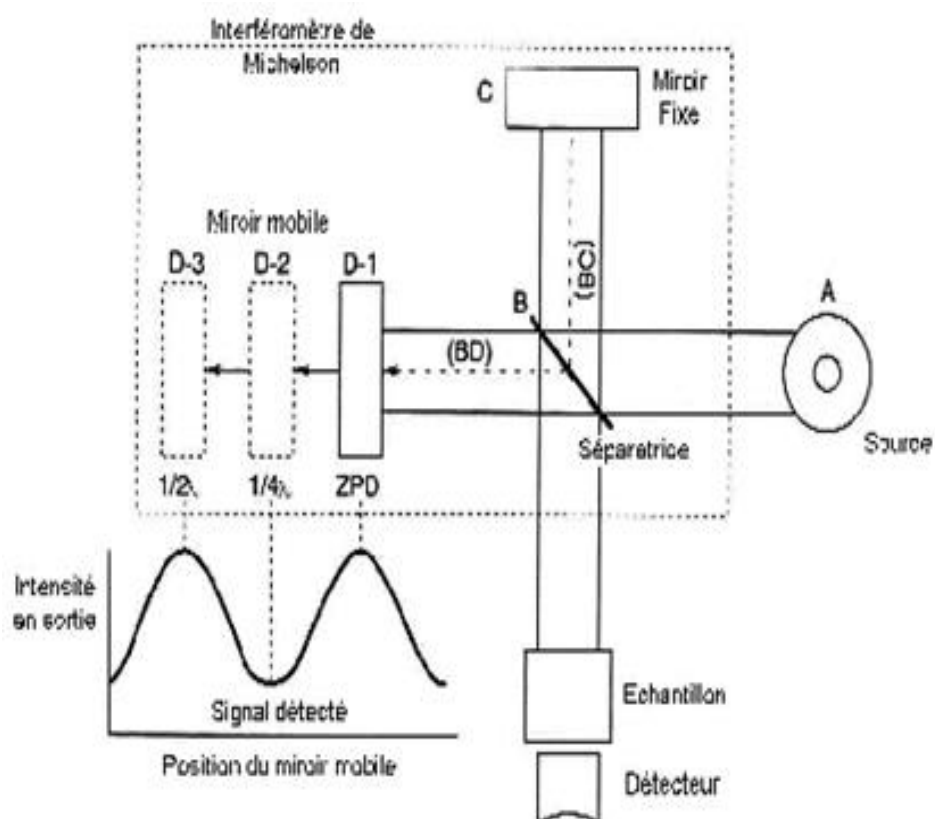
Il est à noter que plus la taille des cristallites diminue, plus les pics de diffraction sont larges. Et de façon générale, cette équation permet d'estimer le diamètre moyen d'une cristallite, en considérant que cette dernière est sphérique.

### **3.2. Absorption infrarouge (FTIR)**

Des solutions solides KBr-poudres sont préparées et pressées de façon à obtenir des pastilles de  $20$  à  $40$  mg, aussi minces que possibles pour qu'elles soient transparentes aux rayonnements infrarouges. Ces pastilles sont placées dans un porte échantillon et introduites dans une cellule en quartz, à température ambiante, dans un spectromètre à transformée de Fourier de type SHMADZU 8400 s. Le domaine de longueurs d'onde balayé est compris entre  $4000$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Les mesures sont réalisées au laboratoire de phytochimie et de pharmacologie de l'Université de Jijel sous la direction du Professeur Smail Khelili. Le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier est illustré sur la figure II.3.

Cette technique permet de détecter les fonctions chimiques présentes dans les poudres à partir de leurs fréquences de vibrations, et en particulier de suivre leur évolution avec la température. Dans le cas des oxydes, la spectroscopie infrarouge permet d'identifier les différentes liaisons métal

oxygène, ainsi que les différents sites octaédriques et tétraédriques occupés par les cations dans certains cas.



**Figure II.3 :** Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

### 3.3. Absorption UV-Visible (UV-VIS)

L'absorption des molécules dans les régions UV ou Visible permet d'obtenir des informations sur leur structure électronique. La spectroscopie électronique correspond à des transitions des électrons de valence d'un niveau à un autre.

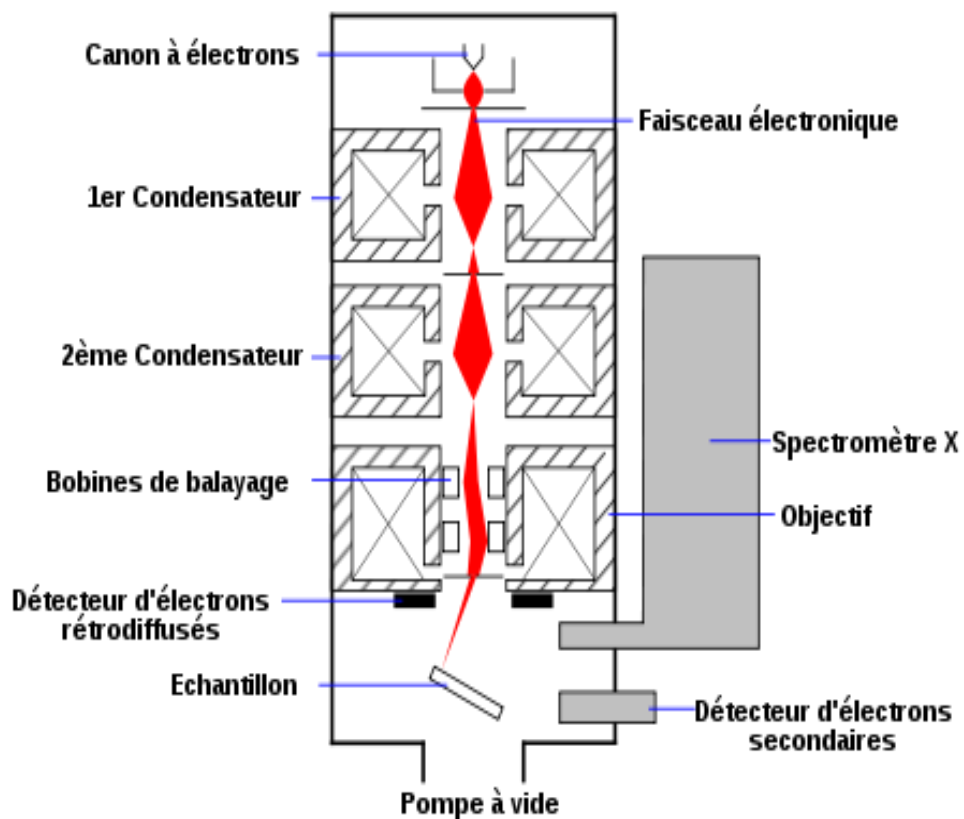
Les mesures sont réalisées au laboratoire de chimie de l'Université de Bilkent (Ankara, Turkey) sous la direction du Professeur Sefik Suzer. Le spectrophotomètre UV-Visible est de type AvaSpec-2048 (Avantess), utilisant WS-2 comme référence, et dont la gamme de longueur d'onde varie de 210 à 1200 nm. La ligne de base est réalisée à partir du spectre d'absorption du halon, composé qui absorbe la quasi-totalité de la lumière incidente. La technique consiste à étaler de petites quantités de poudres entre deux portes échantillons en quartz et bien presser. Ainsi préparée, les poudres sont placées dans la chambre d'analyse perpendiculairement à la sonde à faisceau pour enregistrer le spectre d'absorption.



## 4. Imagerie et microstructure

### 4.1. Microscopie électronique (MEB) – (EDAX)

Cette technique a permis d'observer la morphologie des poudres à différentes échelles et de déterminer les tailles de grains. Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB) 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 (figure II.4). Les images obtenues proviennent des électrons secondaires (contraste topographique) ou des électrons rétrodiffusés (contraste chimique).



**Figure II.4 :** Schéma d'un Microscopie électronique à balayage équipé d'un analyseur à dispersion d'énergie "EDAX".

Le microscope électronique à balayage utilisé est un modèle ZEISS EVO40 (Université de Bilkent, Ankara) offrant des images de très haute résolution, avec une tension d'accélération variant entre 0.2 et 30 KV. Les échantillons sont préparés en dispersant de très fine quantité de poudre dans l'acétone, puis en la collant directement sur le porte échantillons à l'aide d'un adhésif de carbone. Ce microscope a l'avantage d'analyser plusieurs échantillons à la fois.

En outre, cet appareil est également équipé d'un analyseur à dispersion d'énergie (EDAX) de modèle Quantax 400 qui permet une analyse qualitative et quantitative des éléments présents dans les échantillons. Le principe de la microanalyse repose sur la détection et le comptage des photons X émis par les atomes ionisés, suite au bombardement électronique de l'échantillon.

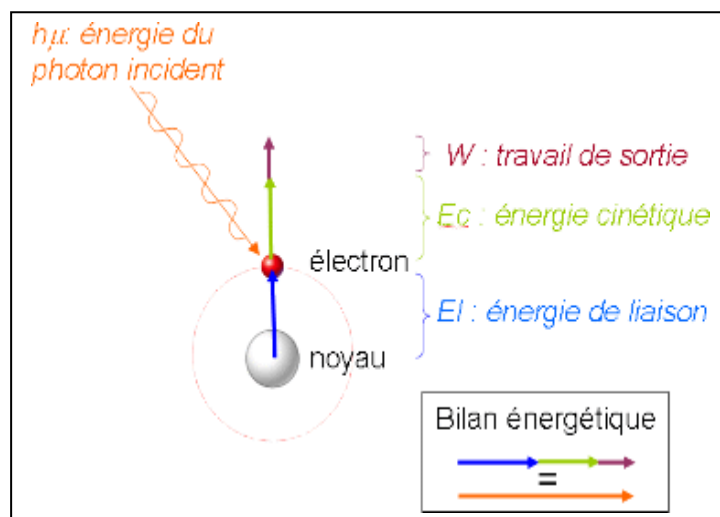
#### 4.2. Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectron induit par rayons X (XPS) est une méthode physique très importante, car elle permet d'une part d'identifier une espèce chimique (atome émetteur) et ses différents états de valence ou degrés d'oxydation et d'autre part de préciser la concentration relative des divers constituants d'un composé dans les premières couches superficielles (15-50 Å) [12].

Le principe de cette technique est représenté schématiquement sur la figure II.5A. Il consiste en une analyse sous ultraviolette d'un échantillon soumis à un flux de rayons X provenant le plus souvent de l'émission K $\alpha$  d'une anode en magnésium ( $E = 1253,6$  eV) ou en aluminium ( $E = 1486,6$  eV). L'impact de ce faisceau mono-énergétique de photon X provoque l'émission de photoélectrons (électrons de valence et électrons internes) des niveaux énergétiques atomiques de chaque élément présent, et dont l'énergie est inférieure à celle du rayonnement incident. Ces photoélectrons sont filtrés en énergie par un analyseur hémisphérique électrostatique et dénombrés par un détecteur. L'énergie cinétique mesurée directement est reliée à l'énergie de liaison des électrons sur les orbitales spécifiques par la simple relation de conservation d'énergie :

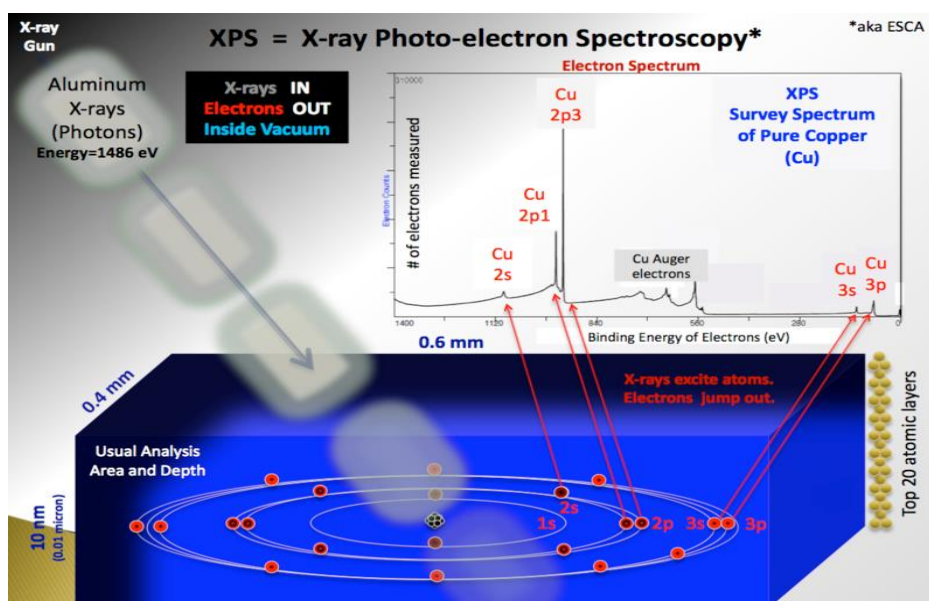
$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}}$$

avec :  $h\nu$  l'énergie du photon incident (pour notre étude, la source des rayons X est une anode en Mg dont l'énergie de la radiation K $\alpha$  est 1253.6 eV),  $E_{\text{liaison}}$  l'énergie de liaison de l'électron avec le noyau, et  $E_{\text{cinétique}}$  étant l'énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté.



**Figure II.5A** : représentation schématique du principe de la spectroscopie photoélectronique.

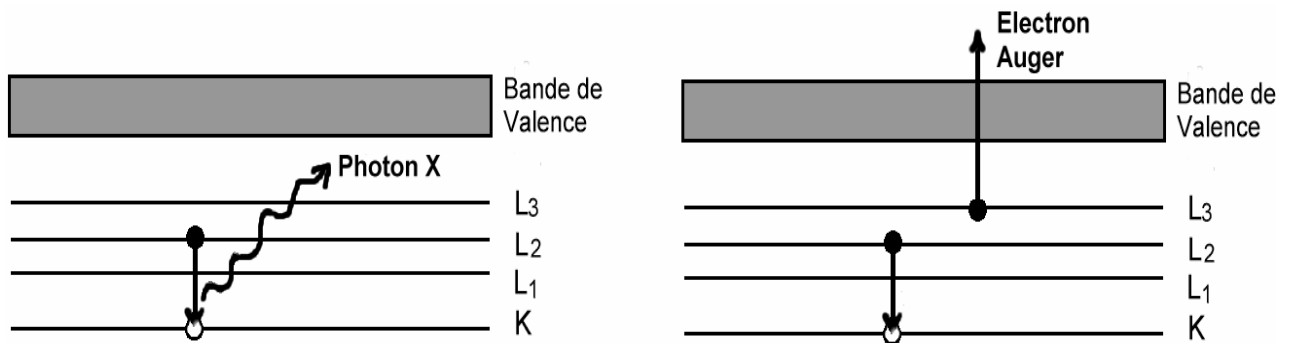
Chaque atome possède sa propre signature en termes de niveaux électroniques (un exemple du cuivre pur est porté sur la figure II.5B) et l'on peut alors identifier la nature des éléments présents en surface de l'échantillon sauf pour l'hydrogène et l'hélium.



**Figure II.5B** : Spectrephotoélectronique générale du cuivre pur.

L'analyse XPS provoque des lacunes électroniques sur les orbitales de cœur et entraîne l'excitation de l'atome. Des processus de désexcitation peuvent également se produire : le plus souvent par transition d'un électron d'une orbitale de plus basse énergie vers l'orbitale comportant la lacune, provoquant ainsi l'émission d'un électron appelé électron Auger et qui est à l'origine des

pics Auger. Ce processus de désexcitation multiélectronique fait intervenir trois niveaux énergétiques différents (XYZ) et il est référencé sous le terme transition Auger XYZ. (figure II.6)



**Figure II.6** : désexcitation par émission de photon X (à gauche) ou par processus Auger (à droite).

Les échantillons subissent d'abord un balayage global (Survey) en énergie entre 0 eV et 1200 eV de façon à déterminer les éléments présents à la surface de l'échantillon analysé. Les pics sont identifiés à partir des valeurs d'énergie de référence données par le logiciel WINSPEC [13] permettent ainsi d'identifier les différentes régions relatives aux pics principaux correspondant aux éléments analysés. Des accumulations de mesure (fenêtre) sont effectuées de manière à obtenir des spectres à haute résolution énergétique. Ces valeurs rapportées à des références (BRIGGS et SEAH [14]) nous renseignent sur les degrés d'oxydation des éléments concernés et par suite sur leur environnement. En règle générale, l'énergie de liaison augmente légèrement (quelques eV) avec le degré d'oxydation. La désomation de ces accumulations peut en outre renseigner sur l'abondance relative d'un état d'oxydation pour un élément donné par un calcul de pourcentage.

En pratique, avant tout traitement, les spectres sont recalés (calibrés) en énergie par rapport à la position théorique du carbone 1s à 284.6 eV [15] pour éliminer la contamination due au dioxyde de carbone atmosphérique. Après soustraction d'une ligne de base non linéaire de type Shirley [16], le logiciel permet de réaliser un traitement du spectre par décomposition des pics à l'aide d'une fonction mixtes gaussiennes/lorentziennes adéquate. Pour chaque pic caractéristique, le nombre de photoélectrons est compté et les aires des différents pics sont estimées et corrigées par un facteur de sensibilité  $\sigma$  [17] (appelée encore facteur de Scofield), qui dépend de l'orbitale atomique considérée pour chaque élément et du libre parcours moyen inélastique  $\lambda$  du photoélectron. Les facteurs de sensibilité des éléments étudiés sont reportés sur le tableau II.1.

**Tableau II.1** : Facteurs de sensibilité relatifs utilisés pour la quantification des éléments.

Transition XPS	Zn 2p	Cu 2p	Ni 2p	Al 2p	O 1s	C 1s
Facteur de sensibilité	18.01	15.87	13.92	0.57	2.85	1.00

La concentration atomique de chaque élément présent à la surface est ensuite calculée par rapport à celle du carbone de référence en appliquant la relation suivante :

$$\frac{[X]}{[C]} = \frac{N_x \sigma_c \lambda_c}{N_c \sigma_x \lambda_x}$$

avec  $N_x$  l'aire du pic,  $\lambda$  le libre parcours moyen des photoélectrons dans le solide, et  $\sigma$  la section efficace de photo-ionisation du niveau étudié [18].

La valeur du libre parcours moyen a été estimée à  $\lambda \sim E_c^{0,75}$  pour les composés inorganiques [19], telle que l'énergie cinétique est donnée par la relation :

$$E_c = (E_T - E_L)$$

avec  $E_T = 1253.6$  eV (radiation  $K\alpha$  du Magnésium)

Et enfin, Le pourcentage atomique (%) est estimé pour chacun des éléments sur la somme des concentrations totales par l'expression suivante :

$$\% X_i = \frac{[X_i]}{\sum [X_i]}$$

L'appareil utilisé est un spectromètre XPS modèle Kratos 300 avec une source de magnésium non monochromatique, dont l'énergie de la raie  $K\alpha$  est à 1253.6 eV. Dans toutes les mesures la pression est maintenue au dessous de  $10^{-8}$  Torr. Les mesures sont réalisées au laboratoire de chimie de surfaces de l'Université de Bilkent (Ankara) en Turkey par le Docteur Ivalina Avramova.

## 5. Mesure de surface spécifique

### 5.1. Méthode BET

La surface spécifique est un indicateur de la propriété catalytique des matériaux. Sa mesure repose essentiellement sur la détermination du volume gazeux nécessaire pour former une monocouche de gaz physisorbé à la surface de l'échantillon. Avant toute mesure, les échantillons sous forme de poudres sont dégazés sous balayage d'azote à 180°C pendant 12 heures (350°C

pendant 2 heures), puis refroidit à 0°C pendant 5 minutes. L'appareil utilisé est un Tristar 3000 (piloté par le logiciel win3000/nova win2) et la surface spécifiques est calculée par une mesure indirecte du volume adsorbé à 77 K, température de l'azote liquide. Les mesures sont réalisées au laboratoire de génie des procédés l'Université de Bejaia.

En 1938, Brunauer, Emmet et Teller [20] ont proposé une théorie de l'absorption physique des gaz sur les solides. Ils ont ainsi démontré qu'il existe une relation entre la quantité du gaz adsorbé par unité de masse du solide étudié et la pression d'équilibre du gaz. La relation obtenue porte naturellement leur nom et prend la forme suivante :

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

avec :  $P$  la pression d'équilibre,  $P_0$  la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure,  $V$  étant le volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression  $P$ ,  $V_m$  le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir une entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat et  $C$  est une constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

Cette équation est largement utilisée dans le domaine de la catalyse, cependant elle n'est valable que pour un domaine de pression relative  $P/P_0$  compris entre 0.05 et 0.35. En dehors de domaine, le caractère hétérogène de la surface aux faibles pressions relatives, ainsi que l'apparition d'interaction entre les molécules d'adsorbat lorsque la pression relative atteint une valeur élevée sont totalement contraires aux hypothèses émises par Brunauer, Emmet et Teller et ne peuvent plus être négligés si l'on désire obtenir une valeur significative de la surface du matériau.

Le tracé du premier membre de l'équation de la BET en fonction de  $P/P_0$  dans le domaine de sa validité, permet d'accéder à la valeur d'une monocouche  $V_m$  et la surface spécifique  $S_{BET}$  s'obtient alors par l'intermédiaire de l'équation suivante :

$$S_{BET} = \frac{\sigma V_m N}{V}$$

Avec  $\sigma$  la surface occupée par une molécule d'adsorbat : 1.62 nm<sup>2</sup> à 77 pour l'azote,  $N$  est le nombre d'Avogadro et  $V_m$  le volume occupé par une mole de gaz : soit 22414 cm<sup>3</sup>/mol.

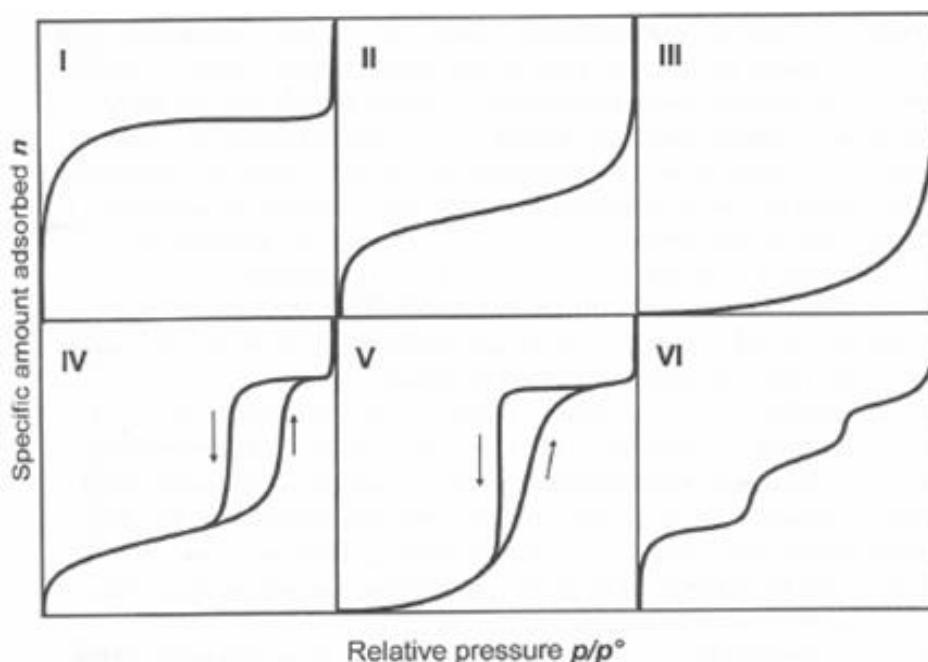
## 5.2. Isothermes d'adsorption-désorption

L'étude du phénomène d'adsorption physique des gaz sur un solide permet aussi d'accéder à la taille des pores à l'aide de courbes appelées isothermes d'adsorption. En effet Barrett, Joyner et Halenda [21] ont montré qu'il existe une relation simple entre le rayon de pores d'un solide et la pression d'équilibre  $P$ . Elle s'écrit de la manière suivante et la méthode porte le nom de BJH du nom de ses auteurs.

$$R_p = t + \frac{C_1}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}$$

avec  $R_p$  le rayon du pore,  $t$  l'épaisseur de la couche adsorbée et  $C_1$  une constante caractéristique de la couche adsorbée.

Le trace de la courbe permet de classer les matériaux en trois catégories selon la taille de leurs pores : les microporeux dont le diamètre est inférieur à 2 nm, les mésoporeux dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm et les macroporeux dont le diamètre est supérieur à 50 nm. Cette classification a été établie par Dubinin [22].



**Figure II.7 :** Représentation des six types d'isothermes d'adsorption physique selon Brunauer (Vads = Volume d'azote adsorbé  $P/P_0$  = Pression relative).

Par ailleurs, les isothermes d'adsorption physiques d'un gaz sur un solide sont classées en six familles principales notées de I à VI et qui sont représentées sur la figure II.7. C'est la notation la

plus utilisée pour décrire les phénomènes d'adsorption physique [23-25]. Elles se corrént directement à la taille et la forme des pores.

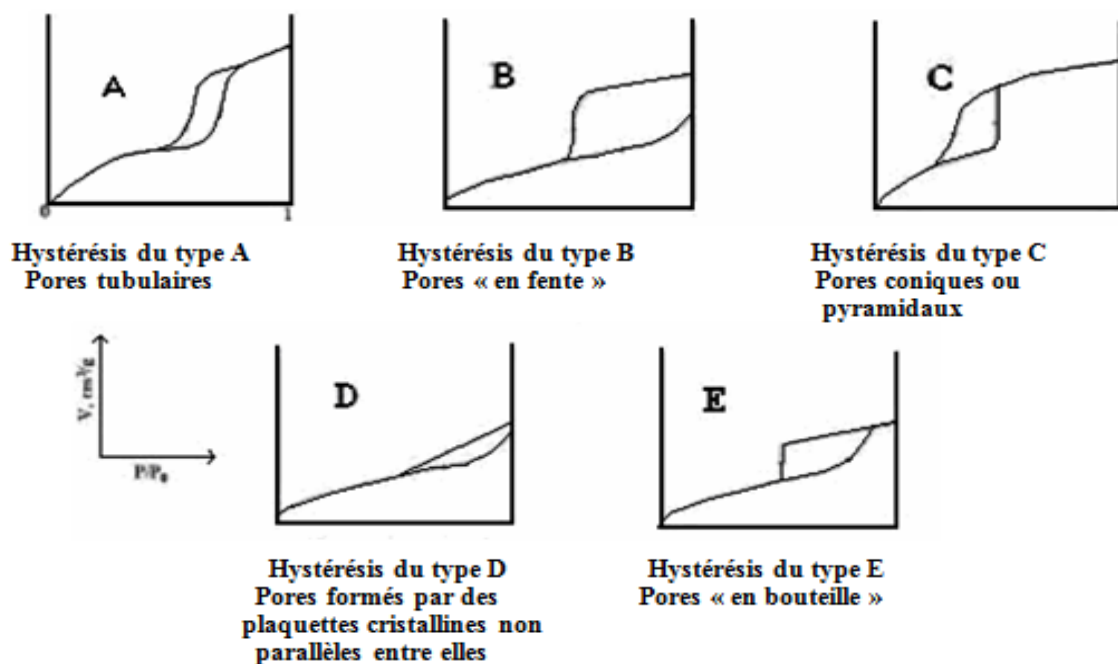
✓ Les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux (diamètres des pores inférieurs à 20 Å), il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées.

✓ Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètres supérieurs à 500 Å (macropores), et qui caractérisent une adsorption multimoléculaire.

✓ Alors que les isothermes de type IV et V caractérisent les solides mésoporeux (diamètres des pores compris entre 20 et 500 Å).

✓ Et en fin l'isotherme de type VI correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Après avoir atteint la saturation ( $P/P_0 = 1$ ), survient le phénomène de désorption, qui est le mouvement des molécules de gaz s'éloignant de la surface du solide. Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y a alors apparition d'un phénomène d'hystérésis : représentant la quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption pour une valeur  $P/P_0$  donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V, et quelquefois pour les isothermes II et III. Les différents types d'hystérésis classiquement obtenus ont été classés en A, B, C, D et E par DeBoer [26]. Ils sont représentés sur la figure II.8. Et en fonction du type d'hystérésis obtenu, on peut déterminer la forme des pores du solide analysé.



**Figure II.8 :** Classification selon DeBoer des cinq types d'hystérésis.



### 5.3. Caractère acido-basique des catalyseurs

La surface d'un matériau en générale a une structure chimique et des propriétés physiques très différentes de celles du matériau considéré dans sa masse. La connaissance des propriétés de la surface d'un solide, en l'occurrence sa surface spécifique, la taille et le volume des pores, et la compréhension des phénomènes liés à sa surface présentent un intérêt très particulier. C'est le cas de la chimie des matériaux, où la maîtrise des propriétés oxydo-réductrices et acido-basiques de surface liées à l'environnement et la nature des cations est souvent déterminante pour des applications en catalyse hétérogène.

La configuration électronique du cation et son environnement jouent un rôle crucial dans ces propriétés. La coordinence et la symétrie du cation vont bien sûr influencer les propriétés acido-basiques, un environnement tétraédrique engendrant plus d'acidité qu'un site octaédrique comme dans le cas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de type spinelle lacunaire [27]. La nature de l'acidité de surface (Lewis ou Brønsted) du catalyseur conditionne aussi son utilisation en catalyse hétérogène.

Dans un grand nombre de réactions organiques, telles que l'alkylation ou l'acylation de groupements aromatiques, la polymérisation ou l'échange d'halogène, les catalyseurs doivent développer des propriétés acides mais aussi une surface spécifique importante et une bonne stabilité thermique. C'est le cas des zéolites par exemple [28], qui présentent à la fois des surfaces importantes et un grand nombre de sites acides. Leur utilisation vient aussi de la particularité de l'oxygène qui possède la deuxième plus importante électronégativité et ainsi renforce l'acidité de Lewis autour du cation.

La non-stœchiométrie est également un facteur déterminant dans l'optimisation de quelques propriétés particulières, comme la conductivité ionique qui est principalement assurée par la création des lacunes d'oxygènes à la surface. Il faut noter toutes fois que la stœchiométrie à la surface d'un solide n'est pas toujours la même au cœur du matériau. Toutes ces caractéristiques permettent de déterminer la nature des sites actifs, ainsi que leur nombre à la surface : soit acide ou basique.

L'incorporation d'un anion plus électronégatif tel que le fluor doit augmenter l'activité du catalyseur en améliorant ses propriétés acides [29]. Il permet en effet de renforcer d'une part l'acidité de Lewis en polarisant plus fortement la liaison M-F ; par ailleurs, cette liaison M-halogène à caractère ionique va accroître la covalence des liaisons M-O(H) environnantes et rendre ainsi le proton  $\text{H}^+$  plus labile et donc créer de l'acidité de Brønsted.

## 6. Test catalytique et caractérisation des produits

Pour tester l'activité catalytique de nos échantillons, le choix s'est focalisé sur la réaction de Biginelli [30], qui est d'une très grande importance dans la chimie organique et notamment en chimie pharmaceutique. C'est une réaction de condensation d'un aldéhyde, d'un  $\beta$ -cétoester (ou  $\beta$ -dicétone) et de l'urée (thiourée) pour la synthèse des aryl-3,4 dihydropyrimidinones.

A notre connaissance, les oxydes mixtes de type spinelles n'ont jamais été utilisés dans la catalyse de réactions impliquant la synthèse d'hétérocycles. Ceci est valable pour des spinelles mère ou spinelles dopés. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la réaction de Biginelli qui donne des DHPMs, une famille de molécules possédant des propriétés pharmacologiques très promotrices.

### 6.1. Spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN a été utilisée pour l'identification de la structure des dihydropyrimidinones obtenues après recristallisation et calcul des rendements. Elle est réalisée au laboratoire de l'Université de Liège (Belgique) sous la direction du Professeur Bernard Pirotte.

L'appareil utilisé est un F. T Bruker 500 MHz, qui fonctionne à une fréquence de 400,13 MHz pour le proton et à 100,62 MHz pour le carbone 13. Le solvant utilisé est le DMSO- $d_6$  à cause de la bonne solubilité des DHPMs dans ce solvant. La référence utilisée est le tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements  $\delta$  sont mesurés en ppm, tandis que les constantes de couplage  $J$  sont mesurées en hertz (Hz). Plusieurs abréviations ont été utilisées : s (singulet), d (doublet), t (triplet) et m (multiplet).

### 6.2. Température de fusion ( $T_f$ )

La mesure des points de fusions de tous les produits est réalisée dans notre Université sur un banc Kofler et ne sont pas corrigés.

### 6.3. Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince a été effectuée sur des plaques d'aluminium recouvertes de gel de silice (mm) 60-f<sub>524</sub>. Les phases mobiles utilisées sont l'acétate d'éthyle, et l'hexane. La révélation a été réalisée à 254 et 366 nm. La CCM a été utilisée pour suivre l'état d'avancement des réactions, contrôler la pureté des composés synthétisés et déterminer les rapports frontaux  $R_f$ .

## Bibliographie

- [1] G. F. Hetting, H. Worl, H.H. Weiter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **283** (1956), 207.
- [2] R.J.H. Voorhoeve, D.W. Jonhson RJ, J.P Remrike et P.K. Gallagher, *Science*, **195** (1977), P.827.
- [3] G. Aguilar-Rios, M. Valenzuela, P. Salas, M. Armendariz, P. Bosh, G. Del Toro, R. Silva, V. Bertin, S. Castillo, A. Ramirez-solis, I. Schifter, *Appl. Catal., A. Gen.* **127** (1995), 65-75.
- [4] L. Smart et E. Moore, *Introduction à la Chimie du Solide*, Masson Paris (1997), chapitre 3.
- [5] W. S. Hong, L. C. De Jonghe, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (12) (1995), 3217-3224.
- [6] A.K. Cheethan and P. Day, *Solid State Chemistry: Techniques*, Oxford University Press, Oxford (1987), chapter 1.
- [7] H.P. Klug and L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons (1974).
- [8] J.-P. Eberhart, *Analyse structurale et Chimique des Matériaux*, Dunod Bordas, Paris (1989).
- [9] U.D. Altermatt and I.D. Brown, *Acta, Cryst* **A34** (1987), 125-130.
- [10] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, London, (1978).
- [11] Copyright c 1991-1999, Microcal Software, Inc. One RoundhousePlazaNorthampton, M A 01060 USA.
- [12] L.C. Feldman and J.W. Mayer, *Fundamentals of surface and thin film analysis*, Elseivier 1989.
- [13] Laboratoire Interdépartemental de Spectroscopie Electronique–LISE, Facultés Universitaires N. D. Paix, Rue de Bruxelles, 61 B-5000 NAMUR (Belgique).
- [14] D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger rand X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, JohnWiley & Sons, New York 1983.
- [15] T. L. Barr, S. Seal, K. Bozniak, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**(1) (1997), 181-186.
- [16] D.A. Shirley, *Physical Review* **B5** (1972), 4709.
- [17] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomden, J. Chastain (EDS), *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer, Eden Prairie, Minnesota 1992.
- [18] Scofield J. H., Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **8** (1976), 129-137.
- [19] C. D. Wagner, L. E. Davis and W. M. Riggs, *The energy dependence of the electron mean free path. Surface and Interface Analysis* **2**, (1980), 53-55.
- [20] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60** (1938), 309.
- [21] E.P. Barrett, L.G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73** (1951), 373.
- [22] M. M. Dubinin, *Chemistry and Physics Carbon*, **2** (1966), 51-120.
- [23] B. P. Bering, M. M. Dubinin, *J. Serpinsky, Colloid and Interface Int. Sci.*, **21** (1966), 378.

- [24] S. J. Gregg, K. S. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity (52<sup>nd</sup> Edition), Eds Acad Press, (1982).
- [25] K. S. Sing, J. Por. Mat., **2** (1995), 5.
- [26] J. H. DeBoer, C. B. Lippens, Journal of Catalysis, **3** (1964), 38-43.
- [27] O. Boese, E. Kemnitz, A. Lippitz, W.E.S Unger, 7th Eur. Conf. On Appl. of Surf. And Interf. Anal. (ECASIA 97), Goetegorg, Sweden, **189** (1997), june 16-20.
- [28] J.M. Thomas, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1991) 555.
- [29] A.K. Ghosh, R.A. Kydd, Catal. Rev. Sci. Eng. **27(4)** (1985), 539.
- [30] P. Biginelli, Gazz. Chim. Ital., **23** (1893), 360-416.

## *Travaux réalisés*

### *Chapitre III : synthèse et caractérisation des solutions solides $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$*

## 1. Introduction

Si le composé  $ZnAl_2O_4$  à structure spinelle a fait l'objet de caractérisation structurales et propriétés physico-chimiques diverses [1,4], peu de travaux ont été consacrés aux solutions solides  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 < x < 1$ ). Dans la plupart des cas, la méthode d'élaboration (synthèse et traitements thermiques) constitue l'étape clé et doit être considérée comme une étude à part entière pour aboutir à de propriétés physiques et chimiques maîtrisées.

Ce chapitre est consacré aux oxydes mixtes  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  sous forme de poudres. Après synthèse de ces poudres selon les processus présentés au chapitre II ; nous avons procédé à leur caractérisation, après traitements thermiques et broyages alternés, par diffraction de rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR) afin de suivre l'évolution des structures avec leur traitement à différentes températures. La forme et la taille des grains ont été observées par le microscope électronique à balayage (MEB). La surface des matériaux a été analysée pour différents taux de nickel par spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) pour estimer la composition de la surface et éventuellement évaluer les différentes liaisons existantes. Enfin des mesures de surfaces spécifiques par la méthode BET sont présentées pour rendre compte de leur capacité à être utilisé comme catalyseur.

## 2. Synthèse des catalyseurs

En un premier temps, nous avons procédé à une synthèse par co-précipitation en solution aqueuse, voie classiquement utilisée au laboratoire, pour obtenir des oxydes mixtes de formule générale  $Zn_{(1-x)}M_xAl_2O_4$  où  $M = Ni, Cu$ , où une combinaison de ces métaux de transition.

Les produits de départ sont des nitrates commerciaux de métaux (Biochem) et de pureté supérieure à 98%.

La méthode consiste à préparer des solutions aqueuses de nitrates de métaux, puis à les mélanger ensemble sous agitation magnétique à température ambiante pendant environ 15 minutes. Ainsi préparée, la solution est diluée avec l'eau distillée. En suite, une solution d'ammoniaque 24% est ajoutée goutte à goutte sous contrôle d'un pH-mètre pour neutraliser la solution et former un chélate. Le mélange est ensuite filtré et séché à 110 °C dans l'étuve pendant plusieurs heures. Les poudres obtenues sont ensuite broyées longuement puis calcinées dans un four à moufle (LM 312.07) à 400 °C sous air pour éliminer les nitrates, et en fin calcinées à 800 °C pendant 5 à 6 heures pour obtenir de fines poudres homogènes de structures spinelle confirmée par diffraction de

rayons X. Il faut noter par ailleurs la grande variété de couleur des poudres obtenues au cours de nos synthèses et notamment au cours des cycles de calcination.

Nous rappelons brièvement la réaction principale mise en jeu :



Plusieurs compositions ont été préparées avec un taux de Nickel  $x$  variant de 0 à 1 en suivant le même procédé de synthèse et en conservant les mêmes conditions opératoires (température, pH et cinétique). Il faut noter que la méthode de co-précipitation (ou de complexation de façon générale) est la plus adaptée pour l'investigation des propriétés catalytiques du fait que les poudres obtenues sont beaucoup plus homogènes avec une faible granulométrie et que la stœchiométrie finale correspond dans la majorité des cas à la stœchiométrie des cations introduits dans la solution.

Par ailleurs, des enregistrements de spectres de diffraction de rayons X et infrarouge sont effectués à différentes température de calcination (soient à 400°C pour chasser complètement les nitrates, puis à 600°C et enfin à 800°C) pour un des échantillons de la famille de spinelle  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ , en l'occurrence la composition  $x = 0.1$ , afin de suivre de façon plus détaillée l'évolution de la structure spinelle ainsi que son spectre infrarouge en fonction de la température de traitement.

### 3. Spectres de diffraction des rayons X des oxydes synthétisés par co-précipitation

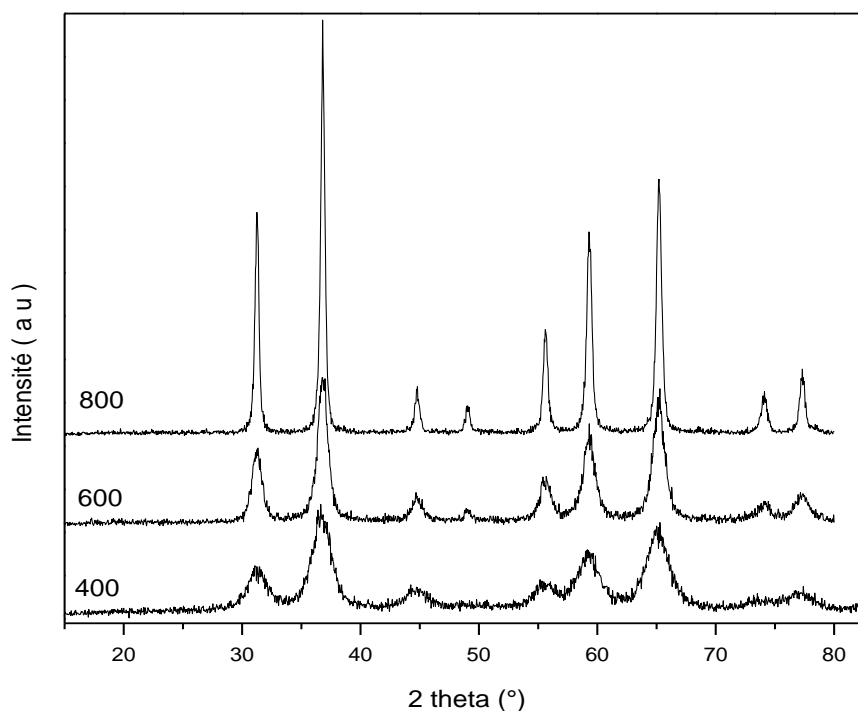
Après chauffage à 800°C pendant 6h, les poudres sont refroidies, puis caractérisées par diffraction des RX à l'aide d'un diffractomètre en poudre D8-Advance Bruker AXS en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  d'une anticathode en Cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1.54056 Å. La position et le fitting du profil des pics sont déterminés par le programme Origin version 6.0 [5] en utilisant une fonction de Gauss, et l'affinement des paramètres de mailles est réalisé en moyen du logiciel Celref version 3.0 [6]. Et enfin, la taille moyenne des cristallites  $d_{\text{RX}}$  des échantillons est calculée à partir de la longueur à mi-hauteur du profil de diffraction des pics en employant l'équation de Scherrer.

Nous présenterons en un premier lieu l'évolution structurale de la phase  $x = 0.1$  en fonction de la température de calcination, puis nous enchaînerons avec toutes les compositions du système  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  pour  $0 \leq x \leq 1$ .

### 3.1. Evolution du spectre DRX de la phase $x = 0.1$

Les diagrammes de diffraction des RX enregistrés pour la phase  $x = 0.1$  en fonction de la température de calcination (entre 400 et 800 °C) sont représentés sur la figure III.1.

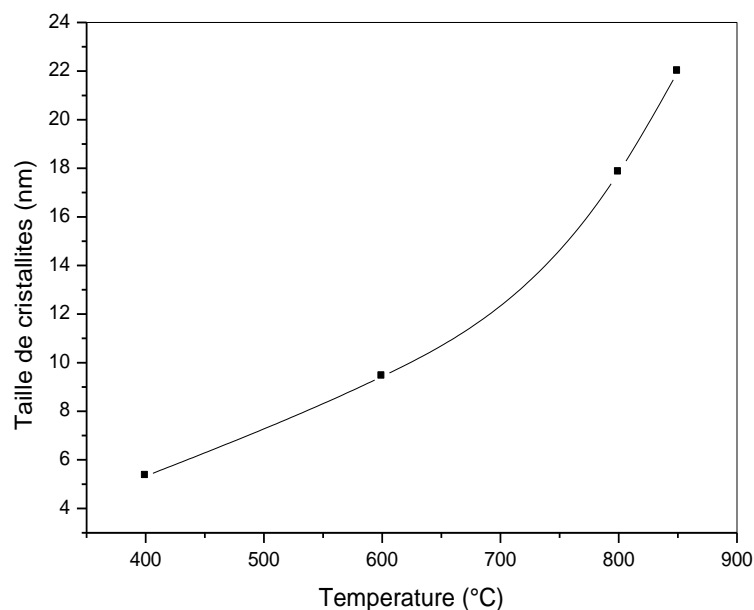
L'analyse des spectres obtenus indiquent que la phase spinelle apparaît à de basse température, soit à 400 °C. Les pics sont plus larges et moins intenses, puis s'affinent et s'intensifient au fur et à mesure que la température augmente pour atteindre la phase pure à 800 °C.



**Figure III.1 :** Diagramme de diffraction des RX de la phase  $x = 0.1$  en fonction de la température de calcination.

Par ailleurs, les spectres de diffraction de rayons X ont permis aussi de suivre l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de calcination. En effet, les résultats ont montré que la valeur moyenne  $d_{DRX}$  des cristallites calculée à partir du profil du pic le plus intense (311) par l'équation de Sherrer, augmente lorsque la température augmente, ce qui est bien illustré sur la figure III.2. L'évolution est presque monotone entre 400 °C et 800 °C, mais moins importante au-delà et une valeur de 21.98 nm est obtenue à 850 °C.



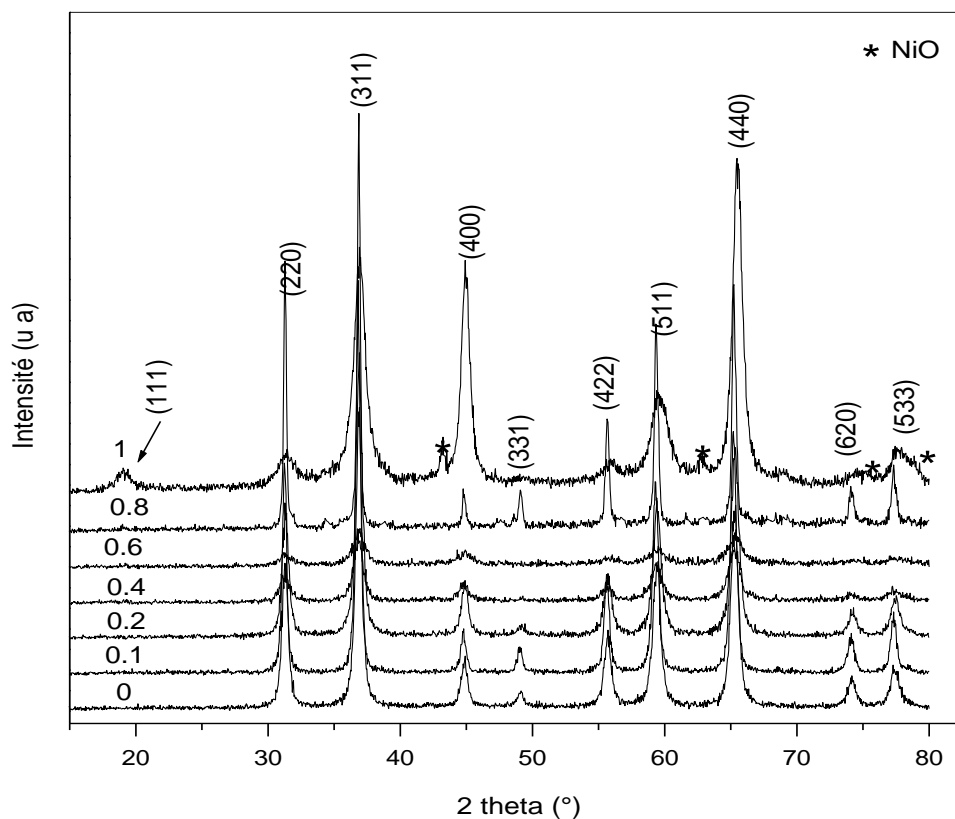


**Figure III.2 :** Variation de la taille des cristallites en fonction de la température de calcination pour la composition  $x = 0.1$ .

### 3.2. Spectres de diffraction des rayons X du système $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$

Le diagramme de diffraction des RX du système  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) est représenté sur la figure III.3. Les spectres indiquent que toutes les phases sont essentiellement pures, et révèlent une seule phase spinelle, sauf pour la composition  $x = 1$ , qui montre l'apparition d'une phase secondaire bien distincte, correspondant à l'oxyde de nickel NiO. Tous les pics du système sont comparables à ceux du spinelle de base  $ZnAl_2O_4$  ( $x = 0$ ) de la banque de données JCPDS [7]. Ils sont indexés respectivement (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (620) et (533) dans le système cubique avec le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  (n° 227).

Pour la composition  $x = 1$ , les pics qui apparaissent à  $2\theta = 43.18^\circ$ ,  $62.85^\circ$ ,  $75.17^\circ$  et  $79.14^\circ$  sont en accord avec la structure cubique à face centrée (CFC) de la structure cristalline de NiO et peuvent être indexés comme (200), (220), (311) et (222) (JCPDSPDF N° : 04-0835). Néanmoins, il faut noter que le pic (111) ne peut être observé car il est confondu par le pic le plus intense (311) de la structure spinelle (phase principale)  $NiAl_2O_4$ .



**Figure III.3 :** Diagramme de diffraction des RX du système  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) obtenus à  $800^\circ C$ .

Il faut noter, toutes fois qu'une petite différence est relevée dans les spectres pour les valeurs de  $2\theta$  allant de  $44.5^\circ$  à  $50^\circ$  pour certains taux de substitution du Nickel, notamment pour les pics (400) et (331). En effet, les intensités de ces pics sont très sensibles à l'inversion, et un affinement global de la structure par la méthode de Rietveld [8] s'avère nécessaire pour s'en rendre compte et éventuellement déterminer la position des atomes pour chaque phase.

Par ailleurs, l'analyse des spectres de diffraction des rayons X pour toutes les compositions dans l'intervalle de  $2\theta$  allant de  $44.5$  à  $50^\circ$ , soit pour les réflexions (400) et (331), indique qu'il y a une évolution d'une inversion plus ou moins importante en fonction du taux de nickel. Une estimation simple des rapports de leurs intensités a permis d'avancer a priori que le taux d'inversion augmente avec la teneur en nickel (voir annexe 1).

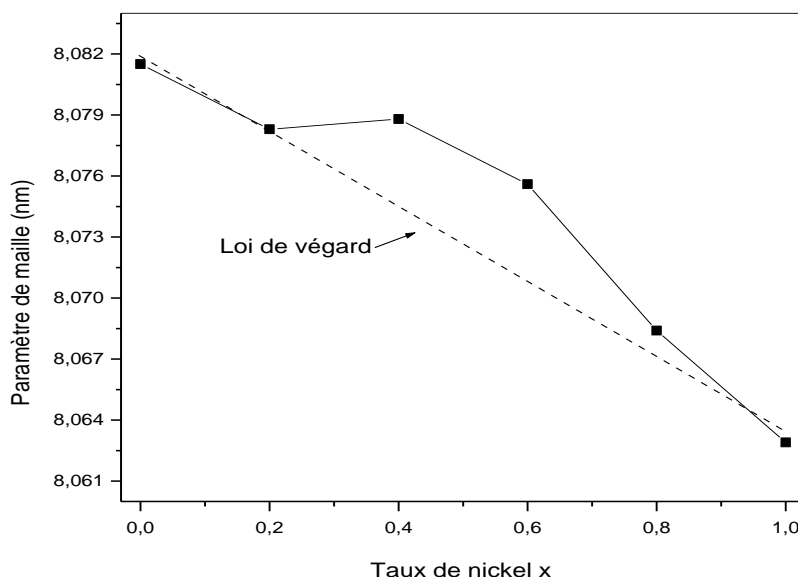
### 3.3. Evolution des paramètres de maille du système $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ pour $0 \leq x \leq 1$

Un affinement préliminaire des paramètres de mailles des poudres d'oxydes  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  a été effectué par le programme Celref 3.0, et les valeurs obtenues en fonction de la teneur en nickel sont donnés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : paramètres cristallins et volumes de mailles des oxydes  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

x	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1
a (Å)	8.0815	8.0784	8.0783	8.0788	8.0756	8.0684	8.0629
Volume (Å <sup>3</sup> )	527.807	527.200	527.181	527.279	526.653	525.245	524.172

La figure III.4 illustre graphiquement l'évolution du paramètre cristallin de toutes les phases en fonction de la teneur en nickel. Comme prévu, le paramètre cristallin décroît sur l'ensemble de l'intervalle étudié du fait que le rayon du cation  $Ni^{2+}$  ( $d^8$ ) est inférieur à celui de  $Zn^{2+}$  ( $d^{10}$ ), et que le réseau  $ZnAl_2O_4$  ( $x = 0$ ) correspond à un spinelle normal où les cations  $Zn^{2+}$  occupent uniquement les sites tétraédriques [9]. Néanmoins, la loi de Végard (Cette loi stipule que seul la taille des ions impose la variation des paramètres cristallins) [10] n'est pas vérifiée surtout dans le domaine de compositions  $0.4 \leq x \leq 0.6$ . En effet, il y a comme une expansion de la maille (déviation de la loi de Végard) pour ces deux compositions. Ceci peut être expliqué par le phénomène d'inversion, qui est fréquemment rencontré dans ce type de spinelle ou par une distribution aléatoire des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques.



**Figure III.4** : Evolution du paramètre de maille a (Å) pour le système  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Lorsque les cations  $Ni^{2+}$  sont introduits dans le réseau spinelle, ils occupent à la fois les sites tétraédriques (8a) et octaédriques (16d). Dans le cas où des cations  $Ni^{2+}$  occupent des sites octaédriques (16d), alors une quantité équivalente d'ions  $Al^{3+}$  occupe les sites tétraédriques. On s'attend alors à des structures partiellement inversées, puisque les cations  $Ni^{2+}$  ont une préférence

pour la coordinence octaédrique. En effet, d'après la théorie du champ cristallin, la coordinence octaédrique est plus favorable que la coordinence tétraédrique [11-13] d'environ 8.48 Dq, soit 1.16 eV pour ce cation. Cette valeur provient de la différence des énergies de stabilisation des champs Td et Oh, qui ont été estimés par spectrophotométrie.

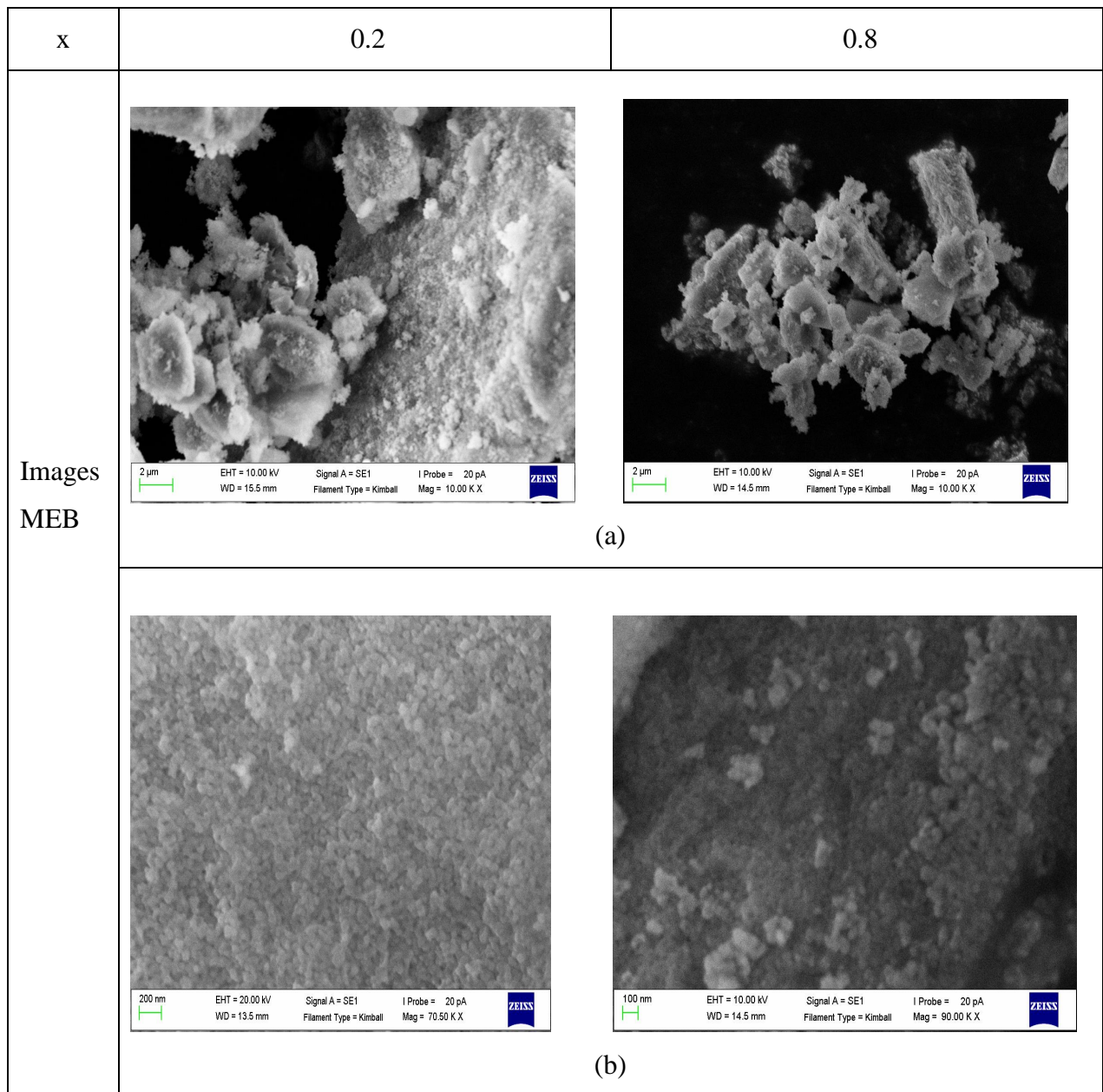
D'autre part, sachant que la taille des sites tétraédriques est relativement inférieure à celle des sites octaédriques [14-15], l'unique explication de la déviation de la loi de Végard est qu'il y a une distribution compétitive entre les cations  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  quand leurs quantités sont proches, et probablement le nickel a tendance à occuper les sites tétraédriques, puis les sites octaédriques quand le taux du nickel à incorporer augmente à cause, bien sûr, des effets stériques et géométriques. Cette thèse doit être bien sûr confirmée plus tard à partir d'un affinement global de la structure par la méthode de Rietveld. Par contre, pour des compositions plus importantes, l'inversion augmente et les cations  $\text{Ni}^{2+}$  occupent de plus en plus les sites octaédriques, ce qui conduit éventuellement à une augmentation du taux d'inversion dans le spinelle correspondant à la composition  $x = 1$  ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ). Dans la littérature une valeur de 0.75 a été calculée pour le taux d'inversion [16].

#### **4. Etude morphologique**

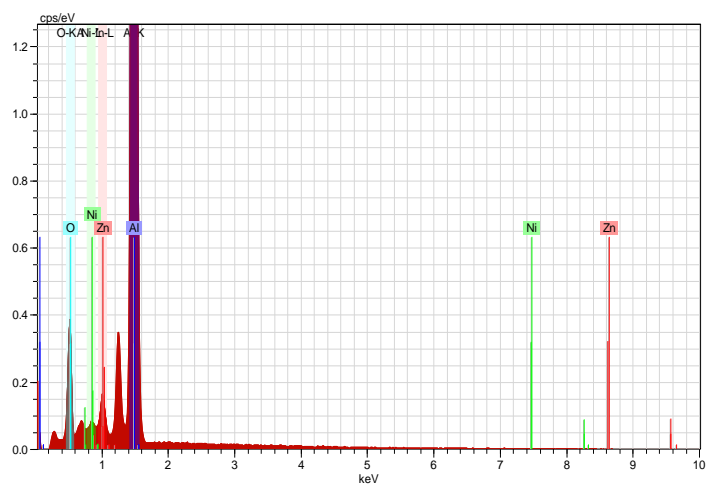
La morphologie des particules oxydes a été étudiée par microscope électronique à balayage (MEB). Les micrographies relatives aux phases  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ , reportées sur la figure III.5, montrent une distribution polydispersée des particules. En effet, les grains élémentaires se présentent soit sous forme de particules de tailles nanométrique, soit sous forme d'agglomérats de l'ordre du micron.

A l'échelle du nanomètre, les micrographies de la figure III.6 (b) montrent des poudres avec une grande porosité et des grains de géométrie presque sphérique dont la taille moyenne varie entre 40 et 100 nm; par contre les agglomérations représentées sur la figure III.6 (a) pour les deux compositions étudiées sont de formes aléatoires et de taille variable comprise entre 0.5 et 8.5  $\mu\text{m}$ .

Par ailleurs, la pureté des échantillons a été vérifiée par une analyse en dispersion d'énergie par rayon X (EDAX), dont un exemple est donné pour l'échantillon  $x = 0.2$  dans la figure III.6. D'autre part, il faut noter que la pureté de la composition a été vérifiée aussi lors de l'analyse XPS, qui est une méthode très puissante dans l'analyse de la composition des surfaces.



**Figure III.5 :** Micrographies MEB des compositions  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$  : (a) Grains sous forme d'agglomérats et (b) grains nanométriques.



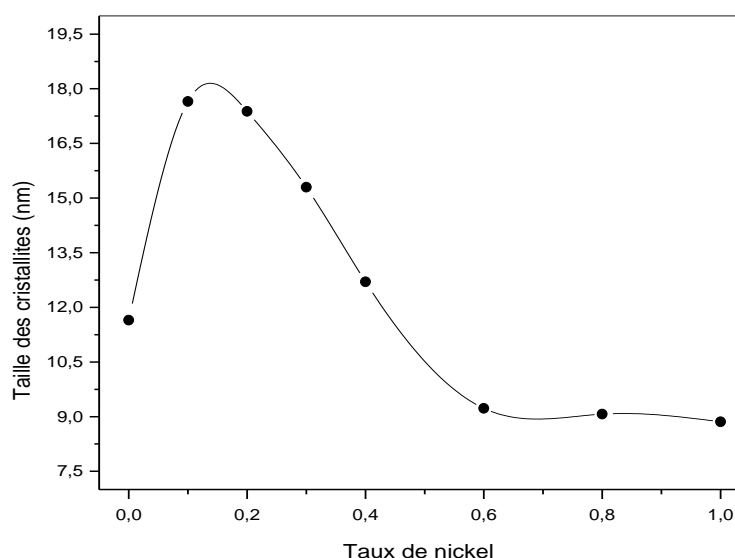
**Figure III.6 :** spectre EDAX pour l'échantillon  $x = 0.2$ .

La taille moyenne des cristallites est également calculée à partir des spectres de diffraction des RX en utilisant l'équation de Scherrer et les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau III.2. Par ailleurs, la courbe relative à l'évolution de la taille de ces cristallites avec la composition est illustrée sur la figure III.7.

**Tableau III.2** : taille moyenne des cristallites du système  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  pour  $0 \leq x \leq 1$ .

x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8	1
$d_{DRX}$ (nm)	11.65	17.65	17.38	15.30	12.70	9.23	9.07	8.86

Les valeurs obtenues s'échelonnent entre 17.65 nm et 8.86 nm. La taille des cristallites croit entre les compositions  $x = 0$  et  $x = 0.1$ , ensuite elle décroît de façon continue et très importante dans le domaine  $0.1 \leq x \leq 0.6$ , puis continue de diminuer presque de façon linéaire jusqu'à la composition  $x = 1$  pour atteindre un minimum à 8.86 nm.



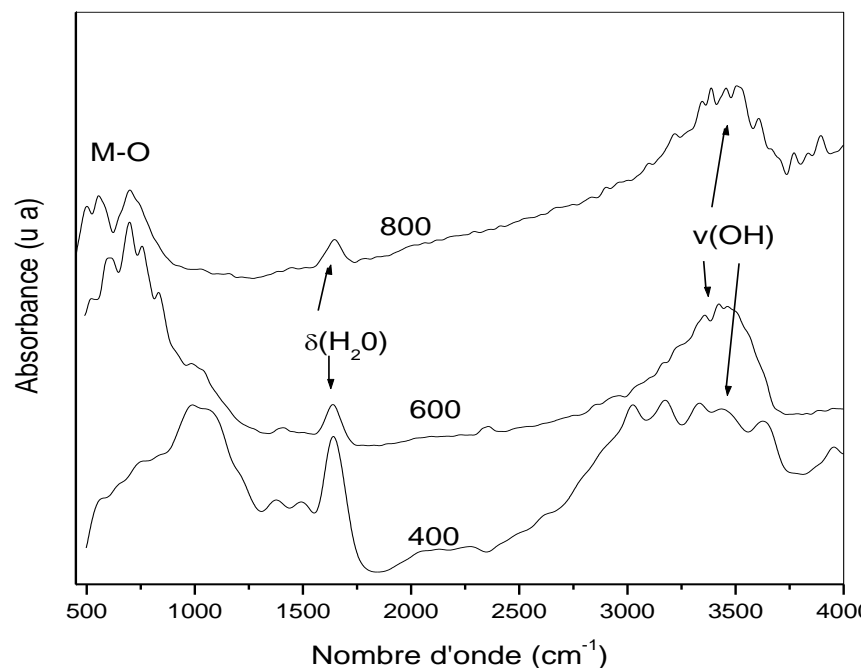
**Figure III.7** : variation de la taille des cristallites en fonction du taux de nickel calculée par DRX.

## 5. Caractérisation par spectroscopie

### 5.1. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Un enregistrement de spectre infrarouge est réalisé en un premier lieu pour le composé  $x = 0.1$  pour les différentes températures de calcination, et ceci pour suivre l'évolution de la phase et la formation de l'oxyde. L'analyse de la région des bandes 900-500 nm, pour ce même composé, a permis aussi de localiser les sites octaédriques et tétraédriques occupés par des différents cations. Puis l'étude s'est étalée aux différentes phases de l'intervalle  $0 \leq x \leq 1$ . Les spectres infrarouge

obtenus pour les différentes compositions sont semblables et sont illustrés sur les figures III.8, III.9 et III.10.



**Figure III.8** : évolution des spectres infrarouge en fonction de la température de calcination pour la composition  $x = 0.1$ .

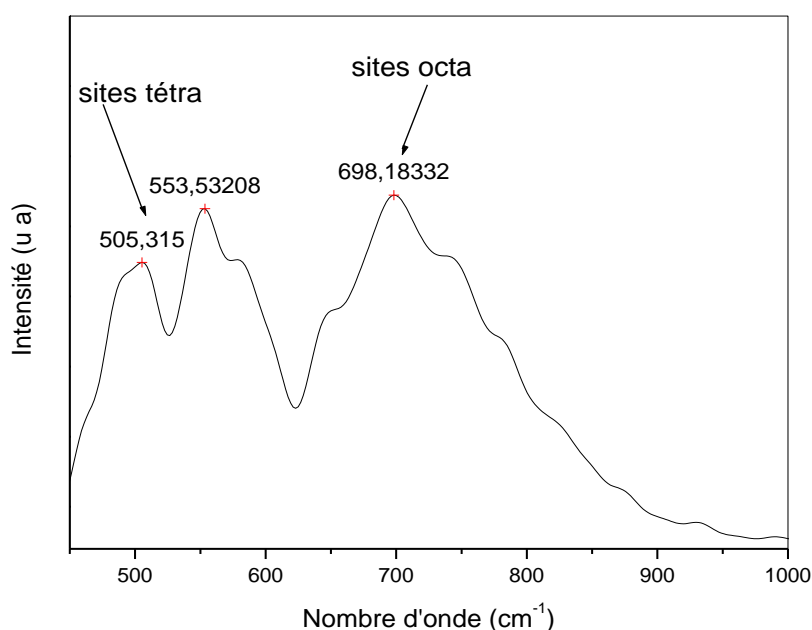
A 400°C, le spectre infrarouge de la figure III.8 (pour la composition  $x = 0.1$ ) présente plusieurs bandes d'absorption dont la plus large est associée à la fréquence de vibration du groupement hydroxyle [ $\nu(\text{OH})$ ] centrée autour de 3400  $\text{cm}^{-1}$  et est associée à l'eau adsorbée à la surface. Le pic centré à 1641.3  $\text{cm}^{-1}$  et dont l'intensité diminue au fur et à mesure que la température augmente, est désormais attribué à la fréquence de déformation angulaire de l'eau [ $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ]. Une bande plus ou moins large centrée autour de 1028.66  $\text{cm}^{-1}$  peut être associée à une vibration des liaisons NO des ions nitrates résiduels qui ne se sont pas encore décomposés.

A 600°C, les bandes associées à l'eau adsorbée sont toujours présentes, mais avec des intensités moins importantes, provenant sans doute de l'humidité résiduelle dans le KBr. La bande autour de 1028.66  $\text{cm}^{-1}$  disparaît complètement mais apparaît d'autres fréquences entre 800 et 500  $\text{cm}^{-1}$ , elles peuvent être associées aux vibrations des liaisons M-O, Al-O et M-Al-O.

En augmentant la température, les bandes relatives aux liaisons métal-oxygène s'affinent et deviennent plus nettes à 800 °C et sont caractéristiques des structures spinelles [17-18]. Aucun pic

significatif n'est présent dans la région  $1028-1157\text{ cm}^{-1}$ , confirmant donc l'absence totale de mode de vibration des liaisons Al-OH.

En effet, la bande centrée à  $698.18\text{ cm}^{-1}$  caractérise les sites tétraédriques des spinelles, et les deux autres bandes à  $553.53$  et  $505.31\text{ cm}^{-1}$  caractérisent désormais les sites octaédriques, comme est reporté dans la littérature [19-20]. Ces deux bandes indiquent qu'il y a plusieurs types de cations d'électronégativité et de numéros atomiques différents occupant les sites tétraédriques, comme est illustré dans la figure III.9. L'allure de la bande caractérisant les sites octaédriques présente aussi une irrégularité, ceci laisse à penser que, probablement deux types de cations, voir plus, occupent ce site, indiquant une possible inversion totale ou partielle de la structure.

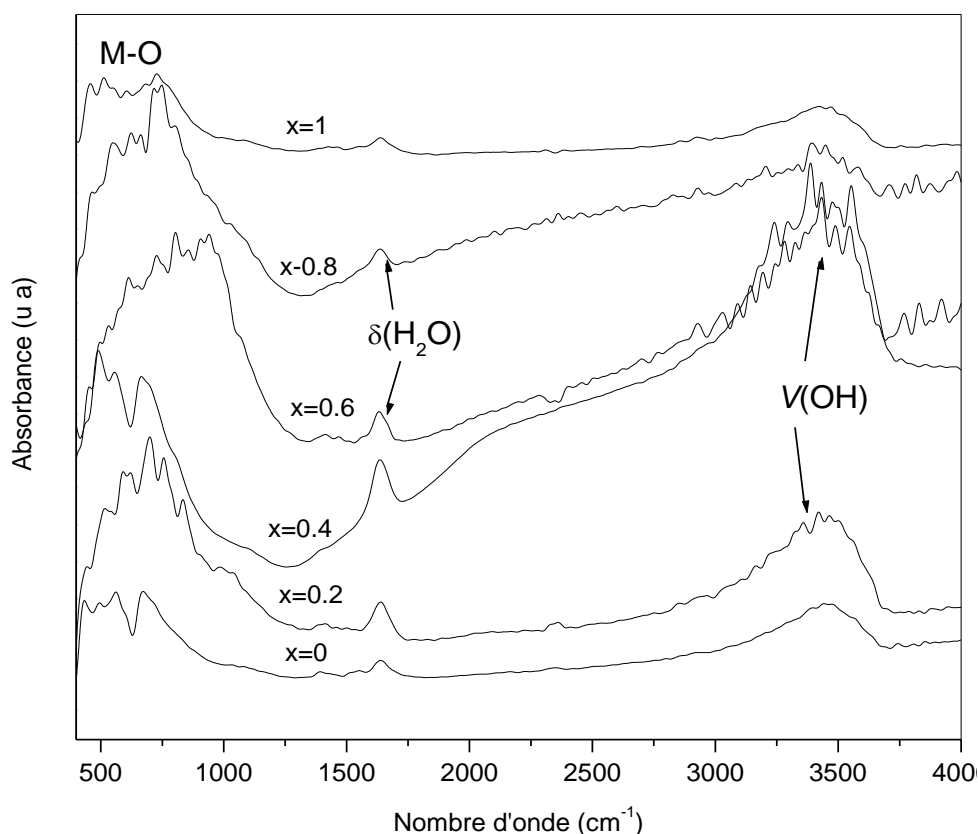


**Figure III.9** : spectre infrarouge de la composition  $x = 0.1$  montrant les sites tétraédriques et octaédriques.

Il faut noter, toutes fois, que les bandes caractéristiques de l'eau adsorbée existent toujours, mais de façon plus ou moins importante, provenant du KBr hydraté et éventuellement de l'humidité accumulées lors de la préparation des pastilles.

Pour toutes les autres compositions du système : soit  $0 \leq x \leq 1$ , les spectres évoluent presque de la même manière et présentent tous les bandes caractéristiques des structures spinelles et éventuellement celles de l'eau chimisorbée. La figure III.10 montre les spectres infrarouges enregistrés à température ambiante.





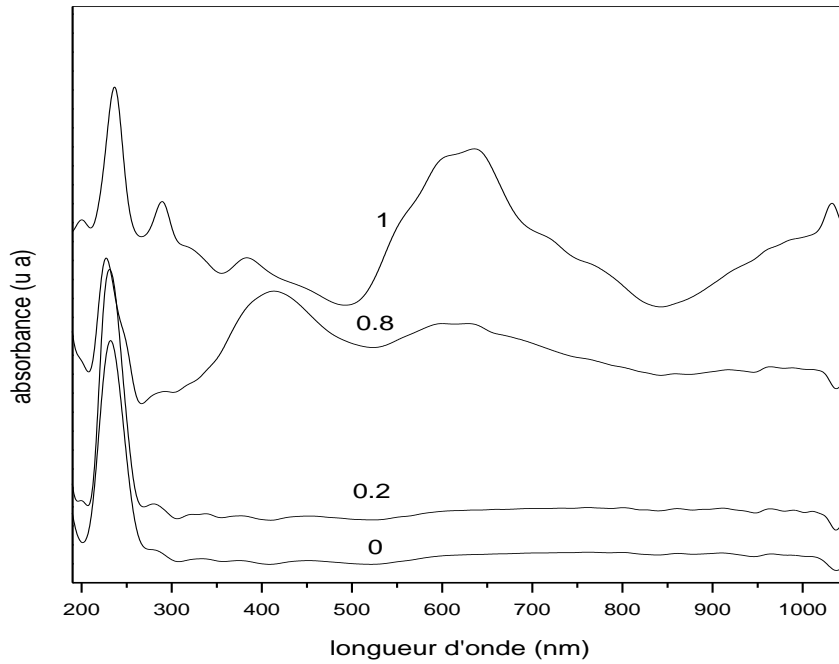
**Figure III.10:** spectre infrarouge du système  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  pour  $0 \leq x \leq 1$  obtenus à 800 °C.

## 5.2. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-visible obtenus pour les compositions  $x = 0, 0.2, 0.8$  et  $1$  sont représentés sur la figure III.11.

Le composé  $ZnAl_2O_4$  ne comporte aucune bande d'absorption dans le domaine du visible, sauf un pic étroit et très important centré à 228.64 nm dans la région UV, ce qui correspond à une énergie de 5.42 eV. Ce pic dans le domaine de l'ultraviolet correspond à un transfert de charge entre la bande de valence de l'anion  $O^{2-}$  ( $2p^6$ ) et la bande de conduction du cation  $Zn^{2+}$  ( $4s^0 4p^0$ ), car les niveaux énergétiques des orbitales vides de l'aluminium sont trop élevés pour être impliqué dans le transfert de charge.

La bande d'absorption correspondant au transfert de charge est omniprésente quand le nickel est incorporé dans le spinelle. En effet, ces pics sont centrés autour de 228.04 nm (d'énergie 5.44 eV), 227.44 nm (d'énergie 5.45 eV), et 236.41 nm (d'énergie 5.25 eV), respectivement pour  $x = 0.2, 0.8$  et  $1$ . Par contre d'autres pics supplémentaires et moins intenses, apparaissent aussi dans l'ultraviolet et le visible pour les taux élevés de nickel.



**Figure III.11** : spectre d'absorption UV-visible des compositions  $x = 0, 0.2, 0.8$  et  $1$ .

En effet, pour  $x = 1$  ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) les deux bandes d'absorption à haute énergie (288.87 nm et 383.62 nm) soit 4.29 eV et 3.23 eV respectivement, sont également attribuées au transfert de charge (bande de valence  $\rightarrow$  bande de conduction). Ce qui laisse à croire que les ions  $\text{Ni}^{2+}$  occupent à la fois les sites octaédriques et tétraédriques, confirmant ainsi son caractère de spinelle inverse [16]. Ceci est expliqué par l'introduction des orbitales 3d du nickel, qui sont partiellement vides, dans la bande de conduction, qui elle-même pour la composition  $x=0$  était constituée principalement des orbitales 4s et 4p du zinc. Or le niveau énergétique des orbitales d est fonction de l'environnement du cation  $\text{Ni}^{2+}$ , de sorte que deux transferts de charges peuvent avoir lieu :  $\text{O}^{2-}(2p^6) \rightarrow \text{Ni}^{2+}(e^1)$  et  $\text{O}^{2-}(2p^6) \rightarrow \text{Ni}^{2+}(t_2^1)$ .

Ce nouveau transfert de charge est à peine différentiable pour les compositions  $x = 0$  et  $x = 0.2$ , mais semble s'installer avec l'augmentation du taux de nickel, et est caractérisé par la bande centrée autour de 413.04 nm (d'énergie 3.00 eV) pour la composition  $x = 0.8$ .

En augmentant la teneur en nickel, des bandes d'absorption apparaissent dans le domaine du visible, en l'occurrence celles centrées autour de 628.94 nm (d'énergie 1.97 eV) et 634.11 nm (d'énergie 1.95 eV) respectivement, pour les compositions  $x = 0.8$  et  $1$ . Ces bandes larges et d'intensité variable sont généralement attribuées à des transitions intra-atomiques d-d relatives aux cations  $\text{Ni}^{2+}$  [21-22]. Néanmoins, théoriquement, il doit apparaître deux bandes distinctes du fait que le nickel occupe simultanément les sites octaédriques et tétraédriques, car le phénomène

d'inversion oblige. Par conséquent, les bandes du visible (autour de 630 nm) sont attribuables aux sites octaédriques, alors que les bandes relatives aux sites tétraédriques ne sont pas visibles dans ce domaine, car elles sont attendues plus loin pour des valeurs supérieures à 1100 nm.

## 6- Etude de la texture des oxydes $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$

La connaissance de la texture d'un matériau est très importante en catalyse. En effet, les performances catalytiques demeurent étroitement liées à la surface active (surface spécifique) disponible ainsi qu'au nombre et à la forme des pores. La détermination de la taille des pores d'un matériau est accessible grâce à l'utilisation des isothermes d'adsorption-desorption obtenues par la méthode BJH.

### 6-1- Mesure de surfaces spécifiques

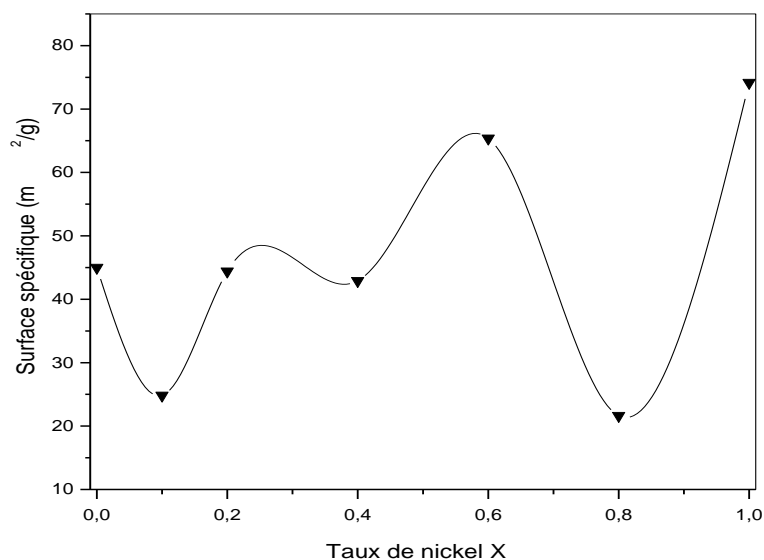
Le tableau III.3 résume toutes les mesures déterminées par la méthode BET à savoir : la surface spécifique ( $S_{BET}$  en  $m^2/g$ ), le volume des pores ( $V_p$  en  $cm^3/g$ ) et la taille des particules calculée ( $d_{BET}$  en nm) de toutes les compositions obtenues à 800 °C. La courbe relative à l'évolution de la surface spécifique avec la teneur en nickel est également représentée sur la figure III.13.

**Tableau III.3 :** surfaces spécifiques et volume des pores obtenus par la méthode BET.

x	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1
$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	44.993	24.824	44.403	42.917	65.371	21.630	74.172
$V_p$ ( $cm^3/g$ )	0.1170	0.188	0.197	0.103	0.0936	0.082	0.1706
$d_{BET}$ (nm)	28.90	52.92	29.47	30.72	20.29	60.50	18.10

Pour commencer, il faut signaler que la surface spécifique pour la composition  $x = 0$ , soit pour le spinelle  $ZnAl_2O_4$ , est comparable à celle rapportée dans de nombreux articles : Zawadzski a obtenu une valeur de 70  $m^2/g$  avec la méthode hydrothermal [23] ; alors que Donghua Chen a trouvé une valeur de 58  $m^2/g$  par la technique sol-gel [24]. Par contre la surface était nettement faible par une synthèse par co-précipitation, en effet Valenzuela et coll. ont obtenu une valeur de 20  $m^2/g$  [25], ce qui prouve que notre procédé a pu améliorer la surface spécifique de la phase  $ZnAl_2O_4$  d'un rapport supérieur au double.

Il faut noter que les valeurs des surfaces spécifiques sont très intéressantes pour ce type d'oxydes. Comme l'indique clairement la figure III.12, la surface spécifique  $S_{BET}$  croit avec la teneur en nickel mais pas de façon continue et les valeurs s'échelonnent entre 21.63 à 74.172 m<sup>2</sup>/g. En effet, les surfaces spécifiques chutent brutalement pour les compositions  $x = 0.1$  et  $x = 0.8$  bien que les poudres soient préparées avec le même protocole et aient subi des traitements thermiques identiques. Ceci est probablement dû à une mauvaise cristallisation et/ou à la présence d'agglomérations suite à un broyage insuffisant.



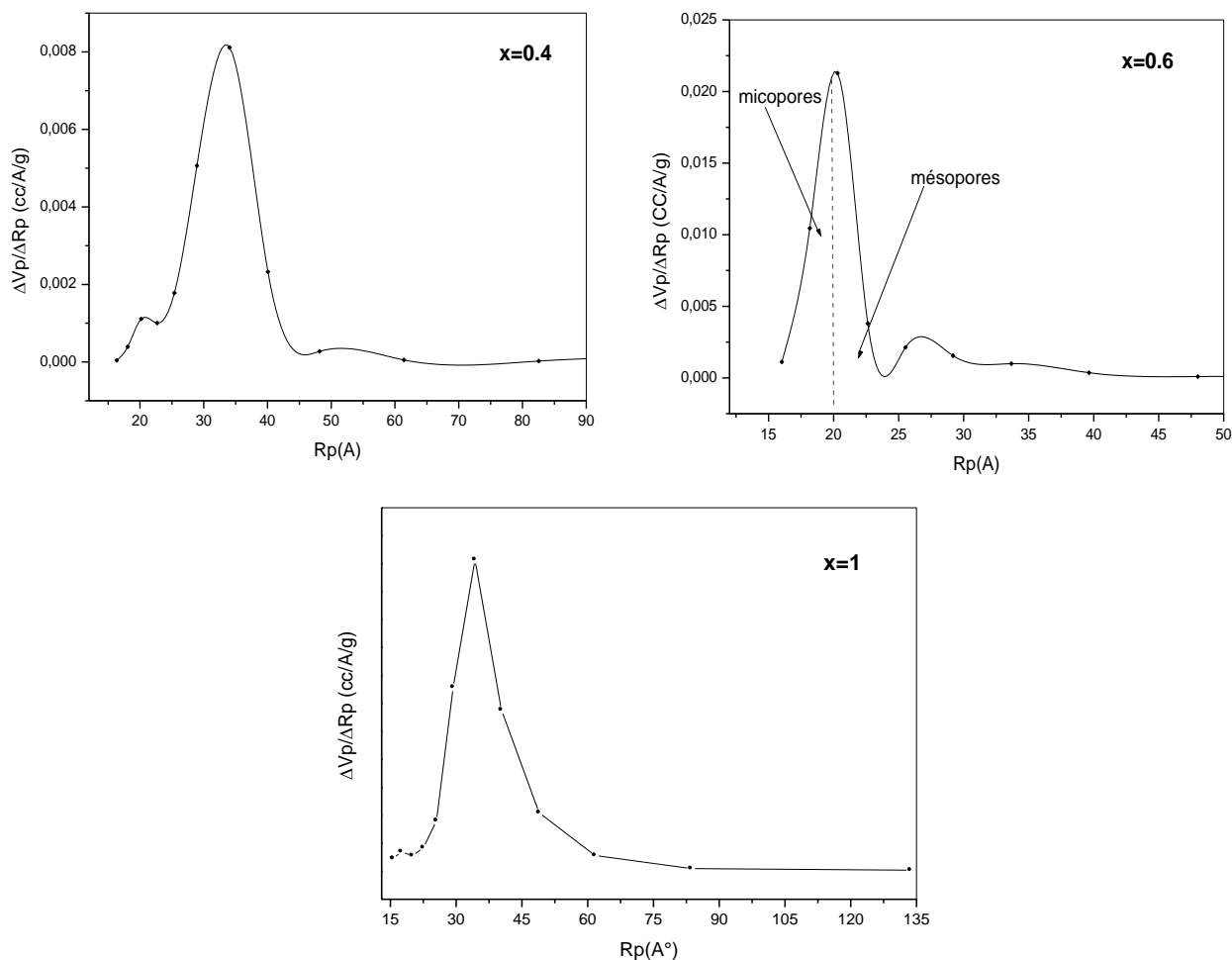
**Figure III.12** : variation de la surface spécifique des composés  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$   $0 \leq x \leq 1$  obtenus à 800 °C.

Pour rappel, le diamètre des cristallites évolue inversement avec la surface spécifique et la taille des pores suit globalement la relation :  $d_{BET} = \frac{6}{\rho S_{BET}}$ ,  $\rho$  étant la masse volumique. Les valeurs obtenues pour la taille des pores en fonction de la surface spécifique des composés sont également reportées sur le tableau III.3. Les valeurs obtenues témoignent sur la nature mésoporeuse prédominante des poudres spinelles obtenues à 800°C, elles sont dans le domaine 18.1-60.5 nm.

## 6.2. Isotherme d'adsorption-désorption

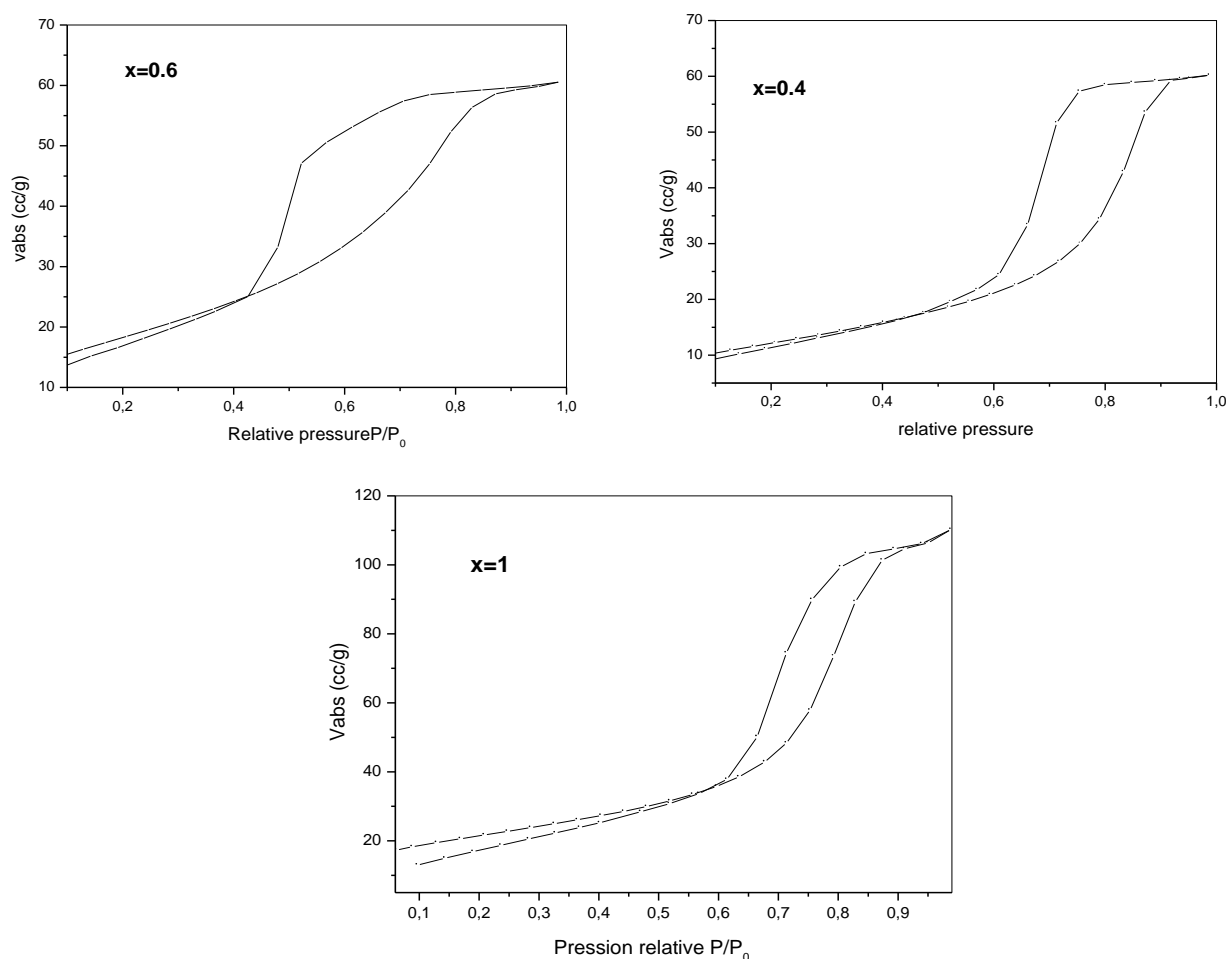
Les isothermes d'adsorption permettent de déterminer la distribution poreuse du matériau, puis un classement en fonction de la dimension des pores. Mais en réalité ces isothermes ne reflètent pas toujours la réalité, car elles représentent plutôt un comportement idéal lors d'un processus d'adsorption d'un gaz sur un solide.

La figure III.13 représente la distribution des rayons des pores pour deux exemples, soient les compositions  $x = 0.4$  et  $x = 0.6$  obtenue par la méthode BJH. D'après leur tracé la taille des pores est globalement dans l'intervalle 20-40 Å ; par conséquent, ces solides sont considérés comme mésoporeux (diamètres des pores compris entre 20 et 500 Å). Néanmoins, il faut remarquer qu'il existe un certain pourcentage assez important de micropores pour la composition  $x = 0.6$  caractérisé par un diamètre inférieur à 20 Å, ce qui par conséquent peut expliquer que la surface de cette composition est plus importante.



**Figure III.13 :** Distribution des rayons des pores des compositions  $x = 0.4, 0.6$  et  $1$ .

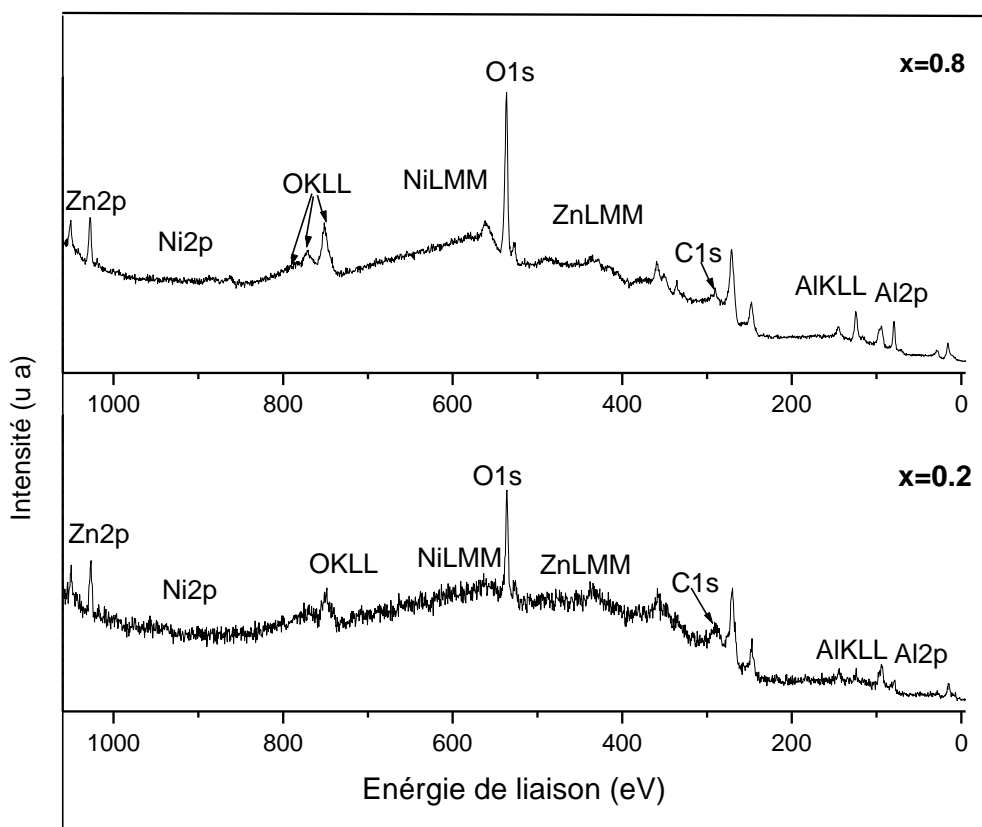
D'autre part, les isothermes d'adsorption-désorption (Hystérésis) obtenues pour ces mêmes compositions représentées sur la figure III.14 révèlent un aspect du type IV et V selon la classification donnée par Brunauer (chapitre II), alors que les hystérésis observées font apparaître des caractéristiques de type A et E [26]. Ces poudres contiennent donc essentiellement des mésopores de formes tubulaires et/ou bouteilles.



**Figure III.14 :** Isothermes d'adsorption-désorption des compositions  $x = 0.4, 0.6$  et  $1$ .

## 7. Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

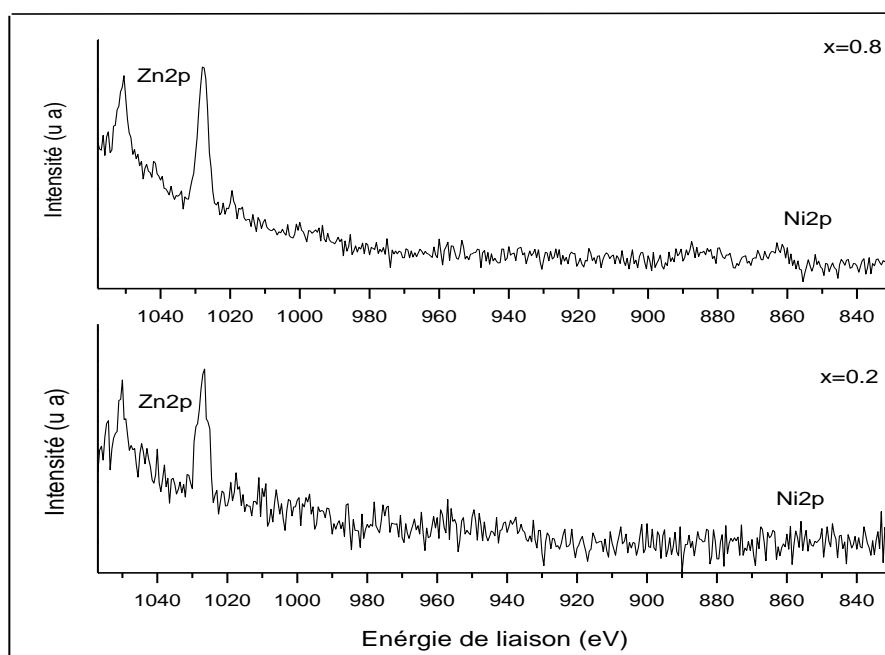
La spectroscopie de photoélectronique X a été utilisée dans l'analyse de la surface des catalyseurs et surtout pour discuter de l'influence de la variation du taux du nickel sur la composition de la surface et les énergies de liaisons. Ainsi, deux échantillons différents sont choisis :  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ . Les spectres généraux (survey) sont tout d'abord enregistrés entre 0 et 1200 eV (en énergie de liaison) afin d'identifier tous les éléments présents à la surface, et sont représentés sur la figure III.15. Le pic de carbone de contamination C 1s à 284.6 eV est utilisé comme référence pour calibrer les spectres [27]. Un calcul des concentrations des éléments présents à la surface est effectué à partir de leurs facteurs de sensibilité [28]. Puis une analyse spectrale des régions a été menée pour déterminer le degré d'oxydation et la nature des liaisons dans ce type d'oxydes (catalyseurs).



**Figure III.15** : Spectre XPS général des échantillons  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ .

L'enregistrement des spectres est réalisé sur un spectromètre Kratos 300 utilisant la radiation non monochromatique  $K\alpha$  du Magnésium (1253.6 eV) comme source de rayon X. Dans toutes les mesures la pression est maintenue au dessous de  $10^{-8}$  Torr. Les différents éléments détectés à la surface dans leurs régions, ainsi que les transitions Auger les plus importantes sont reportées directement sur les spectres (figure III.15).

A première vue, ces deux spectres contiennent les mêmes régions et présentent presque la même allure sauf pour la région du nickel (Ni 2p), qui est à peine détectable même quand la teneur en nickel augmente. En effet, un élargissement de la région 1060-800 eV (figure III.16) ne révèle pas les intensités prévues par la composition, notamment pour  $x = 0.8$ . Par ailleurs, le tableau III.4 résume l'ensemble des énergies de liaison mesurées pour les régions du zinc, du nickel, de l'aluminium, de l'oxygène et du carbone pour les deux échantillons, ainsi que leurs pourcentages atomiques (%) calculés par rapport au carbone de surface comme décrit au chapitre II.



**Figure III.16** : Elargissement des régions Zn2p et Ni2p pour les compositions  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ .

Pour ces deux compositions, l'étude des rapports des pourcentages atomiques des éléments présents à la surface suggère une composition qui s'écarte de la composition théorique, autrement dit une non-stœchiométrie. Cette différence peut s'expliquer par la présence en surface des échantillons du carbone de contamination qui fausse la quantification, et probablement aussi par un environnement déficient autour des cations.

Il faut aussi remarquer que la composition du nickel à la surface n'augmente pas comme il est prévu avec l'augmentation du taux du nickel (tableau III.4). En effet, le fait que le % atomique du nickel soit nettement faible peut s'expliquer probablement par une coordination maximale autour de cet ion à l'inverse de l'environnement du zinc, ou que seulement une portion des atomes de zinc a été substituée par le nickel.

Le calcul du rapport entre les % des cations et de l'oxygène permet de déterminer le caractère acide ou basique (de Lewis ou de Bronsted) de la surface. En règle générale, les sites acides se manifestent par les cations et plus précisément par leurs orbitales de valences vacantes ( $ns$ ) ou ( $ns\ np$ ), par contre, les sites basiques de Lewis agissent seulement par les électrons libres de l'ion oxygène du réseau cristallin. Ceci ne peut se faire qu'à partir d'une étude plus approfondie des différentes régions.



**Tableau III.4 :** pourcentages atomiques et énergies de liaison des éléments à la surface des échantillons  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ .

composition	Zn 2p <sub>3/2</sub>	Ni 2p <sub>3/2</sub>	Al 2p	O 1s	C 1s	(Zn+Ni+Al)/O
	Pourcentage atomique At (%)					
x = 0.2	4.85	1.18	21.90	55.34	16.72	0.75
x = 0.8	2.13	1.05	23.50	51.74	21.56	0.69
	Energie de liaison BE (eV)					
x = 0.2	1021.87	855.75	73.51	530.62	284.6	
x = 0.8	2021.88	855.81	73.88	530.89	284.6	

### 7.1. Analyse spectrale

Pour extraire plus d'information sur l'état d'oxydation de ces éléments, ainsi que leur environnement chimique, une déconvolution (décomposition spectrale) par région est nécessaire. Pour cela la méthode de Shirley [29] est utilisée pour extraire la ligne de fond continue et une fonction mixte gaussienne-lorentzienne adéquate est choisie pour le fitting des pics. Deux compositions sont étudiées parmi la famille des spinelles  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  soient :  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ .

Il faut noter que le taux du carbone est assez important à la surface, notamment pour la composition  $x = 0.8$ . Dans cette technique d'analyse, les impuretés du carbone ont une double origine: ils peuvent être introduits au cours de l'étape de préparation des échantillons pour l'analyse ou tout simplement par adsorption durant dégazage à l'intérieur du spectromètre. La déconvolution de C 1s de la composition  $x = 0.2$  (figure III.17A) confirme cette hypothèse. En effet, le spectre affiche deux pics essentiels : le plus intense à 284.61 eV est associé au carbone de contamination naturelle [27], le second étant plus large est localisé à 288.7 eV et il est probablement dû aux molécules de CO<sub>2</sub> adsorbées sur la surface [30]. Il faut noter toutefois l'absence totale des pics à 286 eV et 291 eV qui caractérisent respectivement les carbures et les carbonates.

Le spectre de déconvolution des régions Al2p pour les deux compositions  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$  respectivement donne deux pics bien distincts (figure III.17B). Tous les pics observés sont attribués aux cations Al<sup>3+</sup> liés à l'oxygène [31-32]. Les pics localisés à 73.6 et 73.5 eV sont attribués aux liaisons Al-O dans les oxydes spinelle [33], ceux qui sont à hautes énergies, en l'occurrence à 74.5 et 74.8 eV, caractérisent un environnement hydroxyde [34]. L'incorporation du nickel dans la structure spinelle affecte sensiblement le % de l'aluminium, mais de façon plus importante celui du zinc (tableau III.5). Ceci peut être expliqué par le fait que lors de la substitution,

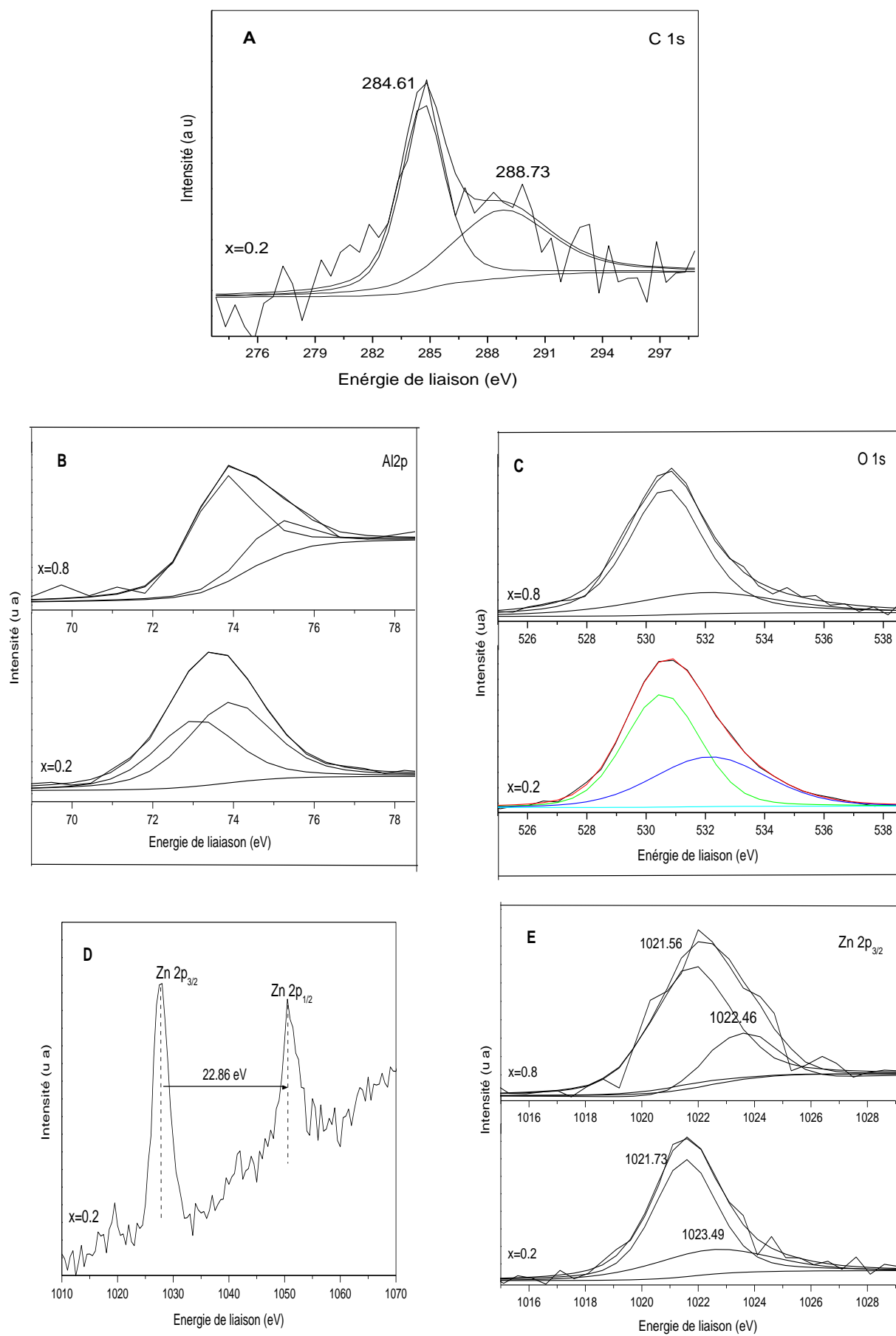
les cations  $\text{Ni}^{2+}$  se logent plus dans les sites tétraédriques habituellement occupés par les cations  $\text{Zn}^{2+}$  dans une structure spinelle normale, et en augmentant de taux de substitution, ces ions occupent à la fois les sites tétraédriques et octaédriques. Cette situation, due à l'inversion est propre aux aluminates de nickel dont la constante d'inversion est de 0.75 pour  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

En ce qui concerne le signal de l'O1s (figure III.17C), une première déconvolution a donné deux pics essentielles : l'un très intense et de forme symétrique à une énergie de 530.62 et 530.55 eV respectivement pour les deux compositions  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ . Ces valeurs caractérisent l'oxygène des oxydes de structures spinelles (l'oxygène du réseau cristallin). En effet, d'après la littérature l'oxygène des structures spinelles apparaît habituellement à une énergie de 530.4 eV [35,36]. Les autres pics obtenus sont moins intenses et plus larges, apparaissent à haute énergie de liaison (532.23 et 532.78 eV respectivement pour  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ ) et peuvent être attribuées sans doute à l'oxygène de l'eau adsorbée à la surface ou encore à l'oxygène des hydroxydes. Ces valeurs sont en accord avec ceux rapportées par la littérature (531-532.5 eV). Les pourcentages calculés pour les compositions sont sensiblement proches et montrent que la majorité de l'oxygène appartient au réseau cristallin (tableau III.5).

La région caractéristique du zinc se présente sous forme d'un doublet  $\text{Zn}2p_{3/2}$  et  $\text{Zn}2p_{1/2}$ , qui provient d'une levée de dégénérescence par couplage spin-orbite. Ces deux pics caractérisent l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  (le second fait la moitié en intensité par rapport au premier), ils sont séparés par une énergie de 22.86 eV pour la composition  $x = 0.2$  (figure III.17D). Cet écart est en accord avec celui reporté dans la littérature, qui est d'environ 23 eV [37].

**Tableau III.5 :** Données XPS des échantillons  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ .

x	Energie de liaison BE (eV) (pourcentage relatif entre parenthèse)		
	Zn $2p_{3/2}$	Al 2p	O 1s
0.2	1021.56 (82.66)	73.49 (78.03)	530.62 (76.02)
	1022.46 (17.34)	74.51 (21.97)	532.23 (23.98)
0.8	1021.73 (72.57)	73.62 (76.87)	530.55 (78.76)
	1023.49 (27.43)	74.82 (24.13)	532.78 (21.24)

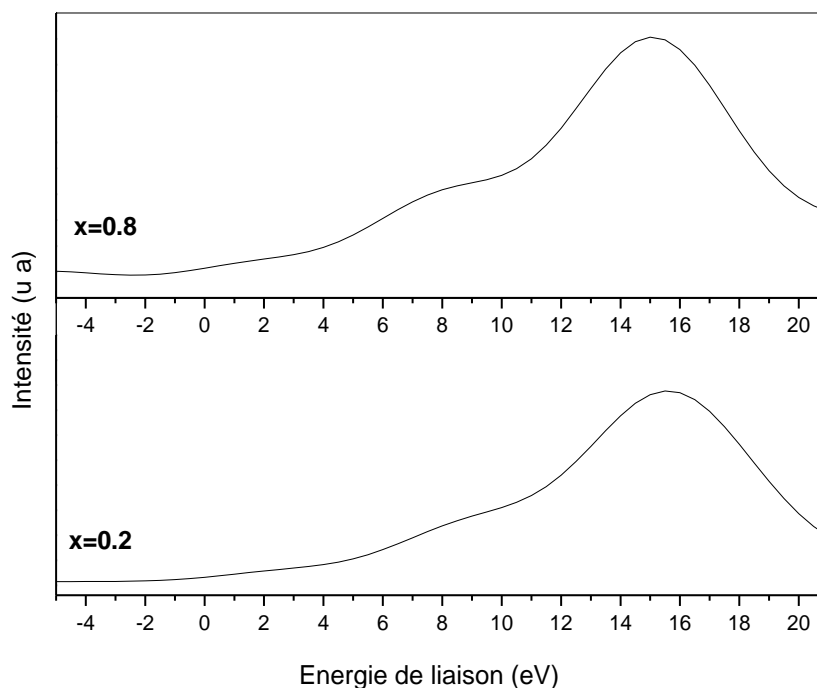


**Figure III.17 :** Spectre XPS de déconvolution des régions A : C 1s, B : Al 2p, C: O 1s, D : couplage spin-orbite Zn 2p et E : Zn 2p<sub>3/2</sub>

La déconvolution de la région Zn  $2p_{3/2}$  (figure III.17E) révèle deux pics bien distincts : les plus intenses (Énergie de liaison à 1021.56 eV pour  $x = 0.2$  et 1021.73 eV pour  $x = 0.8$ ) peuvent être attribués à l'état Zn<sup>2+</sup> dans un environnement oxydes [38], et exclue pratiquement l'existence du zinc métallique, alors que les autres pics sont plus énergétiques et plus larges et sont sans doute attribués aux groupes hydroxydes de l'eau adsorbée à la surface. Toutes ces valeurs sont en accord avec celles reportées par la littérature. Comme exemple l'énergie de liaison de ZnO est localisée entre 1021.6 et 1022.2 eV [39]. Malheureusement la région du nickel était difficilement interprétable, vu les petits pourcentages relevés à la surface de nos échantillons, nous n'avons donc pas reporté ses résultats.

## 7-2- Bande de valence

D'autres informations peuvent être extraites du spectre XPS, comme l'analyse de la bande de valence (BV), qui est généralement enregistrée dans la région [-5,15 eV] (figure III.18). A priori, aucune densité d'état n'est observée au niveau de Fermi dans nos échantillons. Néanmoins, l'utilisation des photons UV (UVS) pour l'analyse de la bande de valence reste la meilleure technique par rapport aux photons X (XPS). Elle est en générale, très sensible aux raies caractéristiques des liaisons  $\pi$  et  $\sigma$  à la surface de l'échantillon [40].



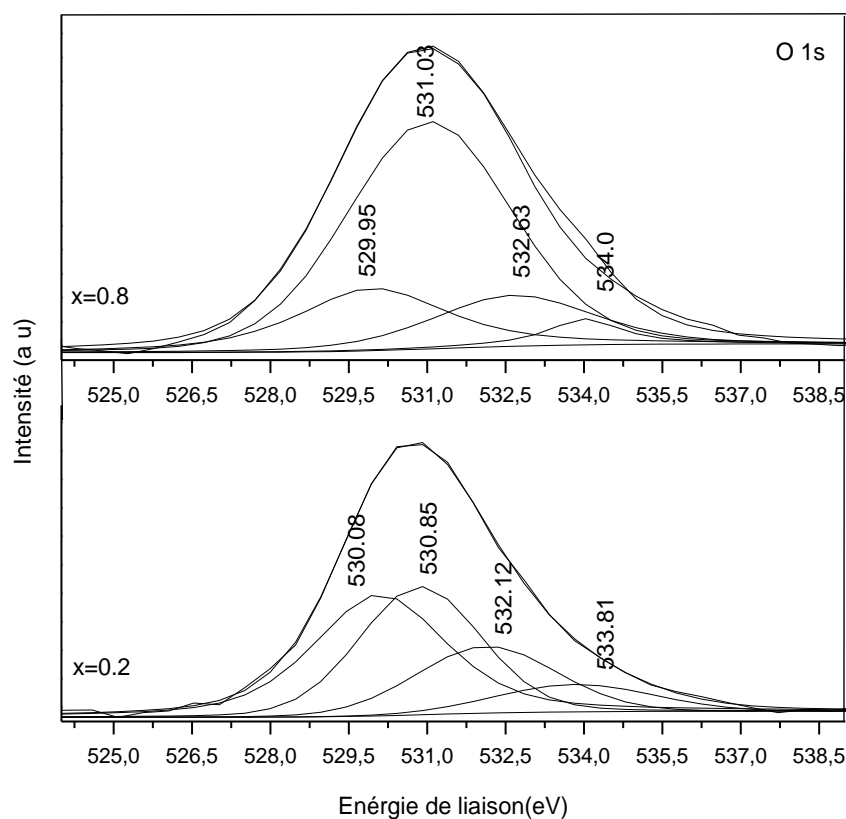
**Figure III.18 :** Spectres de photoémission X de la bande de valence des compositions  $x = 0.2$  et  $x=0.8$ .

### 7.3. Nature des liaisons dans les oxydes

Dans les oxydes, la région O1s est la plus intéressante à étudier, du moment que l'oxygène est lié à tous les atomes du matériau et peut donc donner plus d'informations, surtout sur la nature des liaisons. Pour cela, nous avons procédé à une deuxième déconvolution plus poussée et plus détaillée. Les spectres XPS obtenus pour les compositions  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$  respectivement peuvent être décomposés en quatre pics (Figure III.19). Les deux pics à haute énergie de liaisons (532.12 et 533,81 eV pour  $x = 0.2$  et 532.61 et 534 eV pour  $x = 0.8$ ) sont respectivement habituellement associés à l'oxygène des composés organiques et l'eau adsorbée [41-42]. Les deux autres qui sont à basse énergie de liaison (530.08 et 530.85 eV pour  $x = 0.2$  et 529.95 et 531.03 eV pour  $x = 0.8$ ) sont sans doute attribués à l'oxygène du réseau cristallin (déjà signalé plus haut).

Barr et coll. [43-44] ont établi une classification des oxydes en se basant sur leur caractère ionique/covalent. De ce fait, ils ont distingué trois types d'oxydes : les oxydes semi-covalents (notés CSO) avec une énergie de liaison par rapport à l'oxygène de 530.5-533.0 eV, les oxydes ioniques normaux (NIO) caractérisés par une énergie de liaison de  $530 \pm 0.4$  eV ; et enfin les oxydes très ioniques (VIO) avec une énergie de liaison dans l'intervalle 528.0-529.5 eV. D'après cette classification, les liaisons Zn-O et Ni-O ont un caractère ionique normal, par contre la liaison Al-O possède un caractère semi-covalent. Dans le premier cas, il est plus facile d'éjecter les électrons des niveaux de cœur de l'oxygène et donc le signal XPS doit être observé vers les énergies les plus basses. Dans le second cas, il serait plus difficile de l'éjecter ce qui en résulte un signal vers les hautes énergies. Par conséquent, les valeurs observées à 529.95 et 530.08 eV peuvent être attribuées aux liaisons Zn-O et Ni-O et celles à 530.85 et 531.08 eV sont associées aux liaisons Al-O.

Les pourcentages calculés après déconvolution de la région O1s pour les deux compositions ( $x=0.2$  et  $x = 0.8$ ) sont reportés dans le tableau III.6. En se basant sur ces résultats, le pourcentage des atomes d'oxygène impliqués dans le réseau cristallin obtenus sont : 67.19% et 74.56% pour  $x=0.2$  et  $x = 0.8$  respectivement. Il est très intéressant de souligner que le pourcentage de la composante à 531.03 eV est très importante (60.1%) pour l'échantillon  $x = 0.8$  (quand le taux de substitution augmente). Ceci, résulte probablement d'une accumulation des cations  $Ni^{2+}$  et  $Al^{3+}$  dans les sites octaédriques de la structure spinelle, car dans les aluminates de nickel les ions  $Ni^{2+}$  ont tendance à occuper de façon préférentielle les sites octaédriques. En effet, l'expérience a montré que le spinelle  $NiAl_2O_4$  est toujours inverse [45].



**Figure III.19** : Spectre XPS de déconvolution de la région O1s.

**Tableau III.6** : Pourcentages de deconvolution de la région O1s de  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  pour  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ .

	BE (eV)	FWHM	Air (%)
0.2	530.08	2.4	33.29
	530.85	2.7	33.90
	532.12	1.2	21.11
	533.81	3.4	11.70
0.8	529.95	2.5	13.78
	531.03	2.3	60.10
	532.63	2.6	15.20
	534.00	3.3	10.92

Et afin d'estimer la nature de la surface de nos matériaux (acidité/basicité), nous avons exclue tous les contaminants, principalement le carbone et l'oxygène de  $H_2O$  et  $CO_2$  et les résultats ont montré (tableau III.4) que le rapport entre la somme des fractions de  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et celui de l'oxygène pour les deux échantillons est de 0.75 pour  $x = 0.2$  et 0.69 pour  $x = 0.8$ . Ceci signifie que les trois (cations) forment environ le quart de la surface alors que l'oxygène en constitue les trois

quart. En conséquence, nous pouvons conclure que la surface de nos matériaux a un caractère anionique prononcé, notamment pour la composition  $x = 0.2$  et un caractère acide de Lewis modéré, mais pourrait être suffisant pour catalyser un certain nombre de réactions chimiques.

## 8. Conclusion

Des poudres de structures spinelles monophasiques du système  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$   $0 \leq x \leq 1$  sont obtenues par la méthode de co-précipitation à  $800^\circ\text{C}$  à partir des précurseurs nitrates. Leurs propriétés structurales et texturales leur confèrent une réactivité potentielle bien particulière, qu'on verra plus loin dans ce manuscrit.

Les spectres de diffraction des rayons X ont montré que tous les échantillons sont purs et cristallisent dans un système cubique avec le groupe d'espace  $Fd3m$  (n° 227), à l'exception de la composition  $x = 1$ , qui présente une phase secondaire, l'oxyde de nickel (NiO). Leurs structures sont également confirmées par infrarouge.

Les spectres UV-Visibles ont révélés des transferts de charges très importants entre bande de valence et bande de conduction.

La méthode de BET a montré que ces matériaux possèdent des surfaces spécifiques assez importantes et que les particules formées avaient une taille nanométrique (confirmé par la microscopie électronique MEB), mais plus élevée que celles calculées à partir des spectres DRX. La méthode BJH a révélé également un caractère mésoporeux prépondérant de la surface.

La technique XPS a été très précieuse, car elle a permis de confirmer la valence des éléments à la surface, et d'en déterminer la composition chimique, indiquant au passage que la surface possède un caractère majoritairement anionique, en plus d'un caractère modéré d'acide de Lewis : ce qui pourrait être suffisant pour catalyser un certain nombre de réaction chimiques.

## Bibliographie

- [1] M. A. Valenzuela, J. P. Jacobs, P. Bosch, S. Reije,, B. Zapata and H. H. Brongersman, "The influence of the preparation method on the surface of  $ZnAl_2O_4$ " *Appl. Catal. A: General* **148** (1997), 315-324.
- [2] Mirosław Zawadzki, *Solid. State Sciences*, **8** (2006), 14-18.
- [3] Xiuhua Wei, Donghua Chen, *Materials Letters*, **60** (2006), 823-827.
- [4] N. J. Van der Laag, M. D. Snel, P. C. M. M. Magusin, G. de With, *Journal of European Ceramic Society*, **24** (2004), 2417-2424.
- [5] Copyright c 1991-1999, Microcal Software, Inc. One Roundhouse Plaza Northampton, M A 01060 USA.
- [6] U.D. Altermatt and I.D. Brown, *Acta, Cryst.*, **A34** (1987), 125-130.
- [7] JCPDS PDF N° 05-0669
- [8] H. A. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, **2** (1969), 65.
- [9] R. F. Cooley, J. S. Reed, "Equilibrium cation distribution in  $NiAl_2O_4$ ,  $CuAl_2O_4$  and  $ZnAl_2O_4$  spinels", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (1972), 395-398.
- [10] Gerard fournet, Division rayons X de l'O. N. E ; R. A., *Journal de Physique et de Radium*, Tome **14** (1953), 474-380.
- [11] R. G. Burns, *Mineralogical application of field theory*, Syndics of the Cambridge University Press. 1970.
- [12] K. F. Purcell & J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, Hlitt-Saunders Int. Ed. (1977), 532-551.
- [13] G. Wulf, *Chimie Inorganic : Théorie et Application*, Dunod, (2002), 427-455.
- [14] R. D. Shanon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallography*, **A32** (1976), 751-767.
- [15] R. W. Grimes, A. B. Anderson, A. H. Heure, Prediction of Cation distribution in  $AB_2O_4$  spinels from normalized ions energies. *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989), 1-7.
- [16] N.N. Greenwood, *Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstochiometrische Verbindungen*, Verlag Chemie, 1973, 94.
- [17] G. A. Siegel, R. A. Bartlett, D. Decker, M. M. Olmstead and P. P. Pouer, *Inorg. Chem.*, **26** (1987), 1773.
- [18] R. W. Adams, R. L. Martin and G. Winter, *Aust. J. Chem.*, **20** (1970), 773.
- [19] T. Ohgushi and S. Umeno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60** (1987), 4457.
- [20] D. Basak, J. Ghose, Infrared studies on some substituted copper chromite spinels. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **5**(4) (1994), 713-718.



- [21] P. Mendoca, A. E. Martinelli, D-M.de Araujo Melo, C-N. da Silva Junior, *Materials research*, Vol. **8**, N°2 (2005), 221-224.
- [22] V. B. Kapustyanyk, Temperature Evolution of the Optical Absorption Edge in the AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub> type Compounds with Organic Cation., *Phys. Status Solidi*, **B204** (1997), 877-887.
- [23] Mirosław Zawadzki, *Solid.State Sciences*, **8** (2006), 14-18.
- [24] Xiuhua Wei, Donghua Chen, *Materials Letters*, **60** (2006), 823-827.
- [25] M.A. Valenzuela, J.P. Jacobs, P. Bosc, S. Reije, B. Zapata and H.H. Brongersman, "The influence of the preparation method on the surface of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>" *Appl. Catal. A: General* **148** (1997), 315-324.
- [26] J. H. DeBoer, B. C. Lippens, *Journal of Catalysis*, **3** (1964), 38-43.
- [27] T. L. Barr, S. Seal, K. Bozniak, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**(1) (1997), 181-186.
- [28] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomden, J. Chastain (EDS), *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer, Eden Prairie, Minnesota 1992.
- [29] D.A. Shirley, *Physical Review B***5** (1972), 4709.
- [30] T. L. Barr, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7** (1989), 1677.
- [31] A. Fritsh and P. Légaré, *surf. Sci.*, **186** (1987), 247.
- [32] D. L. Cocke, E.D. Johnson, R.P. Merrill, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26** (1984), 163.
- [33] R. Benoit, *lasurface*, [www.Lasurface.com/XPS](http://www.Lasurface.com/XPS) and AES database.
- [34] J. Van den Brand, P.C. Snijders.W.G. Sloof, H. Terryn and J.H.W. de Wit, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004), 6017.
- [35] B.A. Sexton, A. E. Hughes and T.W. Turney, *J. Catal.*, **97** (1984), 390.
- [36] N.S. McIntyre, M. G. Cook, *Anal. Chem.*, **47** (1975), 2208.
- [37] B. Vincent Crist and XPS international, LLC; *PDF Handbooks of Monochromatic XPS Spectra* 2005.
- [38] E. P. Barrett, L.G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73** (1951), 373.
- [39] S. Velu, K. Suzuki, M. vijayaraj, S. Barmann, C. S. Gopinath, *Appl. Catal*, **B55** (2005), 287.
- [40] A. Gulino, S. Parker, F. H. Jones, R. G. Egdell, *J. Chem. Soc., faraday Trans.*, **92** (1996), 2137.
- [41] S. Rousseau, S. Loridant, P. Delichere, A. Boreave, J.P. Deloume, P. Vernaux, *Applied Catalysis B : Environmenta* **88** (2009), 438.
- [42] B. Vincent Crist and XPS international, LLC; *PDF Handbooks of Monochromatic XPS Spectra* 2005.
- [43] T. L. Barr, *Modern ESCA, the Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, CRC Press: Boca Raton, FL, 1994.

[44] T. L. Barr, S. Seal, H. He, J. Klinowski, *Vacuum* **46** (1995), 1391.

[45] C. O. Arian, M. P. Mentrail, A. J. L. Lopez, J. B. Parra, *Colloids surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **180** (2001), 253.

## *Travaux réalisés*

### *Chapitre IV : synthèse et caractérisation des solutions solides $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$*

## 1. Introduction

Une autre famille d'oxydes quaternaires à structure spinelle (dérivant du spinelle de référence  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) dopée au cuivre présente beaucoup de propriétés physiques et chimiques très intéressantes, en l'occurrence la famille  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ . Cette famille d'oxydes a fait l'objet de plusieurs études depuis 1966, et surtout du point de vue structural et de corrélation entre température de calcination et conductivité électrique [1,2]. Otero et coll. [3] ont eux aussi repris des travaux sur cette famille d'oxydes (synthèse par voie solide), et sur la base de calculs thermodynamiques à partir de la méthode Monte-Carlo. Ils ont pu estimer les enthalpies de formation des réseaux spinelles avec les hypothèses du cuivre/zinc en site 8a et 16d.

D'autres travaux ont pu corréler la distribution cationique et l'absorption UV-Visible-NIR [4], du fait que ces oxydes sont utilisés comme pigments. En effet, ils sont très stables et ont une longévité illimitée à l'inverse des pigments organiques.

L'élément cuivre ( $\text{Cu} [\text{Ar}] 3d^9 4s^2$ ) est caractérisé par la présence de plusieurs degrés d'oxydation, et la possibilité d'une distorsion de Jahn-Teller (changement de géométrie de l'environnement du cation en fonction de l'état d'oxydation). Toutes ces caractéristiques affectent sans doute les propriétés du matériau dans lequel il est incorporé et en prenant bien sure en considération la méthode d'élaboration (point clé dans la variation des propriétés structurales). C'est pour cela l'investigation et la recherche d'autres propriétés est toujours d'actualité, notamment avec les nouvelles techniques de caractérisation comme la spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS).

Notre but dans ce chapitre n'est pas l'étude de la structure proprement dite, mais l'investigation des propriétés catalytiques (surfaces spécifiques, isothermes,...) de cette famille d'oxydes ; et la corrélation entre la composition et la surface spécifique et surtout sa nature. L'autre but principal est l'analyse de la composition de la surface par XPS, puis faire une comparaison avec les résultats obtenus pour la famille d'oxydes  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) dans le chapitre III.

Entre temps, une caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR) et UV-Visible a été menée pour confirmer la structure spinelle de nos oxydes et leurs propriétés optiques. Et en fin des images par microscope électronique (MEB) ont été réalisées.

## 2. Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X

### 2.1. Synthèse par co-précipitation

Les poudres d'oxydes de la famille  $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) sont synthétisées par la méthode de co-précipitation, en suivant le même procédé décrit au chapitre III. L'avantage de cette méthode est la facilité de mise en œuvre, ne requière pas des températures élevées ni des temps longs, donne une bonne homogénéité à l'inverse de la méthode solide, et surtout elle permet d'avoir des poudres de très petites tailles augmentant ainsi les surfaces spécifiques.

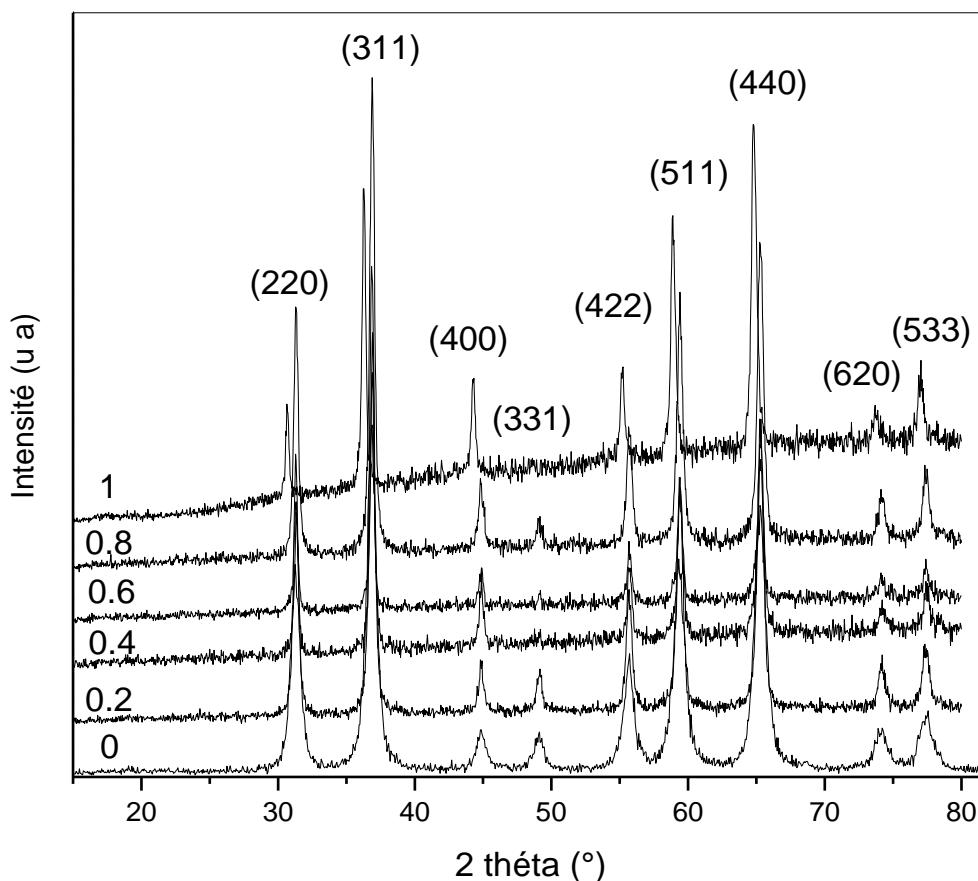
La particularité qu'il faut relever lors de nos synthèses est la grande variété des couleurs obtenues pour les différentes compositions, et notamment lors des périodes de calcination. C'est cette faculté qui leur donne leur utilité de pigments.

### 2.2. Spectres de diffraction des rayons X

Des oxydes purs monophasiques à structures spinelles ont été obtenus après calcination à 800°C pendant 5-6 h. Après refroidissement, les spectres de diffraction sont enregistrés avec un diffractomètre en poudre D8-Advance Bruker AXS, en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  d'une anticathode en cuivre sur un domaine angulaire  $2\theta$  compris entre 10 et 80°. La position et le fitting du profil des pics sont déterminés par le programme Origin version 6.0 en utilisant une fonction de Gauss adéquate [5].

La figure IV.1 illustre les spectres de diffraction des rayons X de toutes les phases synthétisées du système  $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Tous les échantillons sont purs et adoptent à priori une structure cubique dans le groupe d'espace  $Fd3m$  (n° 277) relative à la structure spinelle. Néanmoins, il faut remarquer que l'intensité des deux pics (400) et (331) diffère selon les compositions.

Comme c'est mentionné précédemment, ces pics sont très sensibles à l'inversion qui peut survenir dans les structures spinelles. Ce résultat est prévisible, car selon la théorie du champ cristallin, le cation  $Cu^{2+}$  a une affinité beaucoup plus pour les sites octaédriques. En effet, la coordinence octaédrique est plus favorable que la coordinence tétraédrique de -4.4 Dq, soit environ 0.6 eV pour ce cation [6]. Un affinement de Rietveld permet de mieux affiner la structure et donc de déterminer les positions des atomes dans le réseau cristallin.



**Figure IV.1** : Diagramme de diffraction des RX du système  $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$  pour  $0 \leq x \leq 1$  obtenus à 800 °C.

### 2.3. Evolution des paramètres de maille

Un affinement préliminaire des paramètres de mailles pour toutes les phases a été effectué par le programme Celref version 3.0 [7]. Les valeurs des paramètres caractéristiques de la maille en fonction de la teneur en cuivre, ainsi que son volume sont reportées dans le tableau IV.1.

La figure IV.2 illustre graphiquement l'évolution du paramètre cristallin de ces composés en fonction de la teneur en cuivre. Comme il est prévu, le paramètre de maille décroît lorsque le taux de substitution du cuivre augmente, à l'exception pour la composition  $x = 0.4$  où la structure subit une expansion suite à l'augmentation du paramètre de la maille. Ce phénomène est probablement dû à un broyage insuffisant et donc formation d'agglomérats ou à une distorsion de la structure. Cependant cette diminution n'est linéaire, comme le stipule la loi de Végard [8]. Ceci peut s'expliquer d'une part par le fait que le pouvoir polarisant du cation  $Cu^{2+}$  ( $d^9$ ) associée à l'effet Jahn-Teller est supérieur à celui du cation  $Zn^{2+}$  ( $d^{10}$ ).

**Tableau IV.1** : Paramètres cristallographiques et taille moyenne des cristallites du système  $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$  pour  $0 \leq x \leq 1$ .

x	Paramètre (Å) a	Volume (Å <sup>3</sup> ) V	Taille des cristallites $d_{DRX}$ (nm)
0	8.0815	527.808	11.65
0.1	8.0806	527.631	17.48
0.2	8.0788	527.279	22.03
0.4	8.0816	527.827	24.96
0.6	8.0780	527.122	31.28
0.8	8.0778	527.083	21.69
1	8.0772	526.965	18.73

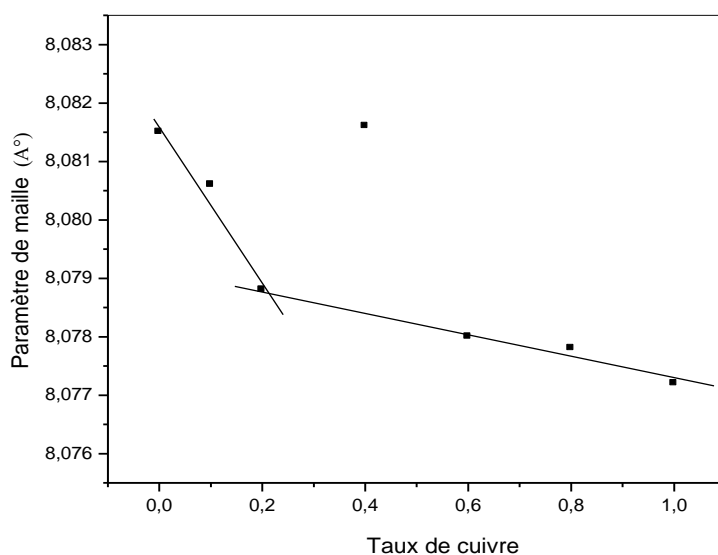
D'autre part, le phénomène d'inversion communément rencontré dans ce type de spinelles influe de façon significative sur la distribution des cations entre les différents sites tétraédriques et octaédriques (de tailles nettement différentes). Ajouté à cela, la distorsion de Jahn-Teller que subit généralement le cuivre dans les structures cristallines.

Pour rappel, la distorsion de Jahn-Teller est une déformation géométrique que subit toute molécule non-linéaire possédant un niveau électronique fondamental dégénéré qui lèvera cette dégénérescence, ce qui aura pour effet de diminuer l'énergie totale de la molécule [9-10]. Cet effet est observé dans les complexes octaédriques de certains métaux de transition hexacoordonnés. En particulier, le cuivre (II), le chrome (II) et le manganèse (III). Placé dans un champ de ligands octaédrique, les cinq orbitales d dégénérées d'un métal de transition se subdivise en deux groupes d'orbitales,  $T_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ) et  $E_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  et  $d_z^2$ ). Les orbitales  $T_{2g}$  sont donc triplement dégénérées tandis que les orbitales  $E_g$  sont doublement dégénérées. L'ion  $Cu^{2+}$  étant de configuration  $d^9$ , le niveau  $E_g$  contient trois électrons dont l'un n'est pas apparié. Les deux orbitales du niveau  $E_g$  étant dégénérées, l'électron célibataire peut se placer indifféremment dans l'une ou l'autre des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  ou  $d_z^2$ , conduisant à l'existence d'un niveau fondamental dégénéré, ce qui donne lieu à l'effet Jahn-Teller. Ce type de complexe subit une distorsion le long d'un des axes de symétrie quaternaire (que l'on désigne comme étant l'axe « z »), ce qui a pour effet de lever la dégénérescence orbitalaire et de diminuer l'énergie totale du complexe. Cette distorsion se manifeste généralement par une élongation des distances métal-ligand le long de l'axe z, mais peut occasionnellement provoquer un raccourcissement de cette liaison (le théorème de Jahn-Teller ne prédit pas la

direction de la distorsion, mais l'existence de géométries instables). Lorsque ce type de distorsion se produit, cela a pour effet de diminuer la répulsion électrostatique entre le doublet électronique du ligand, qui est une base de Lewis, et les électrons du métal central possédant une composante selon l'axe z, diminuant ainsi l'énergie du complexe.

Par ailleurs, l'analyse des spectres de diffraction des rayons X dans l'intervalle de  $2\theta$  allant de  $43^\circ$  à  $50^\circ$ , soit pour les réflexions (400) et (331), qui sont les plus sensibles au phénomène d'inversion dans les spinelles, indique qu'il y a une évolution de l'inversion plus ou moins importante en fonction bien sûr de la composition. Un calcul des rapports de leurs intensités est reporté dans l'annexe 2.

Une étude plus détaillée et plus approfondie a été réalisée au cours d'un travail de thèse d'Anne Le Nestour à l'université de Bordeaux 1 (France) [4]. Cette étude a montré que le taux d'inversion augmente avec l'augmentation de la teneur en cuivre. De notre part nous avons estimé cette inversion à partir des intensités des pics les plus sensibles à ce phénomène (annexe 2).

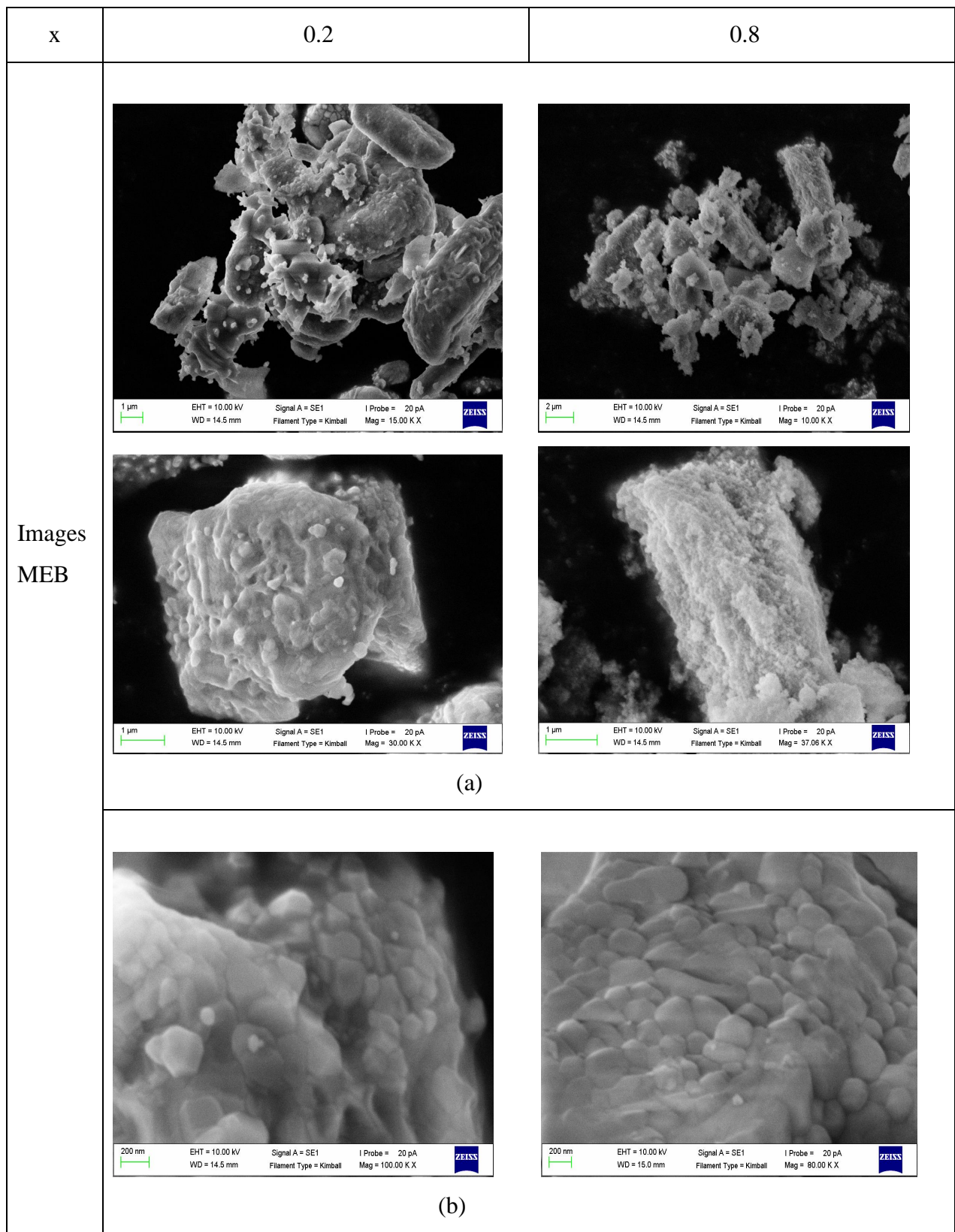


**Figure IV.2 :** Evolution du paramètre de maille  $a$  (Å) pour le système  $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$  en fonction de  $x$ .

#### 2.4. Morphologie et tailles des particules

La morphologie des particules d'oxydes a été étudiée par la microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies relatives aux phases  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ , reportées sur la figure IV.3, montrent une distribution polydispersée des particules. En effet, les grains élémentaires se présentent soit sous forme de particules de tailles nanométriques, soit sous forme d'agglomérats de l'ordre du micron.

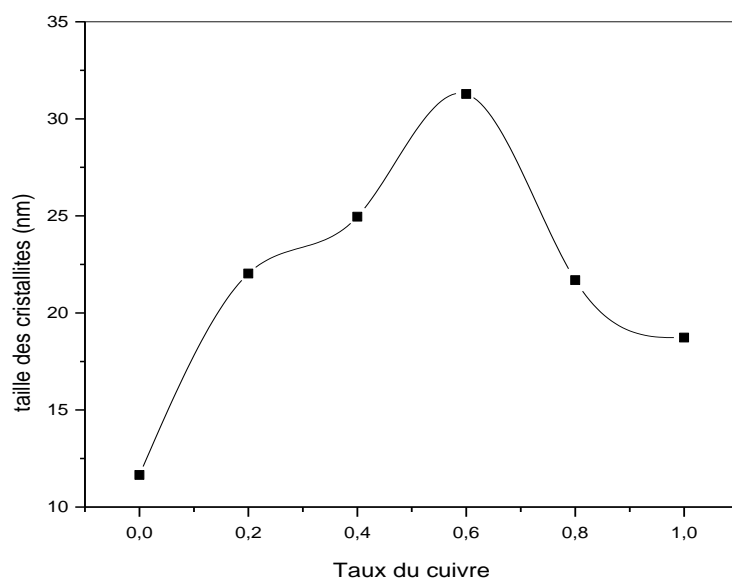




**Figure IV.3 :** Micrographies MEB des compositions  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$  (a) Grains sous forme d'agglomérats et (b) grains nanométriques.

A l'échelle du nanomètre, les micrographies de la figure IV.3 (b) montrent des poudres avec une certaine porosité et avec des grains de géométrie presque sphérique mais de tailles variables comprises entre 50 et 100 nm. Par contre les agglomérations représentées sur la figure IV.3 (a) sont de formes aléatoires et de taille comprise entre 0.5 et 3.5  $\mu\text{m}$ .

La taille moyenne des cristallites  $d_{\text{DRX}}$  est ensuite calculée à partir des spectres de diffraction des RX en utilisant l'équation de Scherrer. Les résultats obtenus (tableau IV.1) montrent que la taille des cristallites est nettement inférieure à celle relevée sur les images MEB. La courbe relative à l'évolution de la taille des cristallites avec la composition est illustrée sur la figure IV.4.

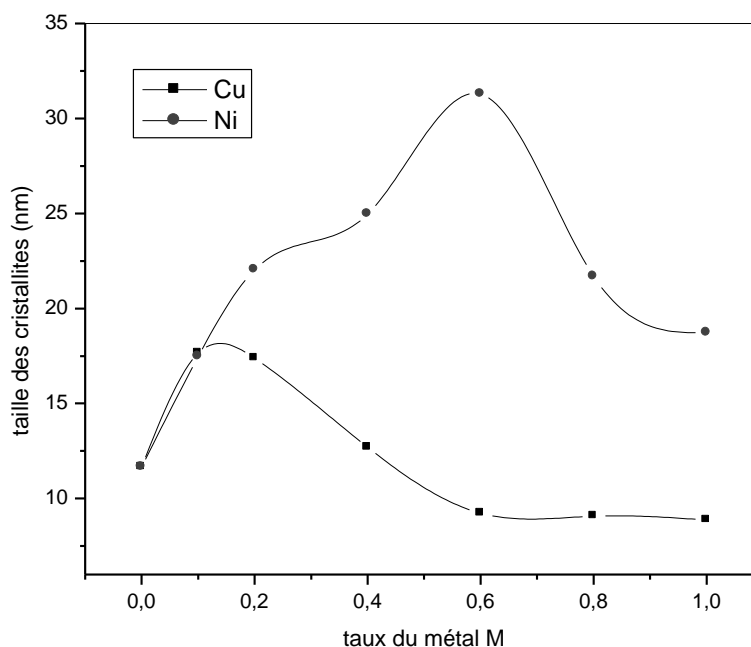


**Figure IV.4** : variation de la taille des cristallites  $d_{\text{DRX}}$  en fonction du taux de cuivre.

Les valeurs s'échelonnent entre 11.65 nm et 31.28 nm dans l'intervalle  $0 \leq x \leq 1$ , et la variation n'est pas monotone. Au début, la taille des cristallites croît de façon continue et presque linéaire de  $x = 0$  à  $x = 0.6$  pour atteindre un maximum à 31.28, puis chute jusqu'à  $x = 0.8$  de manière brutale, et enfin diminuer de façon moindre jusqu'à  $x = 1$ , où elle atteint son minimum à 18.73 nm. Ces valeurs sont en accord avec la variation des surfaces spécifiques prévues par la méthode BET [11] (reportées plus loin dans le paragraphe 4), vérifiant ainsi la règle générale qui stipule que la surface spécifique varie dans le sens contraire de la taille des cristallites.

La variation de la taille moyenne des cristallites pour la famille de spinelle  $Zn_{(1-x)}M_xAl_2O_4$  pour  $M = \text{Ni}$  et  $\text{Cu}$  n'est pas similaire. En effet, partant du même spinelle mère (en l'occurrence  $ZnAl_2O_4$ ) et en suivant le même protocole de synthèse, il semble que la nature du métal (nickel ou cuivre) joue un rôle déterminant dans la texture du matériau. Pour une simple comparaison, la taille

moyenne  $d_{DRX}$  dans le système  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  diminue de façon générale à partir de la composition  $x = 0.1$ . Par contre dans le second système ( $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$ ), la taille augmente à partir de la composition  $x = 0$  et atteint un maximum à  $x = 0.6$  puis chute au-delà (figure IV.5). Il faut signaler que la taille des cristallites est presque la même dans l'intervalle  $0 \leq x \leq 0.1$ , mais nettement élevée pour les compositions  $x \geq 0.2$  dans le système contenant le nickel.



**Figure IV.5** : comparaison de la taille des cristallites  $d_{DRX}$   $Zn_{(1-x)}MxAl_2O_4$  en fonction du taux du métal.

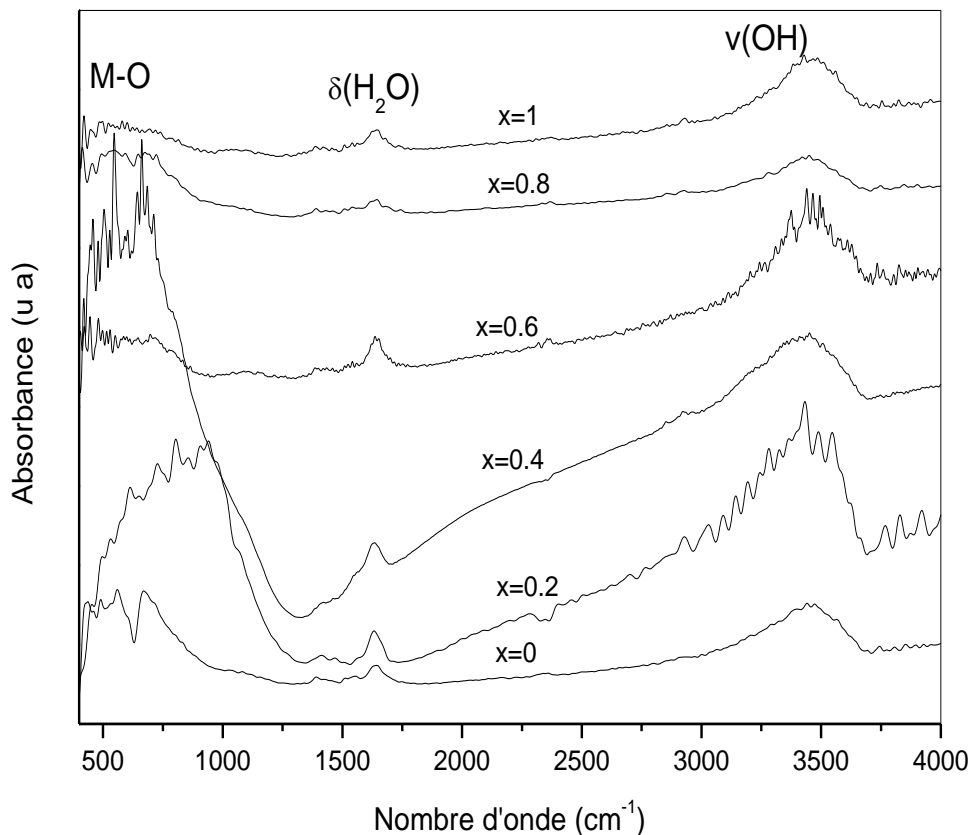
### 3. Caractérisation par spectroscopie

#### 3.1. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Un enregistrement de spectres infrarouges à transformée de Fourier est réalisé, entre 400-4000  $cm^{-1}$ , sur les différentes compositions du système  $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$  dans l'intervalle  $0 \leq x \leq 1$  et sont illustrés sur la figure IV.6.

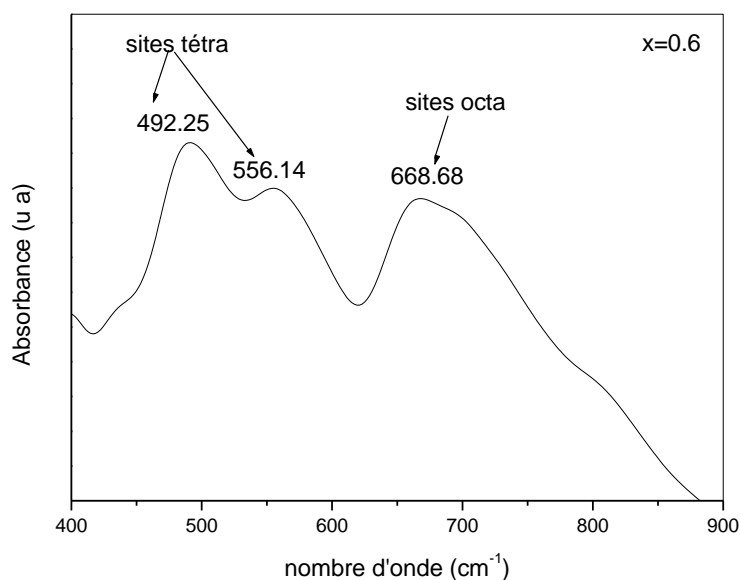
Les courbes évoluent de manière similaire et elles reflètent clairement la structure spinelle. Les bandes caractéristiques sont omniprésentes : soit une bande large autour de 3400  $cm^{-1}$  associée principalement à la fréquence de vibration du groupement hydroxyle, dont l'intensité diminue au fur et à mesure quand la teneur en cuivre augmente. Le second pic centré à 1640  $cm^{-1}$  est attribué à la fréquence de déformation angulaire de l'eau et dont l'intensité diminue également. Les bandes entre 900 et 500  $cm^{-1}$  peuvent être associées aux vibrations des liaisons M-O, Al-O et M-Al-O (M = Zn

et/ou Cu), caractérisant la structure spinelle [12-14]. Aucun pic significatif n'est présent dans la région  $1028-1157\text{ cm}^{-1}$ , confirmant l'absence totale de mode de vibration des liaisons Al-OH.



**Figure IV.6** : évolution des spectres infrarouge du système  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  pour  $0 \leq x \leq 1$  obtenus à  $800^\circ\text{C}$ .

L'analyse de façon individuelle de chaque spectre montre qu'il y a principalement deux intervalles de bandes à priori associés aux différents sites occupés (tétraédriques et octaédriques), dont un exemple de la composition  $x = 0.6$  est illustré sur la figure IV.7. Les bandes situées à  $492.25$  et  $556.14\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux sites octaédriques et celle centré autour de  $668.68\text{ cm}^{-1}$  est assignée aux cations en sites tétraédriques, ce qui est conforme aux données de la littérature [15-16].



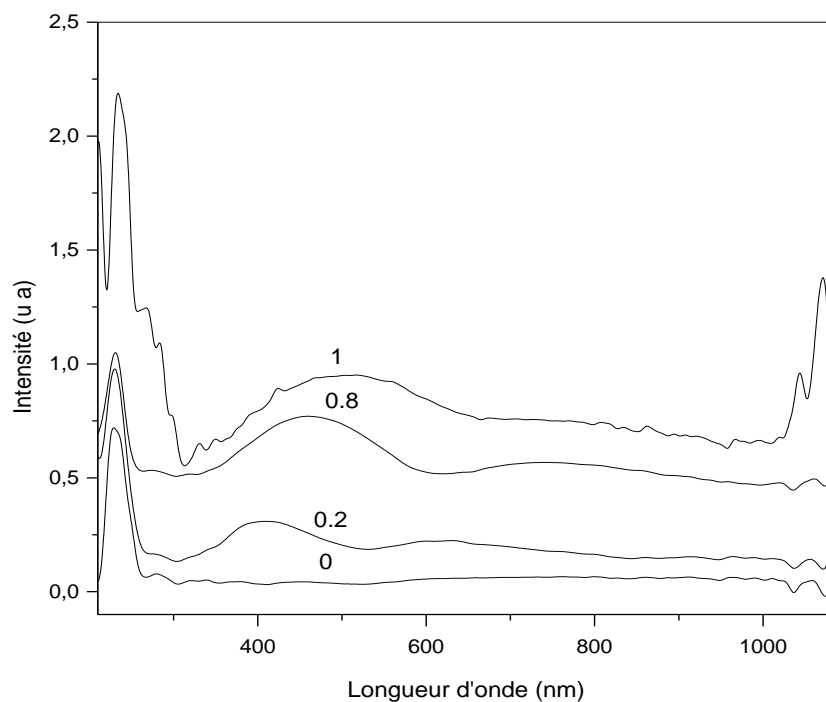
**Figure IV.7 :** Elargissement de la région 400-900  $\text{cm}^{-1}$  pour la composition  $x = 0.6$ .

### 3.2. Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible des solutions solides  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  relatifs aux compositions  $x = 0, 0.2, 0.8$  et  $1$  sont représentés sur la figure IV.8.

Comme pour les solutions contenant le nickel (voir chapitre III), presque les mêmes fronts et bandes d'absorptions sont présents. A savoir l'unique pic dans le domaine de l'ultraviolet centré à 228.64 nm (d'énergie 5.42 eV) qui correspond à un transfert de charge entre la bande de valence de l'anion  $\text{O}^{2-}$  ( $2p^6$ ) et la bande de conduction du cation  $\text{Zn}^{2+}$  ( $4s^0 4p^0$ ).

La bande d'absorption correspondant au transfert de charge est toujours présente quand le cuivre est incorporé dans le spinelle. En effet, ces pics sont centrés autour de 229.23 nm (d'énergie 5.41 eV), 231 nm (d'énergie 5.37 eV), et 234.42 nm (d'énergie 5.29 eV), respectivement pour les compositions  $x = 0.2, 0.8$  et  $1$ . Par contre d'autres bandes supplémentaires et moins intenses, apparaissent aussi dans l'ultraviolet pour les taux élevés de cuivre, surtout pour  $x = 1$  (soit pour la structure  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ).



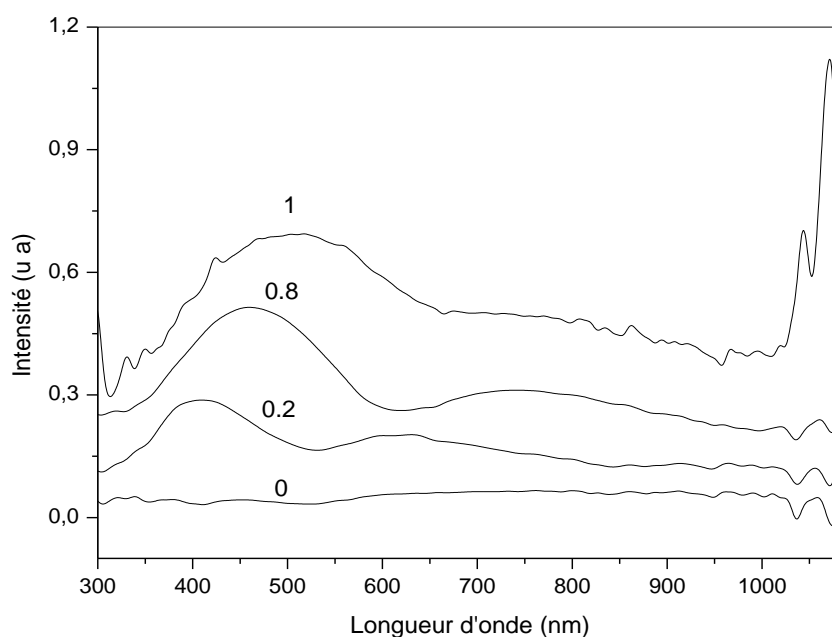
**Figure IV.8** : spectre d'absorption UV-Visible des compositions  $x = 0, 0.2, 0.8$  et  $1$ .

En effet, les deux bandes d'absorption à  $268.82$  nm et  $287.61$  nm (soient  $4.46$  eV et  $4.31$  eV respectivement) semblant être confondues de par leur forme. Elles sont également attribuées à un autre transfert de charge (bande de valence  $\rightarrow$  bande de conduction) impliquant les ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Ceci est expliqué par l'introduction des orbitales 3d du Cuivre, qui sont partiellement vides, dans la bande de conduction, qui elle-même pour la composition  $x = 0$  était constituée principalement des orbitales 4s et 4p du zinc. Or le niveau énergétique des orbitales d est fonction de l'environnement du cation  $\text{Cu}^{2+}$ , de sorte que deux transferts de charges peuvent avoir lieu :  $\text{O}^{2-}(2p^6) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(e^1)$  et  $\text{O}^{2-}(2p^6) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(t_2^1)$ .

En incorporant du cuivre dans la matrice du composé  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , des bandes d'absorption apparaissent dans le domaine du visible, en l'occurrence celles centrées autour de  $410.69$  nm (d'énergie  $3.02$  eV),  $458.76$  nm (d'énergie  $2.70$  eV) et  $503$  nm (d'énergie  $2.46$  eV) respectivement pour les compositions  $x = 0.2, 0.8$  et  $1$ . Elles peuvent être assignées à une transition intra-atomique d-d pour les cations  $\text{Cu}^{2+}$ .

Un élargissement de la région  $300$ - $1100$  nm est également illustré sur la figure IV.9. Il montre clairement, qu'en réalité, les bandes d'absorption se déplacent vers les basses énergies (effet bathochrome) et s'élargissent au fur et à mesure que le taux du cuivre augmente.

Théoriquement deux bandes doivent être observées dans le spectre, du fait que le cuivre occupe à la fois les sites tétraédriques et octaédriques. Cependant, une seule bande est observée dans cette région, en l'occurrence le visible (caractérisant ainsi les sites octaédriques), l'autre doit apparaître plus loin dans l'infrarouge proche. Seulement, les bandes relatives aux sites tétraédriques ne sont pas visibles dans ce domaine, car elles sont attendues plus loin pour des valeurs supérieures à 1100 nm. Néanmoins, pour la composition  $x = 1$ , deux bandes sont apparues à 1043.39 nm (d'énergie 1.18 eV) et 1071 nm (d'énergie 1.15 eV). Pour les autres compositions les bandes doivent apparaître plus loin dans l'infrarouge.



**Figure IV.9 :** Elargissement de la région 300-1100 nm pour  $x = 0, 0.2, 0.8$  et  $1$ .

#### 4. Etude de la texture des oxydes $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$

La texture d'un matériau fait référence aux caractéristiques de sa surface, parmi elles la surface spécifique  $S_{BET}$  ( $m^2/g$ ), la taille des pores  $R_p$  (nm ou Å), ainsi que le volume spécifique  $V_p$  ( $cm^3/g$ ).

La caractérisation de l'environnement poreux d'un matériau est rendue possible grâce à l'utilisation des isothermes d'adsorption-désorption, qui représente la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression d'équilibre du gaz en contact avec le solide. Mais en pratique, c'est la pression relative  $P/P_0$  qui est utilisée avec  $P_0$  représentant la pression de saturation de l'adsorbé à la température de mesure ( $\cong 77$  K dans le cas de l'azote). Cette étude est effectuée en utilisant la méthode BJH [17].

#### 4.1. Mesure des surfaces spécifiques

La mesure des surfaces spécifiques pour toutes les compositions est effectuée par la méthode BET à partir des isothermes d'adsorption obtenues à la température d'ébullition de l'azote liquide après un dégazage de 12h à 180 °C. Les résultats obtenus pour la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$  en  $\text{m}^2/\text{g}$ ), le volume des pores ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) et la taille des particules calculée ( $d_{\text{BET}}$  en nm) de toutes les compositions obtenues à 800°C sont rassemblés dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2:** surfaces spécifiques et tailles de particules obtenues par la méthode BET.

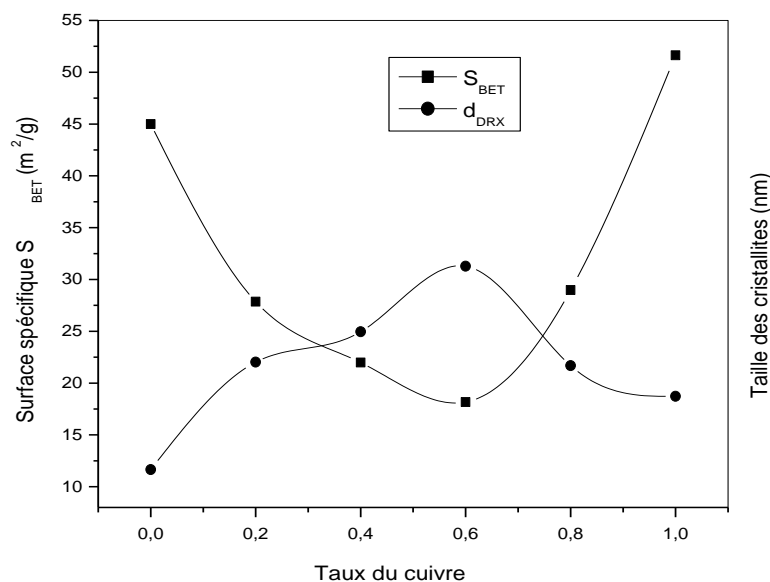
x	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	44.993	27.861	21.988	18.166	28.974	51.627
$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.1170	0.1874	0.0515	0.0413	0.1285	0.1093
$d_{\text{BET}}$ (nm)	28.87	46.73	59.25	71.94	45.19	25.42

Les valeurs obtenues sont assez appréciables pour ce type d'oxydes, qui sont connus avoir plutôt des propriétés physiques notamment électriques. En effet, la figure IV.10 montre que les valeurs des surfaces spécifiques diminuent graduellement dans l'intervalle  $0 \leq x \leq 0.6$  quand le taux du cuivre augmente pour atteindre un minimum de  $18.166 \text{ m}^2/\text{g}$  pour  $x = 0.6$ . En suite, elles augmentent pour les compositions  $x > 0.6$  pour atteindre une valeur maximale de  $51.627 \text{ m}^2/\text{g}$  pour la composition  $x = 1$  ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ). Cette valeur est comparable à celle reportée dans la littérature [18]. Néanmoins, il faut noter que la surface spécifiques et les propriétés de surface dépendent essentiellement de la méthode de synthèse.

La variation de la taille des particules  $d_{\text{BET}}$  calculée par la méthode BET en fonction de la surface spécifique (tableau IV.2) est aussi illustrée sur la figure IV.11. Cette grandeur évolue en sens inverse par rapport à la surface spécifique. De façon générale, les valeurs augmentent jusqu'un maximum de 71.94 nm pour la composition  $x = 0.6$  puis chutent au-delà pour atteindre une valeur de 25.42 nm pour  $x = 1$ . Il faut noter que ces valeurs sont comparables à celles obtenues par microscopie électronique.

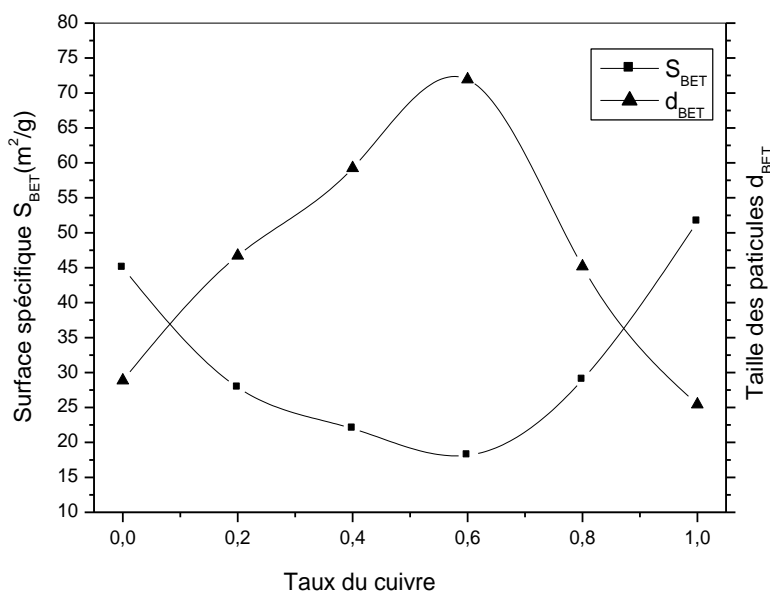
Ces valeurs varient comme la taille des cristallites (particules) calculées à partir des spectres DRX par la relation de scherrer, mais elles sont nettement plus élevées. Néanmoins, la relation inverse existant entre la surface spécifique et la taille des cristallites est toujours vérifiée (figure IV.10).





**Figure IV.10 :** Variation de la surface spécifique et de la taille des cristallites pour le système  $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$  pour  $0 \leq x \leq 1$ .

Toutes fois, il faut noter que la composition  $x = 0.6$  est la valeur critique dans la famille des spinelles  $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$ ; elle correspond à la taille la plus élevée et donc à la surface spécifique la plus faible (tableau IV.2).



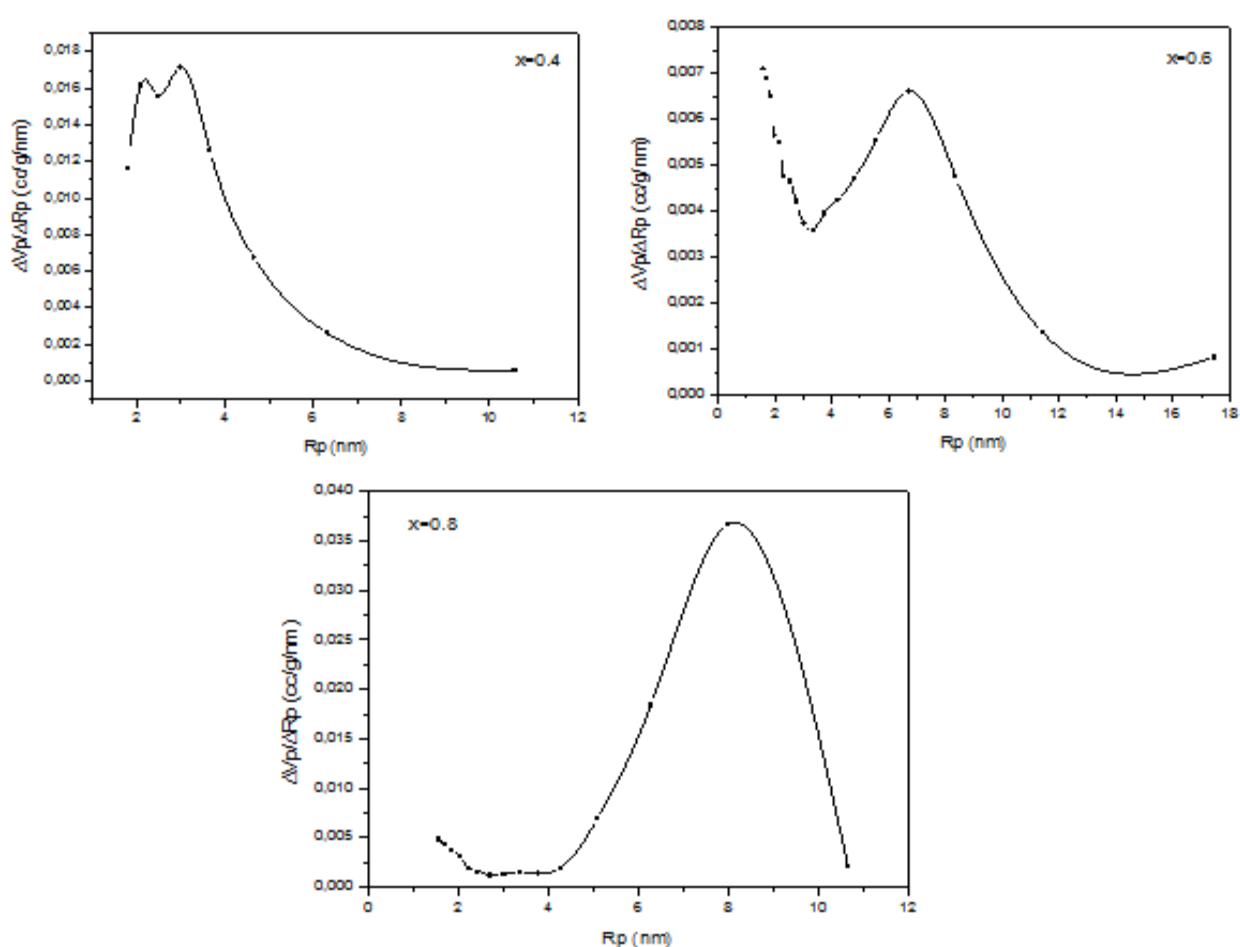
**Figure IV.11 :** Variation de la surface spécifique et de la taille des particules pour le système  $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$  pour  $0 \leq x \leq 1$ .

La variation de la surface spécifique des cristallites pour la famille de spinelle  $Zn_{(1-x)}M_xAl_2O_4$  pour  $M = Ni$  et  $Cu$  n'est pas semblable. A priori, elles sont les plus importantes dans le système  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ . Et de façon générale, elles augmentent pour  $M = Ni$  à l'exception de la composition  $x = 0.8$  et diminuent quand  $M = Cu$  ( $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$ ).

## 4.2. Isotherme d'adsorption-désorption

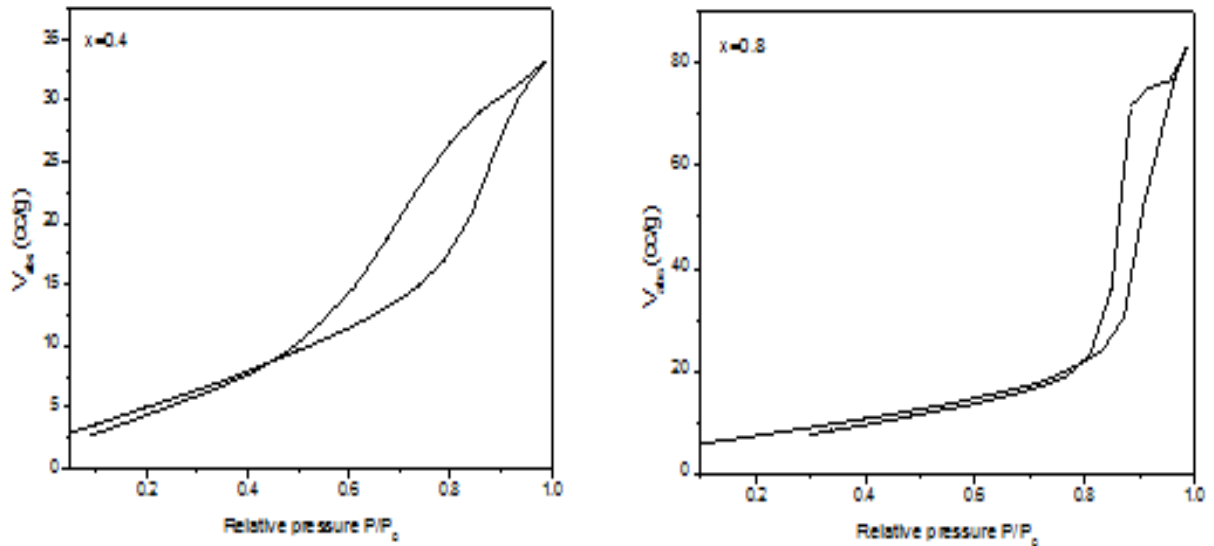
Les isothermes d'adsorption permettent de déterminer la distribution poreuse du matériau, puis de le classer en fonction de la dimension des pores. Mais en réalité ces isothermes ne reflètent pas toujours la réalité, elles représentent plutôt un comportement idéal lors d'un processus d'adsorption d'un gaz sur un solide.

La figure IV.12 représente la distribution des rayons des pores en fonction du volume pour les compositions  $x = 0.4, 0.6$  et  $0.8$  obtenue par la méthode BJH. D'après leur tracé, la taille des pores est dans l'intervalle 2-12 nm, par conséquent ces solides sont mésoporeux (diamètres des pores compris entre 20 et 500 Å) d'après le classement établi par Dboer.



**Figure IV.12:** Distribution des rayons des pores des compositions  $x = 0.4, 0.6$  et  $0.8$ .

D'autre part, le tracé des isothermes d'adsorption-désorption obtenu pour les compositions  $x=0.4$  et  $x= 0.8$  (la figure IV.13) sont essentiellement du type IV et V respectivement selon la classification donnée par Brunauer (chapitre II), alors que les hystérésis observées font apparaître des caractéristiques de type A [19]. Ces poudres contiennent donc essentiellement des mésopores de formes tubulaires.

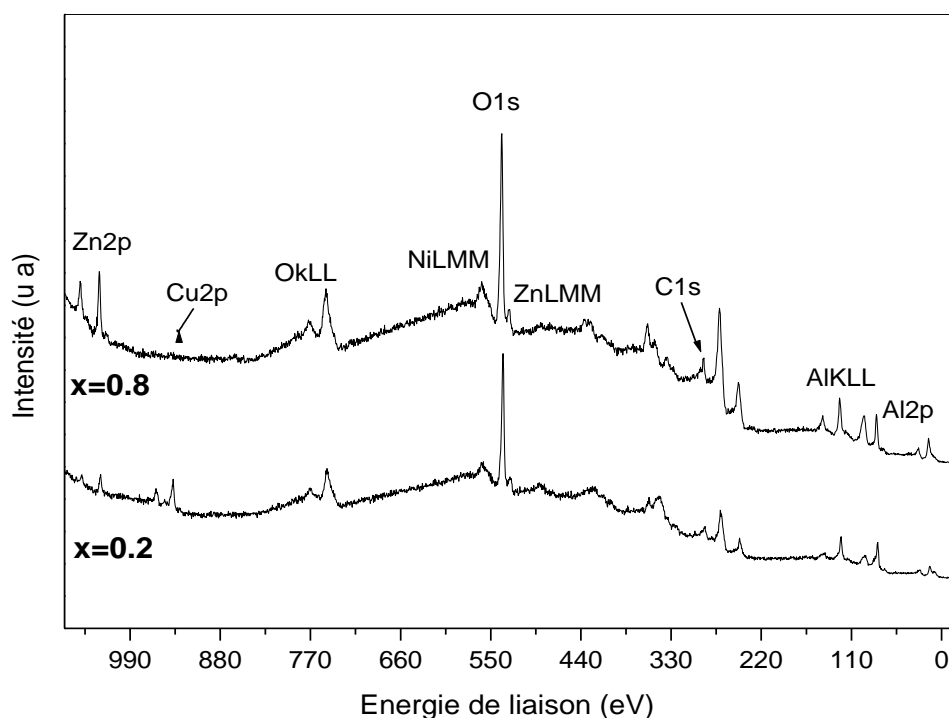


**Figure IV.13 :** isothermes d'adsorption-désorption (Hystérésis) des compositions  $x = 0.4$  et  $0.8$ .

## 5. Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

La spectroscopie de photoélectronique X a été utilisée pour l'analyse de la surface et notamment de la modification de sa composition quand le taux du cuivre augmente. Pour cela deux échantillons différents sont choisis :  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ . Les spectres généraux sont tout d'abord enregistrés entre 0 et 1200 eV (en énergie de liaison) afin d'identifier tous les éléments présents à la surface et sont représentés sur la figure IV.12 (spectre général). Le pic de carbone de contamination C 1s à 284.6 eV est utilisé comme référence pour calibrer les spectres [20]. Puis une analyse des différentes régions a été menée pour déterminer le degré d'oxydation et la composition de la surface dans ce type d'oxydes (catalyseurs).

L'enregistrement des spectres est réalisé avec un spectromètre Kratos 300 utilisant la radiation non monochromatique  $K\alpha$  du Magnésium (1253.6 eV) comme source de rayon X. Dans toutes les mesures la pression est maintenue au-dessous de  $10^{-8}$  Torr. Les différents éléments détectés à la surface dans leurs régions, ainsi que les transitions Auger les plus importantes sont reportées directement sur les spectres (la figure IV.14).

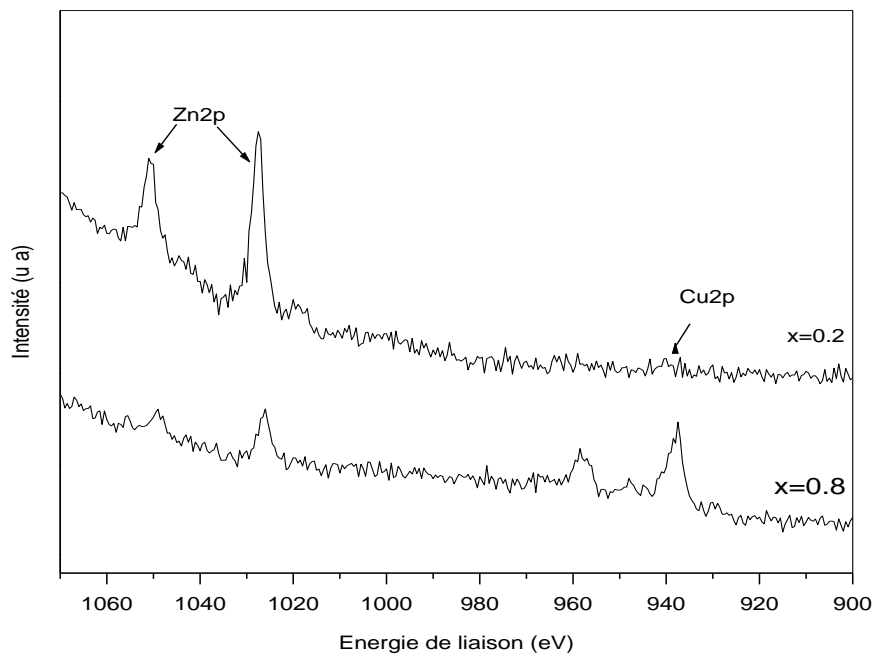


**Figure IV.14** : Spectre XPS général des échantillons  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ .

A première vue, ces deux spectres contiennent les mêmes régions et présentent presque la même allure sauf pour la région du cuivre (Cu 2p) qui devient plus importante pour  $x = 0.8$  par rapport à celle du zinc (Zn 2p), ce qui semble a priori en accord avec l'augmentation de la teneur en cuivre incorporé dans le réseau (un agrandissement de la région est présenté sur la figure IV.15A). Par ailleurs, le tableau IV.3 résume l'ensemble des énergies de liaison mesurées pour les régions du zinc, du cuivre, de l'aluminium, de l'oxygène et du carbone pour les deux échantillons, ainsi que leurs pourcentages atomiques (%) calculés par rapport au carbone de surface en tenant compte de la section efficace  $\sigma$  et du libre parcours inélastique  $\lambda$ .

**Tableau IV.3** : pourcentages atomiques et énergies de liaison des éléments à la surface des échantillons  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ .

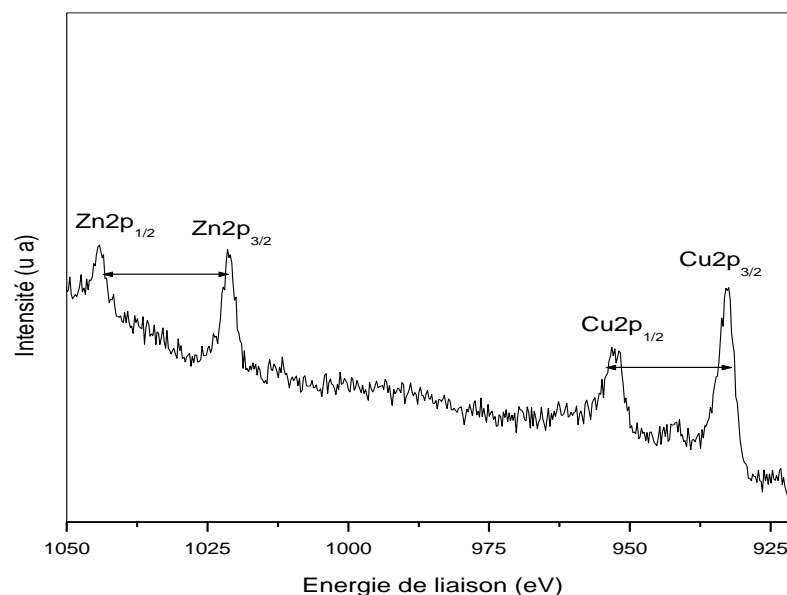
échantillons	Zn 2p <sub>3/2</sub>	Cu2p <sub>3/2</sub>	Al 2p	O 1s	C 1s	(Zn+Cu+Al)/O
	Pourcentage atomique At (%)					
$x = 0.2$	5.40	0.42	25.85	52.20	16.36	0.957
$x = 0.8$	2.40	3.65	27.48	51.75	14.62	0.857
	Energie de liaison BE (eV)					
$x = 0.2$	1021.62	932.81	73.65	530.86	284.6	
$x = 0.8$	2021.55	932.88	73.59	530.63	284.6	



**Figure IV.15A :** Elargissement de la région Zn2p et Cu2p des échantillons  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ .

Pour ces deux compositions, le calcul des rapports des pourcentages atomiques suggère une composition qui ne s'écarte pas beaucoup de la composition théorique. Autrement dit, une faible déviation de la stoechiométrie. Cet écart ne peut s'expliquer que par la présence en surface des échantillons du carbone de contamination qui fausse la quantification d'une part, et d'autre part probablement à cause d'une déficience de la structure totale de l'oxyde autour d'un cation (cuivre, zinc ou aluminium).

Les régions caractéristiques du cuivre et du zinc se présentent sous forme de doublets ( $Cu2p_{3/2}$ ,  $Cu2p_{1/2}$ ) et ( $Zn2p_{3/2}$ ,  $Zn2p_{1/2}$ ) respectivement, qui proviennent d'une levée de dégénérescence causée par le couplage spin-orbite (figure IV.15B). Ces deux pics caractérisent l'état d'oxydation +II de chaque ion. La différence d'énergie entre les deux composantes ( $Zn2p_{3/2}$ ,  $Zn2p_{1/2}$ ) de la région du zinc reste constante (tableau IV.4), mais diminue légèrement dans le cas du cuivre quand le taux de substitution augmente (pour la composition  $x=0.8$ ), comme il est indiqué dans le tableau IV.4. Toute fois ces valeurs sont en accord avec celles reportées dans la littérature pour ces ions dans un environnement oxyde [21].



**Figure IV.15B** : agrandissement de la région Zn2p et Cu2p de l'échantillon x = 0.8.

**Tableau IV.4** : Valeurs des énergies de liaison des niveaux 3p (3/2, 1/2) du zinc et du cuivre des échantillons x = 0.2 et x = 0.8.

échantillons	Energie de liaison (eV)				$\Delta E$ de Spin-orbite	
	Zn 2p <sub>3/2</sub>	Zn 2p <sub>1/2</sub>	Cu2p <sub>3/2</sub>	Cu2p <sub>1/2</sub>	Zn 2p	Cu 2p
x = 0.2	1021.62	1044.73	932.81	952.81	23.11	20
x = 0.8	1021.55	1044.66	932.88	952.55	23.11	19.67

### 5.1. Analyse spectrale

Pour tirer plus d'information sur de l'état d'oxydation et sur l'environnement chimique de chaque élément, une déconvolution (décomposition spectrale) de chaque région en ses différentes composantes est nécessaire. Pour cela la méthode de Shirley [22] est utilisée pour extraire la ligne de fond continue et une fonction mixte gaussienne-lorentzienne adéquate est choisie pour le fitting des pics.

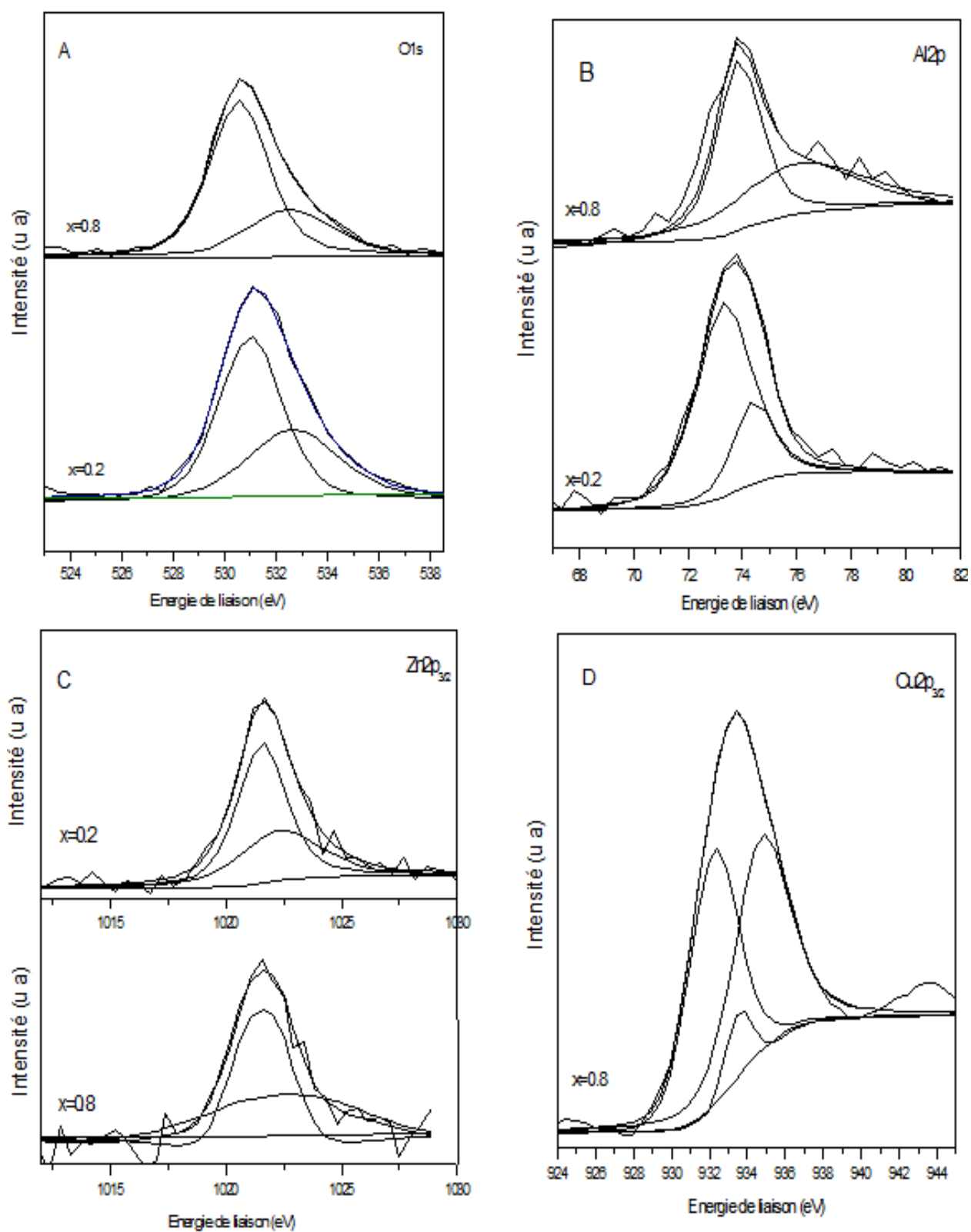
Les rapports atomiques et les énergies de liaison déterminées à partir des fitting des pics dans les régions Zn 2p, Cu 2p, O1s et Al2p sont rassemblés dans le tableau IV.5. Les pourcentages entre parenthèse représentent les intensités relatives des composantes par rapport au pic principal.

La raie O1s de l'oxygène est formée de deux composantes essentielles pour les deux échantillons étudiés (tableau IV.5). La composante majoritaire est de forme symétrique située à 530.80 et 530.57 eV (respectivement pour  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ ), elle correspond à l'oxygène du réseau cristallin (de l'oxyde). Cette valeur est en accord avec celle reportée dans la littérature pour les structures spinelles [23-26]. La seconde, d'énergie plus élevée (532.740 et 532.547 eV) et plus large peut être attribuée à l'oxygène localisé sur la couche externe du matériau et ramenée par les contaminants, dans la plus part du temps c'est l'eau adsorbée (humidité) pour former éventuellement des hydroxydes et le dioxyde de carbone (atmosphérique) (figure IV.16A).

**Tableau IV.5 :** Données XPS des échantillons  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ .

x	Energie de liaison BE (eV) (pourcentage relatif)			
	Zn 2p <sub>3/2</sub>	Cu2p <sub>3/2</sub>	Al 2p	O 1s
0.2	1021.56 (73.67)	-----	73.335 (70.58)	530.800 (76.02)
	1022.33 (26.33)		74.413 (29.42)	532.740 (23.98)
0.8	1021.58 (75.76)	934.763 (40.03%)	73.573 (75.28)	530.569 (78.76)
	1022.55 (24.24)	932.234 (47.83%)	75.872 (24.71)	532.547 (21.24)
		933.533 (12.14%)		

L'analyse spectrale du signal Al2p donne deux pics bien distincts pour les compositions ( $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ ) étudiées (figure IV.16B). Tous les pics observés sont attribués aux cations  $Al^{3+}$  liés à l'oxygène [27] dont les plus intenses, situés à 73.33 et 73.57 eV, peuvent être sans doute associés aux liaisons Al-O des oxydes spinelles (réseau cristallin) par référence à la littérature [28]. Les autres, qui apparaissent aux hautes énergies, soit à 74.41 eV pour  $x = 0.2$  et 75.87 eV pour  $x = 0.8$ , caractérisent un environnement hydroxyde [29]. D'après les résultats reportés dans le tableau IV.5, l'introduction du cuivre augmente légèrement le pourcentage de l'aluminium à la surface d'environ 5%, ce qui est probablement dû à une migration des ions  $Al^{3+}$  suite à la distorsion de la structure à cause de l'effet Jahn-Teller qui caractérise dans la majorité des cas l'élément cuivre.



**Figure IV.16 :** Déconvolution des régions A O 1s, B Al 2p, C Zn 2p pour les compositions  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$  et D Cu 2p pour  $x = 0.8$ .



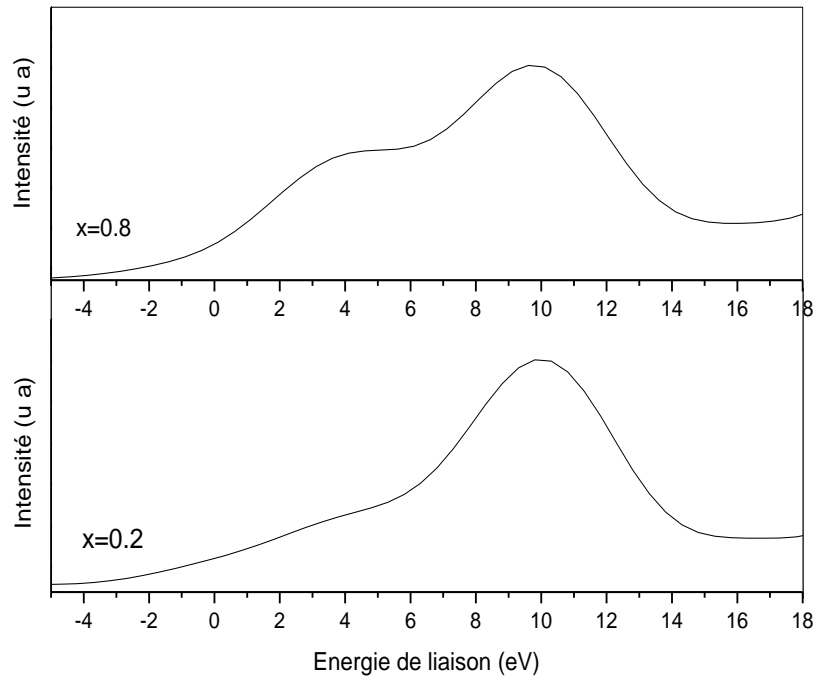
En ce qui concerne le spectre de Zn 2p<sub>3/2</sub> (figure IV.16C), la déconvolution présente deux types de pics bien distincts dont les plus intenses sont presque à la même énergie de liaison (1021.56 eV pour x = 0.2 et 1021.58 eV pour x = 0.8), caractérisant l'ion Zn<sup>2+</sup> dans son environnement oxyde [30], et exclue totalement la présence de l'état métallique. Ce qui signifie que les ions Zn<sup>2+</sup> gardent le même environnement même si la composition du cuivre augmente, par contre le pourcentage du zinc à la surface (tableau IV.5) augmente sensiblement (d'environ 2%). Les autres pics sont plus énergétiques et plus larges (1021.33 eV pour x = 0.2 et 101.55 eV pour x = 0.8), et sont attribués aux groupes hydroxydes de l'eau adsorbée à la surface. Toutes ces valeurs sont en accord avec celles reportées par la littérature pour les structures spinelles et oxyde. Comme exemple et d'après la littérature, l'énergie de liaison de ZnO varie entre 1021.6 et 1022.2 eV [31].

Pour la région Cu2p<sub>3/2</sub> du cuivre, nous reportons seulement la déconvolution de la composition x = 0.8. Celle relative à la composition x = 0.2 est très faible noyée dans le bruit de fond, ce qui ne permet pas de faire une déconvolution.

De ce fait, le signal Cu 2p<sub>3/2</sub> (pour x = 0.8) peut être décomposé en trois pics essentiels (figure IV.16) dont deux sont quasi à égales intensités : celui à 932.234 eV est attribué au cuivre métallique (Cu<sup>0</sup>) et/ou à Cu<sup>+</sup> de l'oxyde Cu<sub>2</sub>O, car leur énergies de liaisons sont très proches et il est très difficile de les distinguer. La présence des ions Cu<sup>+</sup> et/ou Cu<sup>0</sup> résulte sans doute d'une réduction partielle des ions Cu<sup>2+</sup> à la surface ; chose que nous n'avons pas remarquée pour le système contenant le nickel (système Zn<sub>(1-x)</sub>Ni<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). L'autre pic sortant à 934.763 eV caractérise les ions Cu<sup>2+</sup> dans un environnement spinelle. Il faut noter qu'il est sensiblement large, donc il n'est pas à exclure la présence d'hydroxydes Cu(OH)<sub>2</sub> à la surface du matériau. En fin, le moins intense est à 933.533 eV et est sans doute du à la présence l'oxyde CuO à la surface. Toutes ces valeurs sont en accord avec celles reportées par la littérature pour les structures spinelles et oxyde contenant le cuivre [32-35].

## 5.2. Analyse de la bande de valence (BV)

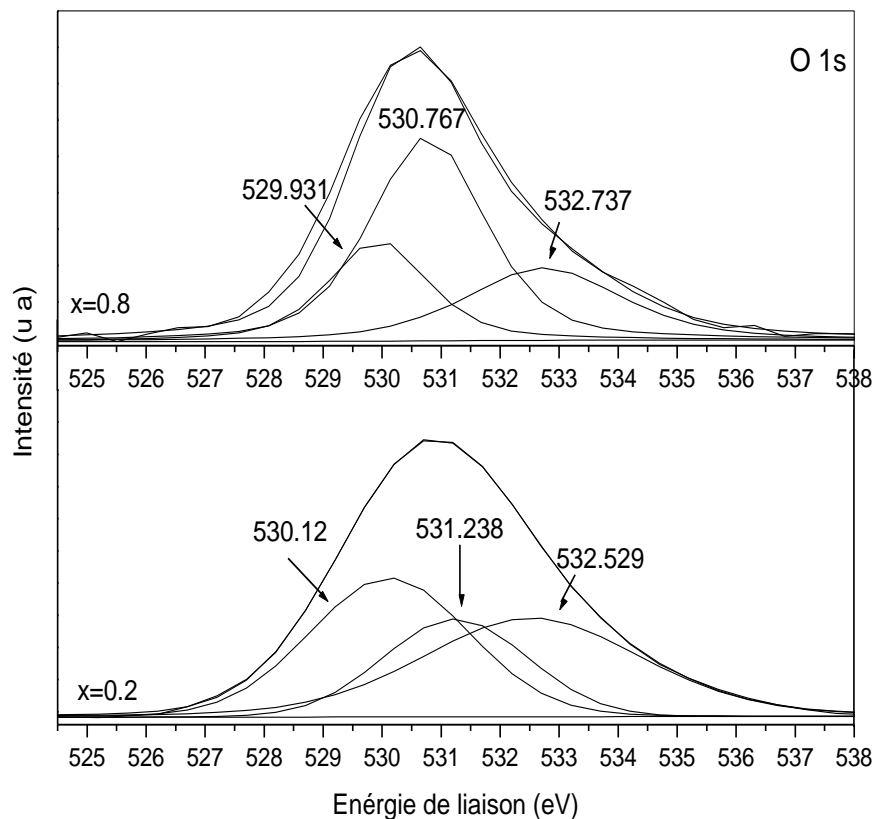
Dans le cas de la bande de valence enregistrée dans la région [-5 ,15 eV] (figure IV.17), nous observons une faible densité d'état au niveau de fermi dans les deux échantillons sur le spectre XPS, mais qui devient plus importante pour la composition x = 0.8. L'apparition de cette structure (DOS) témoigne d'un comportement semi-conducteur caractérisant les oxydes de façon générale contenant l'élément cuivre, qui est caractérisé par sa structure d<sup>9</sup> à l'inverse des oxydes renfermant le zinc (d<sup>10</sup>) ayant une couche fermée, cas que nous avons traités au chapitre III.



**Figure IV.17 :** Spectres de photoémission X de la bande de valence des compositions  $x = 0.2$  et  $x=0.8$ .

### 5.3. Nature des liaisons dans ces oxydes

Dans les oxydes, la région O1s est la plus intéressante à étudier, et en même temps la plus difficile à interpréter du moment que l'oxygène est lié à tous les atomes du matériau ; et surtout à cause d'une éventuelle interaction entre les liaisons, ce qui peut donc entraîner un petit décalage dans les valeurs des énergies de liaisons par rapport aux valeurs connues dans leurs oxydes simples. Pour avoir plus d'informations sur la nature des liaisons (ionicté /covalence) dans ce type d'oxydes mixtes, nous avons procédé à une deuxième déconvolution plus détaillée et plus approfondie et le spectre XPS obtenu pour les compositions étudiées ( $x = 0.2$  et  $x = 0.8$  respectivement) est représenté sur la figure IV.18. Chaque signal O1s peut être décomposé en trois pics principaux. Les pics à haute énergies de liaisons (532.529 eV pour  $x = 0.2$  et 532.737 eV pour  $x = 0.8$ ) et de nature très larges, sont habituellement associés à l'oxygène localisé sur la couche externe du matériau et ramenée par les contaminants, dans la plus part du temps c'est l'eau adsorbée (humidité) pour former éventuellement des hydroxydes et le dioxyde de carbone (atmosphérique) [36,37]. Les deux autres qui sont à basse énergie de liaison (530.12 et 531.238 eV pour  $x = 0.2$  et 529.931 et 530.767 eV pour  $x = 0.8$ ) sont sans doute attribués à l'oxygène du réseau cristallin (déjà signalé plus haut) ; et selon les domaines énergétiques les liaisons M-O seront donc classées.



**Figure IV.18 :** Déconvolution de la région O1s.

Barr et coll. [38,39] ont établi une classification des oxydes en se basant sur leur caractère ionique/covalent. Ils ont distingué trois types d'oxydes : les oxydes semi-covalents (notés CSO) avec une énergie de liaison par rapport à l'oxygène de 530.5-533.0 eV, les oxydes ioniques normaux (NIO) caractérisée par une énergie de liaison de  $530 \pm 0.4$  eV ; et enfin les oxydes très ioniques (VIO) avec une énergie de liaison dans l'intervalle 528.0-529.5 eV. D'après cette classification, les liaisons Zn-O et Cu-O ont un caractère ionique normal, par contre Al-O possède un caractère semi-covalent. Dans le premier cas, il est plus facile d'éjecter les électrons des niveaux de cœur de l'oxygène et donc le signal en XPS doit être observé vers les énergies les plus basses ; et dans le second cas, il serait plus difficile de l'éjecter ce qui en résulte un signal vers les hautes énergies. Par conséquent, les valeurs observées à 530.12 et 529.931 eV peuvent être attribuées aux liaisons Zn-O et Cu-O et celles à 531.238 et 530.767 eV sont associées désormais aux liaisons Al-O.

Les pourcentages calculés après déconvolution de la région O 1s pour les deux compositions ( $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ ) sont reportés dans le tableau IV.6. A partir de ces résultats, le pourcentage des atomes d'oxygène impliqués dans le réseau cristallin obtenu est de 63.14% et 74.77% pour les compositions  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$  respectivement. Il faut toutes fois signaler que le pourcentage de la composante à 530.77 eV est très important (52.43%) pour l'échantillon  $x = 0.8$ . Ceci, résulte sans

doute d'une accumulation des cations  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  dans les sites octaédriques de la structure spinelle ; car dans un champ cristallin les ions  $\text{Cu}^{2+}$  ont tendance à occuper de façon préférentielle les sites octaédriques par rapport aux sites tétraédriques, mais de façon moins importante que les ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans les aluminates de zinc (chapitre III).

**Tableau IV.6 :** Pourcentage de déconvolution de la région O1s de  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  pour les compositions  $x = 0.2$  et  $x = 0.8$ .

	BE (eV)	FWHM	Air (%)
0.2	530.12	2.45	38.45
	531.24	2.71	24.69
	532.1	3.74	36.86
0.8	529.94	1.77	22.34
	530.77	2.02	52.43
	532.75	2.77	25.23

En effet, ce résultat est de notre point de vue prévisible car le spinelle  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  est partiellement inverse par comparaison au spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . En effet, O'Neill et all. ont montré que le paramètre d'inversion pour  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  augmente légèrement en fonction de la température, il passe de 0.35 à 0.40 quand la température augmente de 600 °C à 1000 °C pour une synthèse par voie solide [40]. Pour les autres contaminants, les résultats montrent que leurs pourcentages sont comparables à la surface pour les deux matériaux (oxydes spinelles)  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{M}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  quand  $\text{M}=\text{Ni}$  ou  $\text{Cu}$ .

Et enfin, pour estimer la nature de la surface de nos matériaux (acidité/basicité), nous avons exclu tous les contaminants : principalement le carbone et l'oxygène de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  et les résultats ont montré (tableau IV.4) que le rapport entre la somme des concentrations des cations (soit de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) et celui de l'oxygène pour les deux échantillons est : de 0.957 pour  $x = 0.2$  et de 0.857 pour  $x = 0.8$ , ce qui signifie que la surface est presque autant anionique que cationique, alors que le système  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  possède un caractère anionique plus prononcé (chapitre III). Par voie de conséquence, nous pouvons conclure que la surface de nos matériaux a un caractère autant anionique que cationique. Ce résultat est très important, car ce type d'oxydes pourrait être utilisé dans le domaine de la catalyse hétérogène dans certaines réactions organiques (base/acide de Lewis), ou encore dans le domaine de la conduction ionique.

## 6. Conclusion

Des poudres de structures spinelles monophasiques dans le système  $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$   $0 \leq x \leq 1$  ont été obtenues avec succès par la méthode de co-précipitation à 800°C à partir des précurseurs nitrates. Leurs propriétés structurales et texturales pourraient leur conférer une réactivité bien particulière.

Les spectres de diffraction des rayons X ont montré que toutes les compositions sont purs cristallisant dans un système cubique avec le groupe d'espace  $Fd3m$  ( $n^\circ 227$ ), et que la taille des cristallites estimée par DRX est nanométriques (confirmé par la MEB) et qu'elle diminue quand la teneur en nickel augmente. La structure est également confirmée par infrarouge. On note l'absence de phases secondaires à toutes les compositions  $x$ , à l'opposé du système  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ .

Les transferts de charges observés par spectroscopie UV-visible sont confirmés par la densité d'état observée au niveau de fermi par analyse XPS.

La BET a montré que ce matériau, de taille nanométrique (également confirmé par la MEB), possède une surface spécifique appréciable mais moins importante que celle du système  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ . La méthode BJH a révélé un caractère mésoporeux prépondérant de la surface.

L'XPS a permis de confirmer la valence des éléments à la surface, et l'analyse de sa composition chimique indique que la surface possède un caractère autant anionique (base de Lewis) que cationique (acide de Lewis). On note en particulier la réduction partielle du cuivre (en  $Cu^+/Cu$ ), chose qu'on n'a pas observée avec le système  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ .

## Bibliographie

- [1] Novby, L.-J., Nygren, M., Lindberg, B. Kierkegaard, P. and Magneli, A., Univ. Stockholm, Inst. Inorg. & Phys. Chem. Dis., 23 (1966).
- [2] Nygren, M. and Magneli, A., Univ. Stockholm, Acta Chem. Scand., 20 (1966) No. 6, 1716-1717.
- [3] Otero Arean, C.; Diez Vinuela, J. S.; Rubio Gonzalez, J. M.; Mata Arjona, A. crystal Chemistry of  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$  spinels., Mater chem., **6** (1981), 165-174.
- [4] Thèse de Anne Le Nestour, Université de Bordeaux 1, 2006.
- [5] Copyright c 1991-1999, Microcal Software, Inc. One Roundhouse Plaza Northampton, M A 01060 USA.
- [6] Burus; R. G., Mineralogical Application of Crystal Field Theory; Syndics of the Cambridge University Press: 1970.
- [7] U. D. Altermatt and I.D. Brown, *Acta, Cryst* **A34** (1987), 125-130.
- [8] Gerard founet, Division rayons X de l'O. N. E ; R. A., Journal de Physique et de Radium, Tome 14 (1953), 474-380.
- [9] H. A. Jahn, E. Teller, Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy. », Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences, vol. 161, 1937, p. 220-235.
- [10] G.L. Miessler, D.A. Tarr, *Inorganic Chemistry (3rd ed)*, Pearson Prentice Hall, 2004, p. 370-373.
- [11] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, . Amer. Chem. Soc., **60** (1938), 309.
- [12] G. A. Siegel, R. A. Bartlett, D. Decker, M. M. Olmstead and P. P. Power, *Inorg. Chem.*, **26** (1987), 1773.
- [13] A. K. Kruger and G. Winter, *Aust. J. Chem.*, **23** (1970), 1.
- [14] C. G. Barraclough, D. C. Bradley, J. Lewis and I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.*, (1961), 2601.
- [15] T. Ohgushi and S. Umeno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60** (1987), 4457.
- [16] D. Bas H. DeBoer, B.C. Lippens, *Journal of Catalysis*, **3** (1964), 38-43.
- [20] T. L. Barr, S. Seal, K. Bozniak, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Rev. Sci. Eng.*, **26** (1984), 163.
- [25] B.A. Sexton, A. E. Hughes and T.W. Turney, *J. Catal Trans.* **93**(1) (1997), 181-186.
- [21] B. Vincent Crist and XPS international, LLC; PDF Handbooks of Monochromatic XPS Spectra 2005.
- [22] D.A. Shirley, *Physical Review* **B5** (1972), 4709.
- [23] R. Benoit, lasurface, [www.Lasurface.com/XPS](http://www.Lasurface.com/XPS) and AES database.
- [24] D.L. Cocke, E.D. Johnson, R.P. Merrill, *Catal.*, **97** (1986), 390.
- [26] N.S. McIntyre, M. G. Cook, *Anal. Chem.*, **47** (1975), 2208.

- [27] A. Fritsh and P. Légaré, *surf. Sci.*, **186** (1987), 247.
- [28] R. Benoit, *lasurface*, [www.Lasurface.com/XPS](http://www.Lasurface.com/XPS) and AES database.
- [29] J. Van den Brand, P.C. Snijders, W.G. Sloof, H. Terryn and J.H.W. de Wit, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004), 6017.
- [30] E. P. Barett, L.G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73** (1951), 373
- [31] S. Velu, K. Suzuki, M. vijayaraj, S. Barmann, C.S. Gopinath, *Appl. Catal.* **B55** (2005), 287.
- [32] Y. S. Gong, C. Lee, C. K. Yang, *J. Appl. Phys.*, **77** (1995), 5422.
- [33] B. A. Laurie, M. L. Norton, *Mater. Res. Bull.*, **25** (1989), 213.
- [34] R. L. Chin, D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **86** (1982), 360.
- [35] F. Severino, J. L. Brito, J. Laine, J.L.G. Fierro, A.L. Agudo, *J. Catal.*, **177** (1998), 82.
- [36] S. Rousseau, S. Loridant, P. Delichere, A. Boreave, J.P. Deloume, P. Vernaux, *Applied Catalysis B : Environmenta*, **88** (2009), 438.
- [37] B. Vincent Crist and XPS international, LLC; *PDF Handbooks of Monochromatic XPS Spectra* 2005.
- [38] T. L. Barr, *Modern ESCA, the Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, CRC Press: Boca Raton, FL, 1994.
- [39] T. L. Barr, S. Seal, H. He, J. Klinowski, *Vacuum*, **46** (1995), 1391.
- [40] H. S. O'Neill, M. James, W. A. Dollase and A. T. Redfern, *Eur. J. Mineral.*, **17** (2005), 581-586.

## *Travaux réalisés*

### *Chapitre V : tests catalytiques*



## 1. Introduction

Le développement de nouveaux procédés propres et efficaces pour la préparation de composés hétérocycliques élaborés est actuellement un axe de recherche très important en chimie organique. Les réactions à composants multiples, sont particulièrement prisées car elles minimisent la production de sous-produits indésirables tout en maximisant l'efficacité synthétique et la diversité structurale des produits obtenus. Ces réactions ont de plus en plus d'importance dans la synthèse organique et dans le domaine de la chimie pharmaceutique [1-3].

Actuellement les chimistes organiciens sont heurtés aux intérêts environnementaux qui exigent de nouveaux procédés performant et surtout plus économique ; des procédés où la perte minimale de production, d'énergie et de frais devraient être la considération principale, [4] et devraient répondre à des besoins toujours accrus de mise en œuvre de réactions chimiques de façon rapide, sélective, et avec des rendements élevés. C'est dans cette approche que les réactions multicomposantes représentent une méthode avancée pour réaliser des synthèses ciblées et efficaces.

Ces dernières années il y a eu un intérêt croissant dans le développement des processus "verts" [5]. Dans ce contexte, la catalyse hétérogène [6-7] apparaît comme une alternative des processus homogènes, puisque le catalyseur peut être récupéré après la réaction par simple filtration, et par la suite réutilisé plusieurs fois avec ou sans activation.

Dans cette optique, et pour la première fois, nous proposons d'utiliser des oxydes de type spinelle, en l'occurrence  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ , dans la catalyse d'une réaction multicomposante comme la réaction de Biginelli [8-9], qui est d'une grande importance dans la chimie pharmaceutique. En effet, les valeurs de leurs surfaces spécifiques et le caractère acide et/ou basique de leur surface, font de ces catalyseurs simples de bons candidats pour l'obtention des produits cibles avec de bons rendements et des temps de réactions réduits par rapport aux procédures déjà décrites.

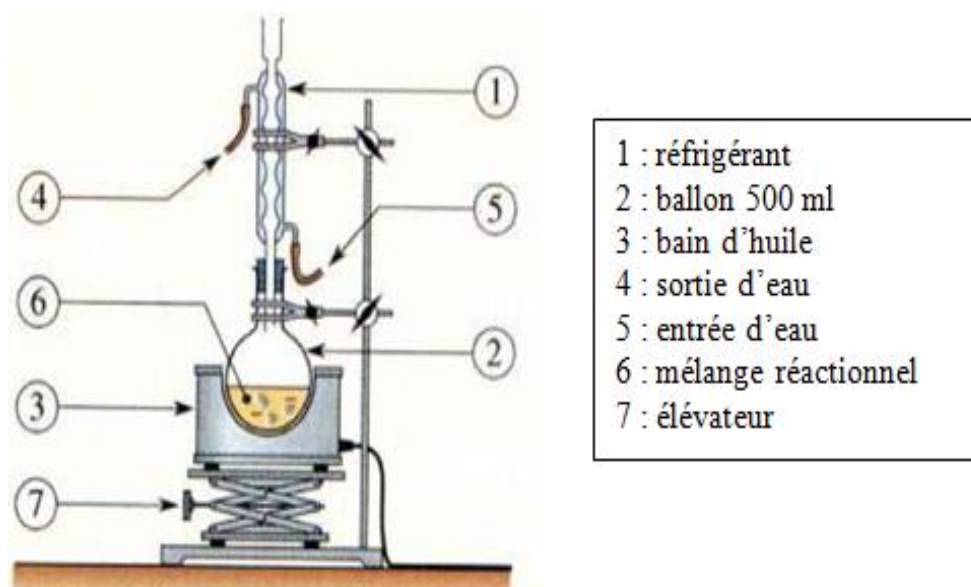
## 2. Etude des propriétés catalytiques de la famille des catalyseurs $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ avec $0 \leq x \leq 1$

Les tests catalytiques sont effectués en un premier temps sur l'ensemble des catalyseurs de la famille des oxydes quaternaires  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  avec  $0 \leq x \leq 1$ , appliquées à la réaction de Biginelli classique ; soit la condensation du benzaldéhyde, de l'urée et de l'acétoacétate d'éthyle (schéma 1, chapitre I). Puis, en une deuxième étape; nous avons optimisé la quantité du catalyseur adéquate pour cette réaction, et enfin nous avons testé le meilleur catalyseur sur un ensemble d'aldéhydes

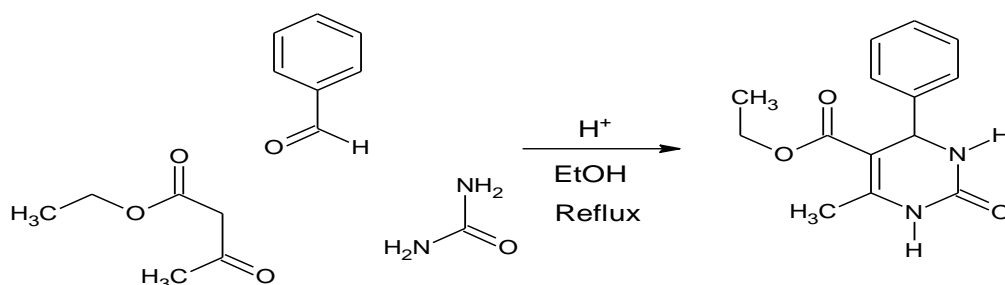
substitués afin d'obtenir des dihydropyrimidinones substitués et donc actives de points de vue pharmacologique, et pour discuter de sa fiabilité.

## 2.1. Protocole du test catalytique

Dans un ballon de 25 ml muni d'un réfrigérant (figure V.1), sont mélangés respectivement 1 équivalent-gramme d'acétoacétate d'éthyle, 1 équivalent-gramme d'urée (ou la thiourée), 2 équivalent-gramme de l'aldéhyde et la quantité nécessairee du catalyseur finement broyé (soit 10% en masse de l'aldéhyde) avec 10 ml d'éthanol (schéma 7). Ainsi obtenue le mélange est maintenue sous agitation continue à une température de 80 °C dans un bain d'huile pendant un temps approprié (tableau V.1). L'apparition du produit blanc-jaune le plus souvent rapidement témoigne du bon déroulement de la réaction et de l'efficacité du catalyseur.



**Figure V.1 :** montage à reflux utilisé pour la réaction de Biginelli.



**Schéma 7 :** Processus réactionnel du test catalytique.

La réaction est suivie par chromatographie sur couches minces, en prélevant des échantillons à des différents intervalles en utilisant comme éluant un mélange d'hexane (75%) et d'acétate d'éthyle (25%). A la fin de la réaction le catalyseur est séparé du mélange par simple filtration sous vide, puis lavé au méthanol et séché à 120 °C dans l'étuve et réutilisé dans d'autres cycles avec ou sans réactivation. Ensuite, le filtrat est évaporé avec un évaporateur rotatif pour récupérer le produit, qui est recristallisé dans un mélange éthanol-eau pour obtenir une dihydropyrimidinone pure, dont la structure est identifiée par résonance magnétique nucléaire (RMN) et infrarouge (FTIR) (voir annexe).

## 2.2. Résultats et discussions

Les tableaux V.1 et V.2 rassemblent les caractéristiques physiques, les rendements et les temps de réaction relatifs aux produits (DHPMs) obtenus pour la réaction de condensation de Biginelli catalysée par la famille d'oxydes  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  avec  $0 \leq x \leq 1$  en utilisant l'urée et la thiourée respectivement, le benzaldéhyde et l'acétoacétate d'éthyle comme réactifs et l'éthanol comme solvant.

**Tableau V.1 :** résultats de la réaction de Biginelli catalysée par les oxydes spinels  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  avec  $0 \leq x \leq 1$  en présence de l'urée.

Catalyseur (x)	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1
*Rendement (%)	30	79	71	70	42	13	60
Temps (h)	9	4	4	5	6.5	12	6

\* Rendement calculé après purification.

**Tableau V.2 :** résultats de la réaction de Biginelli catalysée par les oxydes spinels  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  avec  $0 \leq x \leq 1$  en présence de la thiourée.

Catalyseur (x)	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1
*Rendement (%)	17	50	35	40	24	traces	28
Temps (h)	14	6	7	9	11	16	7.5

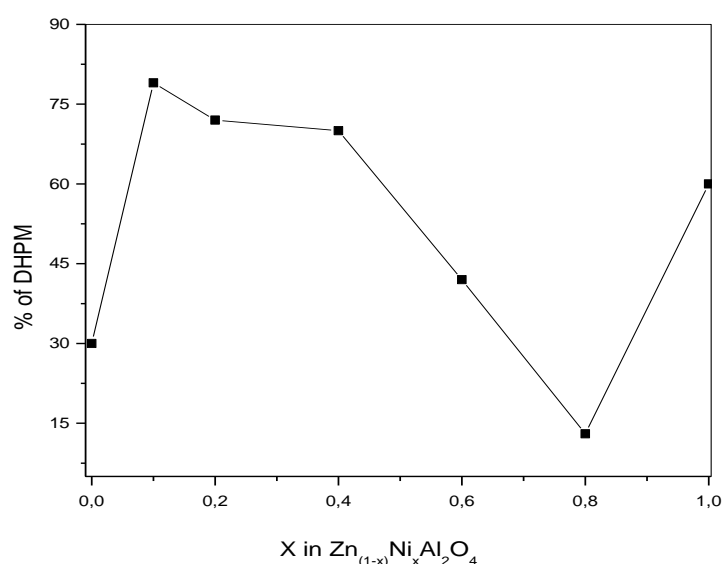
\* Rendement calculé après purification.

D'après ces résultats, avec l'urée l'activité catalytique est la plus importante dans le domaine  $0.1 \leq x \leq 0.4$  et pour  $x = 1$ . Néanmoins, elle est maximale avec la composition  $x = 0.1$ . La figure V.2 montre clairement la variation du rendement de la réaction en fonction de la composition  $x$  de

l'oxyde spinelle  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  avec  $0 \leq x \leq 1$ . Par ailleurs, les temps de réaction sont les plus courts dans ce domaine et les valeurs obtenues sont acceptables, alors que pour les autres compositions les rendements sont faibles et varient entre 13% et 42% et les temps sont nettement plus élevés.

Quand la thiourée est utilisée comme réactif les meilleurs rendements restent toujours ceux du domaine  $0.1 \leq x \leq 0.4$ , seulement les valeurs sont nettement inférieures à celles obtenues par l'urée et bien évidemment les temps de réaction sont plus longs.

Comme nous l'avons mentionné précédemment (figure V.2), la meilleure activité catalytique pour la synthèse des DHPMS est obtenue avec la composition  $x = 0.1$ . Soit pour le catalyseur de structure  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$  ; c'est donc ce dernier qui sera utilisé dans la suite de ce travail.

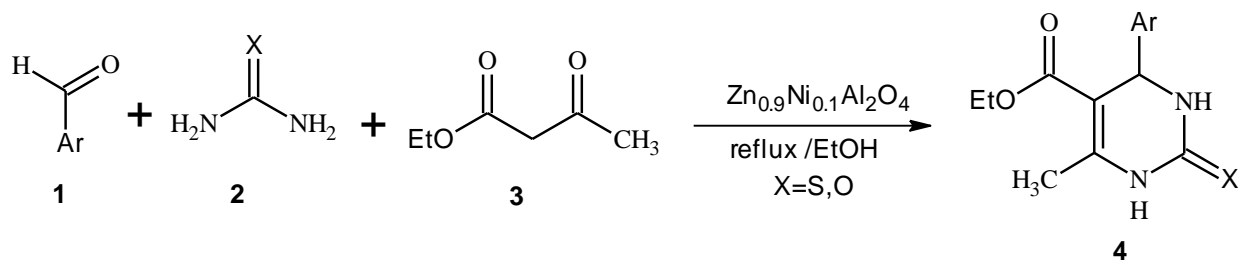


**Figure V.2 :** Variation du % de la DHPM en fonction de la composition x des catalyseurs  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  avec  $0 \leq x \leq 1$ .

L'activité catalytique est un facteur très important et délicat en même temps, car elle n'est pas limitée par une seule propriété. En effet, elle est influencée par un certain nombre de propriétés à savoir la surface spécifique  $S_{BET}$  et la taille des pores, les sites actifs présents à la surface (acides ou basiques), ainsi que leurs concentrations.

### 2.3. Optimisation de la quantité du catalyseur $Zn_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$

La quantité du catalyseur est un facteur déterminant dans une réaction chimique, ce qui impose une étude afin d'estimer la quantité à effet catalytique maximum pour ces oxydes spinelles. Pour cela, nous avons mené une étude sur la réaction la plus simple (benzaldéhyde, urée, acétoacétate d'éthyle) dans l'éthanol en faisant varier la quantité du catalyseur  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$  de 5, 10, 20 et 25% (m/masse du benzaldéhyde), (Schéma 8). Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.3.



**Schéma 8** Processus réactionnel du test catalytique avec le catalyseur  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$ .

**Tableau V.3 :** Influence de la quantité du catalyseur sur le rendement et le temps de la réaction.

Quantité de catalyseur (%)	5	10	20	25
Rendement (%)*	30	76	90	90
Temps (h)	6	4	4	4

\* Rendement calculé après purification

Ces résultats montrent clairement que le meilleur rendement est obtenu avec une quantité maximum du catalyseur de 20% en masse par rapport à la quantité du benzaldéhyde.

La quantité du catalyseur est généralement variable, tous les travaux menés sur ce facteur avec la réaction de Biginelli, ont montré que la quantité du catalyseur varie entre 2% et 80% en mol. A titre d'exemple :

- ✓ Pour les triflates  $M(OTf)_3$ ,  $M = La, Sm$  et  $Yb$  : la quantité du catalyseur est de 5 à 10 mol% [114], lorsque  $M = Bi$  la quantité est de 2 mol% [10], et avec  $Cu(OTf)_2$  il a fallu 1 mol% [11].
- ✓ Pour les halogénures :  $InBr_3$ ,  $InCl_3$  (10 mol%) [12,13], sont nécessaires et pour  $LaCl_3$  il a fallu 50 mol% [14]. Enfin pour l'iodo-triméthylsilane (TMSI) la quantité du catalyseur est plus importante (80 mol%) [15].

- ✓ Les polyacides comme les  $H_3PM_{12}O_{40}$  avec  $M = W, Mo$ , et  $H_3SiW_{12}O_{40}$  la quantité du catalyseur varie entre 5 et 8 mol% [16], et pour les hétéropolyacides comme  $Ag_3PW_{12}O_{40}$  il suffit d'utiliser 10 mol% [17].

## 2.4. Préparation d'une série de dihydropyrimidinones

Nous avons élargi le test catalytique à différents aldéhydes aromatiques (en introduisant des groupements donneurs et accepteurs) pour prouver sa validité à obtenir différentes DHPMs, dont les résultats obtenus sont rassemblés sur le tableau V.4. En examinant les résultats obtenus, on peut noter que : quel que soit le substituant de l'aldéhyde aromatique les rendements restent excellents. On note tout de même que les meilleurs rendements sont obtenus avec le benzaldéhyde 90%, le 4-bromobenzaldéhyde 84% et le 3-nitrobenzaldehyde 82%.

D'autre part, le 2-nitrobenzaldehyde donne un rendement de 75%, le 4-nitrobenzaldehyde 74%, le 3-bromobenzaldéhyde 66% et le 5-bromo-2-methoxybezaldehyde 52 %.

Par ailleurs, les résultats montrent clairement que la thiourée est moins réactive que l'urée, en effet le rendement de la réaction chute à 57% et le temps augmente.

**Tableau V.4:** temps de réaction, propriétés physiques et rendement de la série des 3,4-dihydropyrimidinones.

Composé	Ar	X	Temps (h)	Rdt (%)*	R <sub>f</sub>
<b>4a</b>	Ph	O	4	90	0,69
<b>4b</b>	Ph	S	6	57	0,67
<b>4c</b>	4-NO <sub>2</sub> -Ph	O	7	74	0,60
<b>4d</b>	2-NO <sub>2</sub> -Ph	O	7	75	0,40
<b>4e</b>	3-NO <sub>2</sub> -Ph	O	7	82	0,20
<b>4f</b>	4-Br-Ph	O	7	84	0,67
<b>4g</b>	3-Br-Ph	O	7	66	0,70
<b>4h</b>	5-Br-2-OMe-Ph	O	7	52	0,21

\* Les rendements sont calculés après purification

## 2.5. Réutilisation du catalyseur

Nous avons vérifié à quel degré notre catalyseur maintient son activité relativement intacte ; pour cela, nous avons effectué 05 cycles pour synthétiser quelques DHPMs. Les résultats obtenus (tableau V.5.) montrent que le catalyseur ne subit pas une perte significative de son activité catalytique, qui est régénéré par simple chauffage à 200 °C, même après cinq cycles d'utilisation. Nous pouvons dire que le catalyseur, soumis au contact de chimiques organiques utilisés dans la réaction de Biginelli, possède une bonne stabilité chimique et les propriétés catalytiques persistantes.

**Tableau V.5.** Résultats de cinq cycles d'utilisation du catalyseur : temps de réaction et rendements.

DHPMs	Ar	X	Temps (h)	Rendement (%)				
				Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4	Cycle 5
4a	Ph	O	4	90	89	90	87	86
4b	Ph	S	6	62	61	60	63	62
4c	4-NO <sub>2</sub> -Ph	O	7	74	74	73	72	73
4d	3-NO <sub>2</sub> -Ph	O	6	82	82	81	82	80
4e	2- NO <sub>2</sub> -Ph	O	7	75	75	74	75	73
4f	4-Br-Ph	O	6.5	84	84	82	83	80
4g	3-Br-Ph	O	7	66	65	64	66	63
4h	5-Br-2-OMe-Ph	O	8	52	50	51	49	50

## 2.6. Analyse spectrale et interprétation des spectres RMN et infrarouge de la série des dihydropyrimidinones

Touts les produits que nous avons préparés ont été caractérisés par IR et RMN <sup>1</sup>H et leurs spectres relatifs sont reportés en annexe.

Les spectres IR mettent en évidence des bandes d'absorption communes aux différents composés, qui sont :

- ✓ Deux bandes successives correspondantes à l'élongation de deux liaisons N-H du noyau dihydropyrimidin(thi)one qui apparaissent respectivement vers 3240 cm<sup>-1</sup> et 3110 cm<sup>-1</sup>.

- ✓ Deux bandes correspondant aux groupes carbonyles, l'une relative à la fonction ester, sortant entre 1710 et 1750  $\text{cm}^{-1}$ , et l'autre relative à la fonction urée, sortant entre 1640 et 1700  $\text{cm}^{-1}$ .
- ✓ En ce qui concerne le groupe thiocarbonyle C=S, il sort à 1575  $\text{cm}^{-1}$ .

Il y a d'autres bandes relatives aux différents substituants, à savoir, les CH aromatiques, les C=C aromatiques, les groupe  $\text{NO}_2$  et C-Br, les groupes  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

Les données de RMN du proton sont en accord avec les structures des produits de Biginelli rapporte dont la littérature, et on cite:

- ✓ Les deux protons caractéristiques NH résonnent sous forme de singulets relativement larges vers les champs faibles, l'un entre 9,18 et 10,32 ppm, et l'autre entre 7,40 et 9,64 ppm.
- ✓ Un doublet relatif au proton du carbone chiral (CH cyclique) sortant entre 5,12 et 5,42 ppm.
- ✓ Le méthyle du groupe éthyle donne un triplé sortant entre 1,04 et 1,10 ppm.
- ✓ Le méthylène du groupe éthyle donne un quadruplet sortant entre 3,93 et 4,03 ppm.
- ✓ Le méthyle adjacent au groupe ester donne un singulet sortant entre 2,24 et 2,29 ppm.

Les autres pics caractérisent les différents substituants, à savoir : les protons du groupe aryle (protons aromatiques et dans un cas  $\text{OCH}_3$ ).

## 2.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons testé avec succès l'activité catalytique des oxydes spinelles  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  avec  $0 \leq x \leq 1$  sur l'une des réactions de condensation multicomposantes parmi les plus importantes en chimie organique, en l'occurrence la réaction de Biginelli.

En effet, l'application de toute la famille de catalyseurs a révélé une activité plus ou moins importante, et que la composition  $x = 0.1$ , soit le catalyseur  $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ , possède le meilleur potentiel catalytique pour cette réaction. Par ailleurs, les résultats ont montré que la quantité optimale pouvant être utilisée est de 20% avec un temps de réaction assez appréciables et donc nous avons pu améliorer le rendement de la réaction originale de Biginelli.



Le plus attrayant dans ces catalyseurs est qu'ils sont propres, non toxiques, stables et récupérables par simple filtration pour être réutilisés.

L'efficacité de ce catalyseur s'est révélée bien évidente dans la préparation d'un ensemble de dihydropyrimidinones, en faisant varier l'aldéhyde pour introduire de nouvelles fonctions à caractère donneurs ou accepteurs.

Ce nouveau catalyseur possède une bonne stabilité chimique et des propriétés catalytiques remarquables et relativement persistantes.

## **Bibliographie :**

- [1] Balme, G.; Bouyssi, D.; Lomberget, T.; Monteiro, N. *Synthesis*, (2003), 2115.
- [2] Balme, G.; Bouyssi, D.; Monteiro, N. *Pure Appl. Chem.*, **78** (2006), 231.
- [3] Balme, G.; Bouyssi, D.; Monteiro, N. *Metal-Catalyzed Multicomponent Reactions in multicomponent Reactions*, Edited by Zhu Y. and Bienaymé H., Wiley & Sons. **2005**, pp 224-276.
- [4] Cunha, S.; Lima da Silva, T. *Tetrahedron Lett.* **50** (2009), 2090.
- [5] Clark, J.H., *Green Chem.*, **8** (2006), 17.
- [6] Karimi, B.; Zamani, A.; Clark, J.H. *Organometallics*, **24** (2005), 4695.
- [7] Wilson, K.; Clark, J.H. *Pure Appl. Chem.*, **72** (2000), 131.
- [8] Biginelli, P. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **24** (1891), 2962.
- [9] Biginelli, P. *Gazz. Chim. Ital.*, **23** (1893), 360-416.
- [10] R. Varala, M. Mujahid Alam, S. R. Adapa, *Synlett.*, **1** (2003), 67.
- [11] A. S. Paraskar, G. K. Dewar, A. Sudalai, *Tetrahedron Lett.*, **44** (2003), 3305.
- [12] Brindaban C, Rannu et al. *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 6270.
- [13] N-Y. fu, Y-F. Yuan Z. Cao, S-W. Wang, J-T. Wang, C. Peppe, *Tetrahedron* **58** (2002), 4801.
- [14] K. Ramalinga, P. Vijayalakshmi, T. N. B. Kaimal, *Synlett.*, **6** (2001), 863.
- [15] M. M. Hera et al. *Catal. Commun.* **7** (2006), 373.
- [16] Shujiang Tu et al. *Synlett.*, **3** (2004), 537.
- [17] Ezzat Rafiee, Hadi jafari, *Biorganic & medecinal chemistry lett.*, **16** (2006), 2463.

## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Le but principal de ce travail était la synthèse, la caractérisation et l'investigation des propriétés catalytiques des oxydes mixtes de type spinelles à base d'aluminium et de zinc dans le système  $Zn_{(1-x)}M_xAl_2O_4$  ( $M = Ni$  et  $Cu$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ) et surtout l'influence de la substitution sur les propriétés structurales, texturales et catalytiques.

Dans une première partie, nous avons procédé à la préparation des échantillons de la famille de d'oxydes  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) par la méthode de co-précipitation à partir de précurseurs à base de nitrates et à leur caractérisation par plusieurs techniques (DRX, FTIR, MEB, BET, XPS). Les résultats ont montré que les phases spinelles commencent à se former à basse température, et à 800°C elles sont toutes pures à l'exception de la composition  $x = 1$  où une phase secondaire apparaît, en l'occurrence l'oxyde de nickel NiO.

L'analyse texturale a montré que les surfaces spécifiques déduites par la BET étaient assez importantes pour ce type d'oxydes; elle a également révélé et que les particules formées avaient une taille nanométrique, proches de celles relevées sur les images MEB, mais plus élevée que celles calculées à partir des spectres DRX. Les hystérésis ont un aspect de type IV et V et la méthode BJH a révélé un caractère mésoporeux prépondérant des surfaces. En fin, l'analyse par XPS a permis de confirmer la valence des éléments et de déterminer la composition exacte à la surface, siège de toutes les réactions catalytiques, indiquant au passage que la surface possède un caractère majoritairement anionique, en plus d'un caractère modéré d'acide de Lewis.

Dans une deuxième partie, nous avons préparé et caractérisé de la même manière la famille d'oxyde  $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). L'ensemble des résultats relatifs à l'analyse structurale confirment que : toutes les phases étaient pures et se forment à 800°C sans apparition de phases secondaires, et que les images MEB révélaient une bonne granulométrie dans l'intervalle 50-100 nm. Ces valeurs s'écartent largement de celles déduites à partir des spectres DRX, mais elles sont relativement proches de celles calculées par la BET. La méthode BJH a révélé un caractère mésoporeux prépondérant des surfaces. L'analyse par XPS a confirmé la valence des éléments à la surface et a révélé la présence des ions  $Cu^+/Cu^0$ , provenant d'une réduction partielle des ions  $Cu^{2+}$ . Cette technique a montré aussi que la surface possède un caractère autant cationique qu'anionique. Elle a pu donner des informations très intéressantes sur la bande de valence afin de vérifier son caractère vis-à-vis de la conduction électronique.

Dans la dernière partie, nous avons testé avec succès l'activité catalytique de la famille d'oxyde  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) sur la réaction de condensation multicomposantes de Biginelli. Les résultats ont montré que l'activité maximale était pour la composition  $x = 0.1$  et que la quantité optimale du catalyseur est de 20% en masse par rapport à l'aldéhyde. Sur la base de ces résultats une série de DHPMs a été préparée avec des rendements remarquables et des temps de réaction raisonnables. L'étude a également montré que le catalyseur possède une bonne stabilité chimique vis-à-vis des réactifs de la réaction de Biginelli, ce qui a permis son utilisation dans 5 cycles sans effets négatifs sur les rendements ni sur le temps de réactions.

En fin, nous pouvons dire à l'issue de ce travail que la méthode de co-précipitation a permis de préparer des phases spinelles purs avec des propriétés physico-chimiques assez importantes pour être utilisés dans des domaines divers. Nous avons montré pour la première fois l'efficacité des spinelles  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  et plus précisément la composition  $x = 0.1$  ; néanmoins, plusieurs pistes d'investigation sont envisageables sur la base des résultats obtenus.

En perspectives, nous envisageons de :

- Investiguer la propriété de conductivité ionique des solutions solides  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  sur la base des analyses XPS obtenues concernant la surface.
- S'intéresser plus aux propriétés électriques des solutions solides  $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$ , de par la présence de cuivre qui est bien connu pour ses propriétés et de par la largeur de la bande de valence obtenue.
- De tester nos catalyseurs sur d'autres réactions multicomposantes.

## *Annexe*

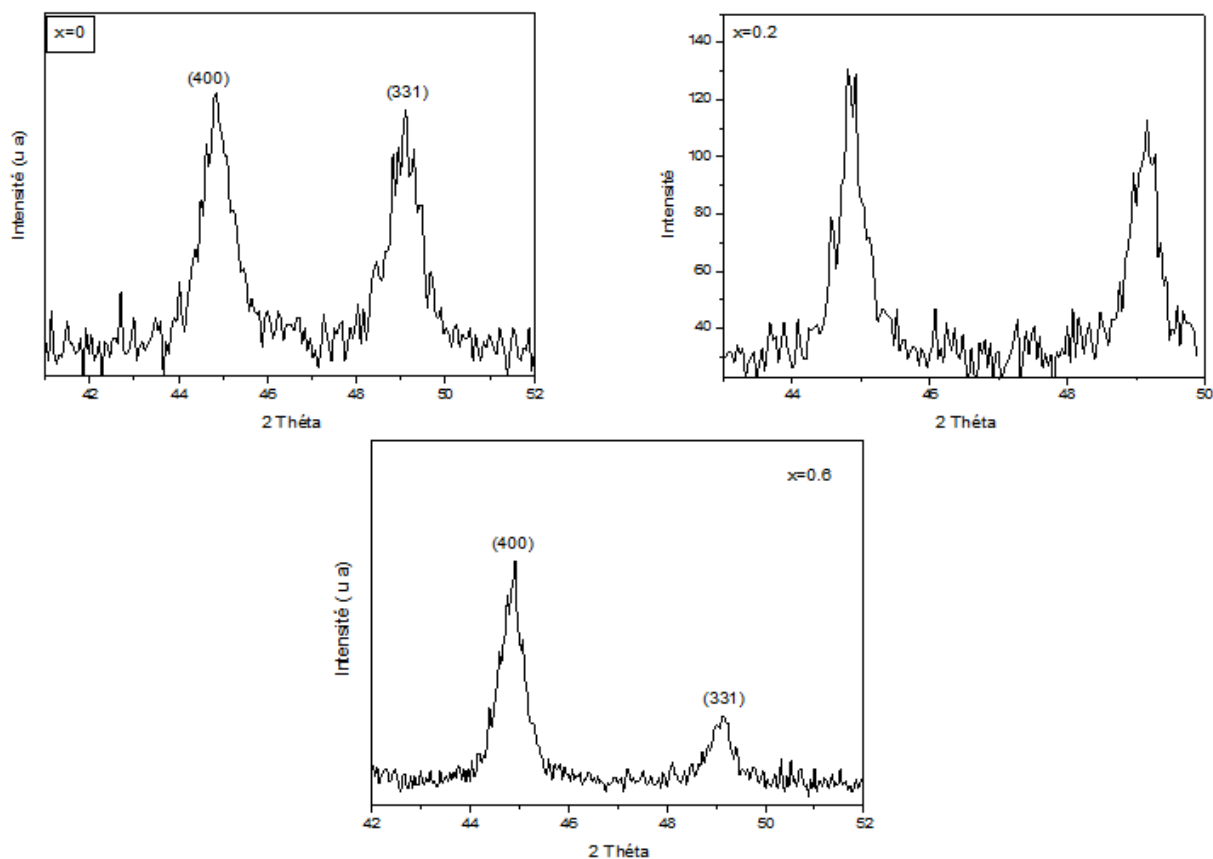
## Annexe 1 : intensités des réflexions (400) et (331) pour le système $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ pour $0 \leq x \leq 1$

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X pour toutes les compositions dans l'intervalle de  $2\theta$  allant de  $44.5$  à  $50^\circ$ , soit pour les réflexions (400) et (331) indique qu'il y a une évolution de l'inversion plus ou moins importante en fonction du taux de nickel. En effet, une estimation simple des rapports de leurs intensités semble indiquer que le taux d'inversion augmente avec le teneur du nickel. (Tableau 1).

**Tableau 1 :** Rapport entre les intensités des réflexions (400) et (331) pour le système  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  pour  $0 \leq x \leq 1$ .

x	0	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8	1
$I_{400}/I_{331}$	1.056	1.628	1.702	2.523	2.473	1.593	10.037

Par ailleurs, un élargissement de l'intervalle de ces deux réflexions pour quelques compositions est représenté sur la figure 1, pour se rendre compte de la variation des intensités suite à la sensibilité des réflexions (400) et (331) en fonction de la teneur en nickel.



**Figure 1 :** Représentation des réflexions (400) et (331) pour  $x = 0, 0.2$  et  $0.6$ .

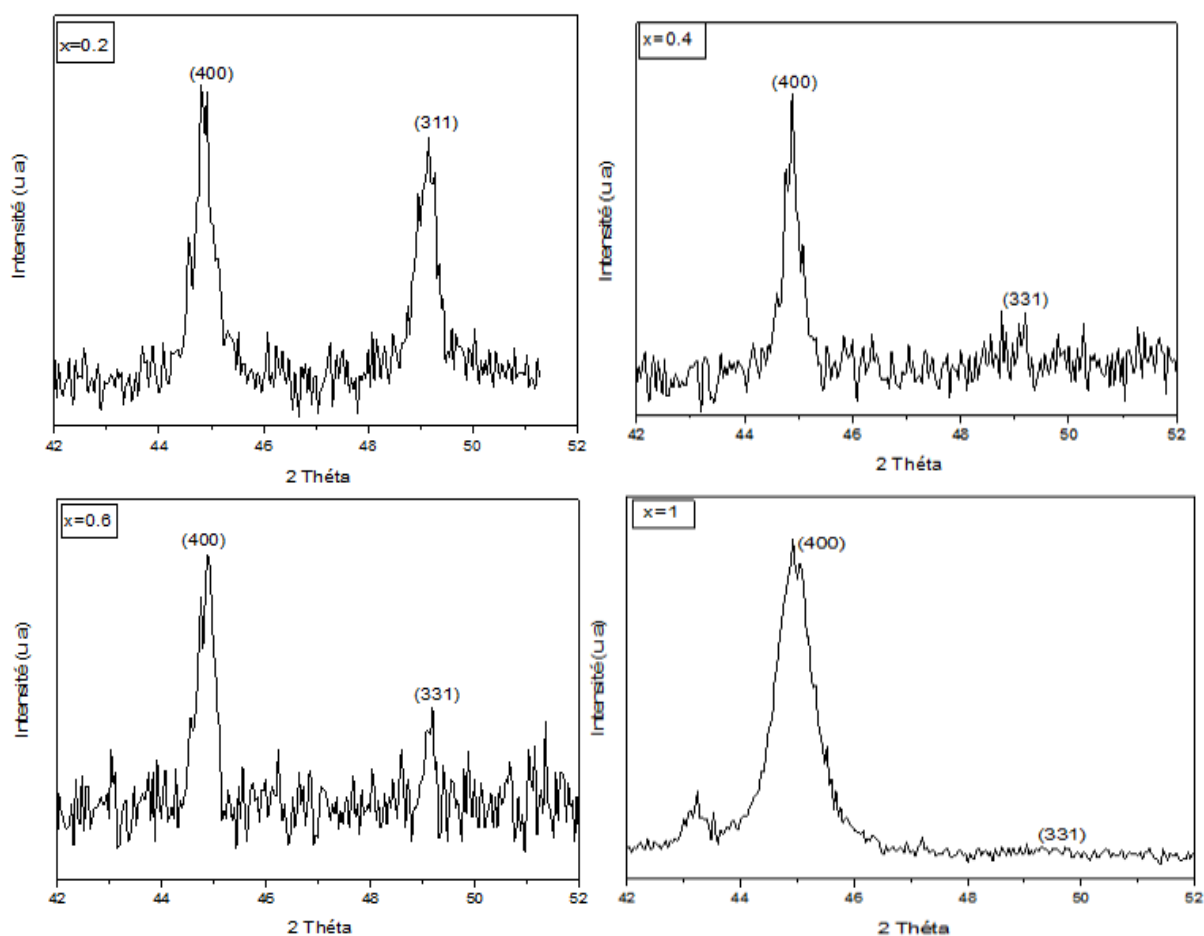
## Annexe 2 : intensités des réflexions (400) et (331) pour le système $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$ pour $0 \leq x \leq 1$

En procédant de la même manière, un calcul des rapports des intensités des réflexions (400) et (331) a abouti aux résultats reportés dans le tableau 2.

**Tableau 2 :** Rapport des intensités des réflexions (400) et (331) pour le système  $Zn_{(1-x)}Cu_xAl_2O_4$ .

x	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
$I_{400}/I_{331}$	1.056	1.159	1.728	1.628	1.637	1.842

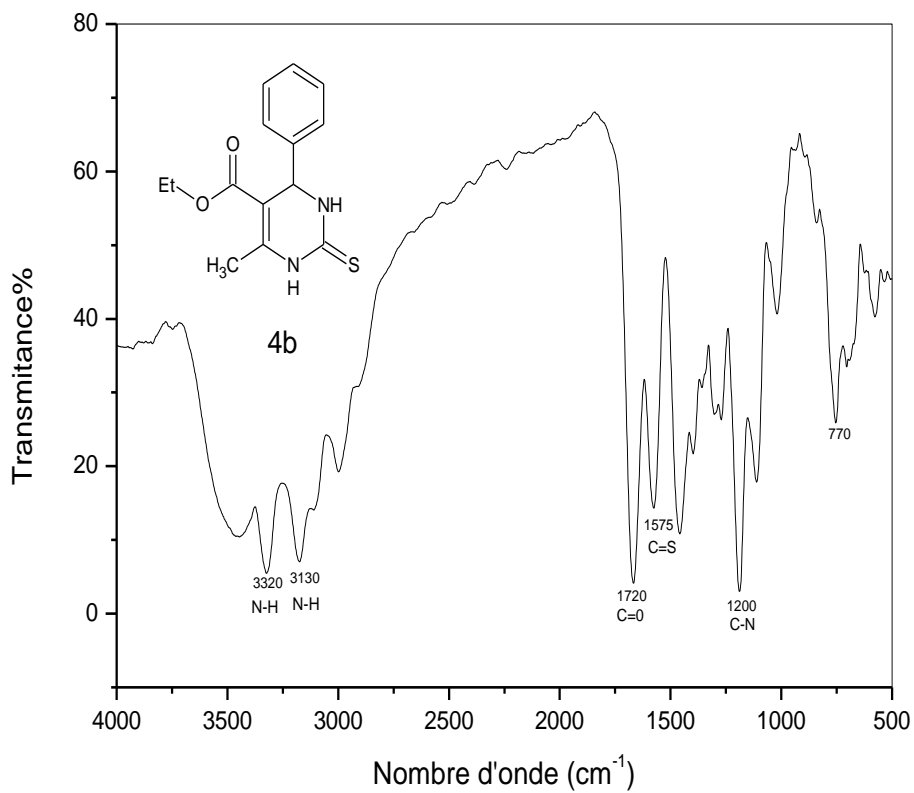
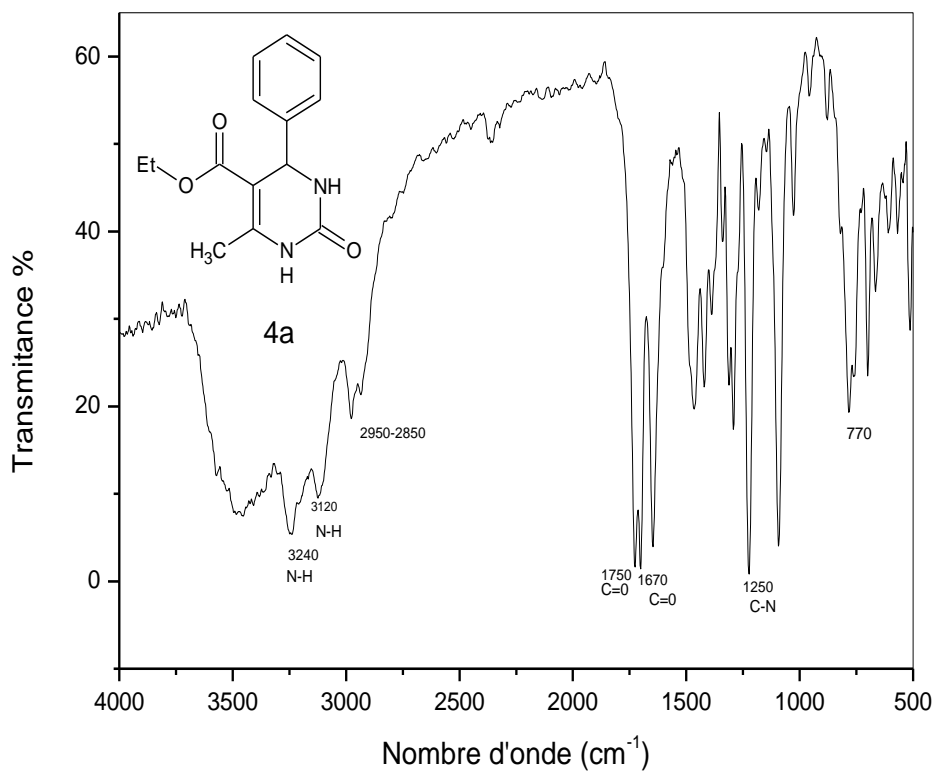
Il semble d'après ces résultats que l'inversion augmente légèrement en incorporant le cuivre dans la structure du spinelle  $ZnAl_2O_4$  pour des compositions faibles, puis évolue de façon plus importante au-delà de la valeur de  $x = 0.2$ . Quelques exemples sont représentés sur la figure 2 pour illustrer graphiquement la sensibilité des réflexions (400) et (331) en fonction de la composition.

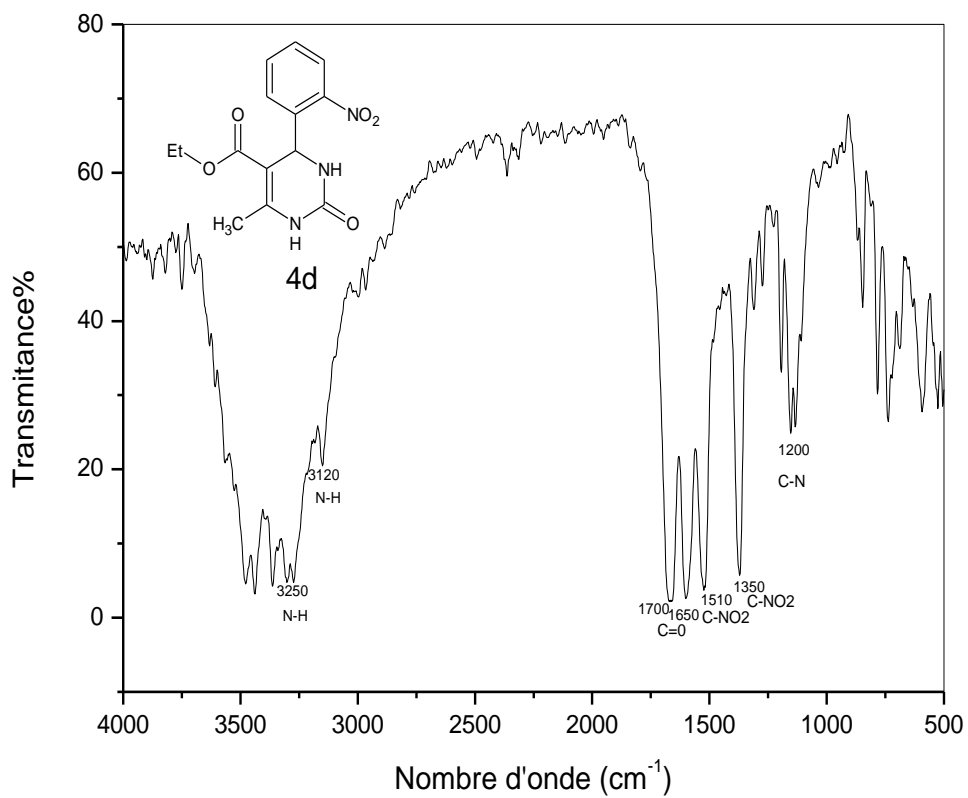
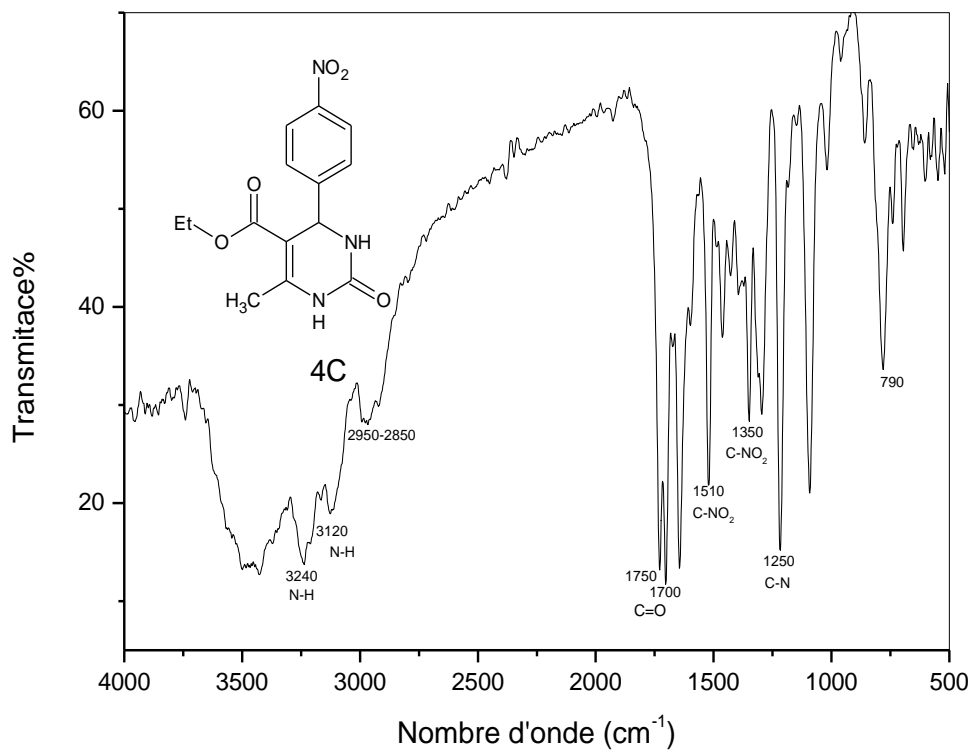


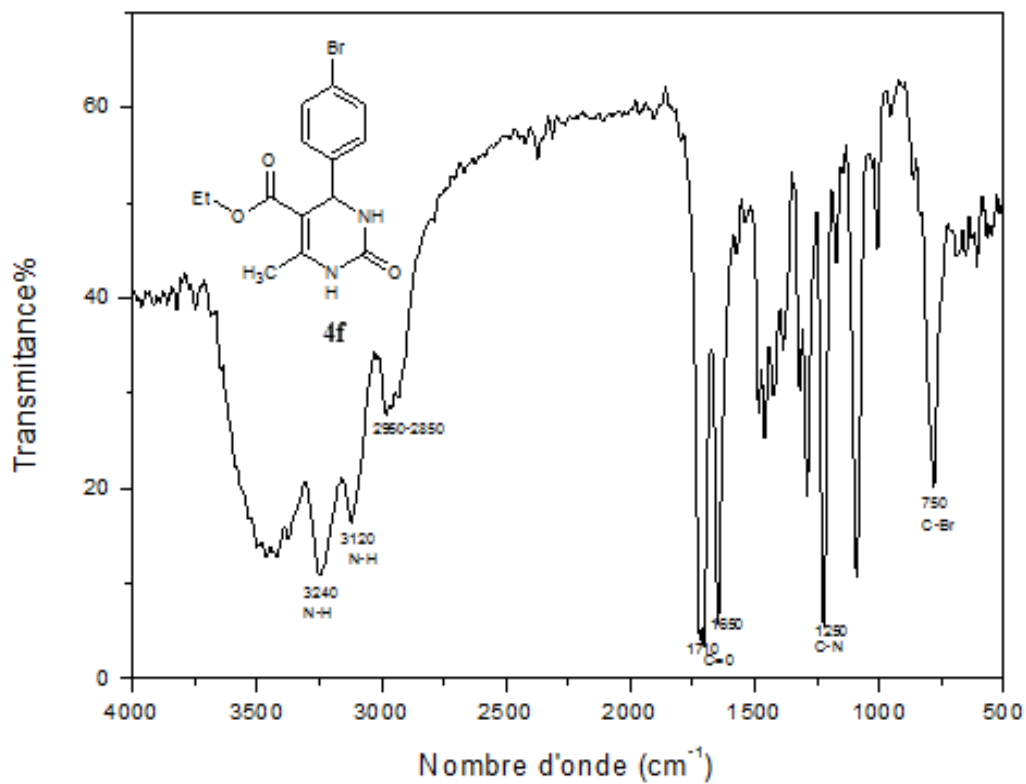
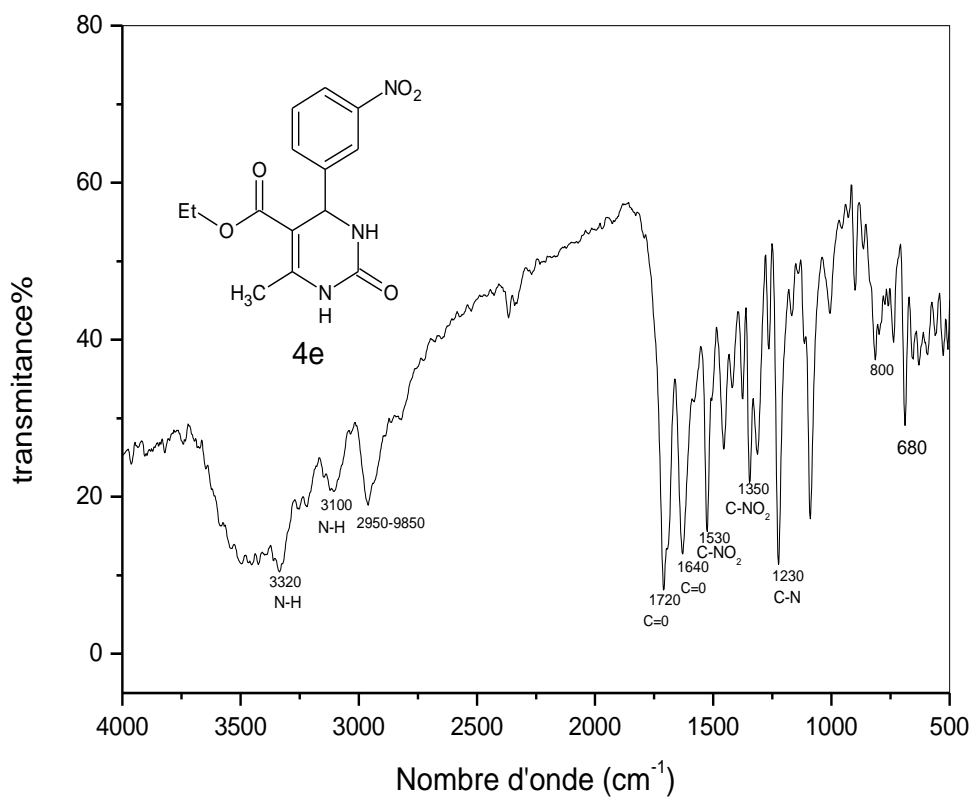
**Figure 2 :** Représentation des réflexions (400) et (331) pour  $x = 0.2, 0.4$  et  $0.8$  et  $1$ .

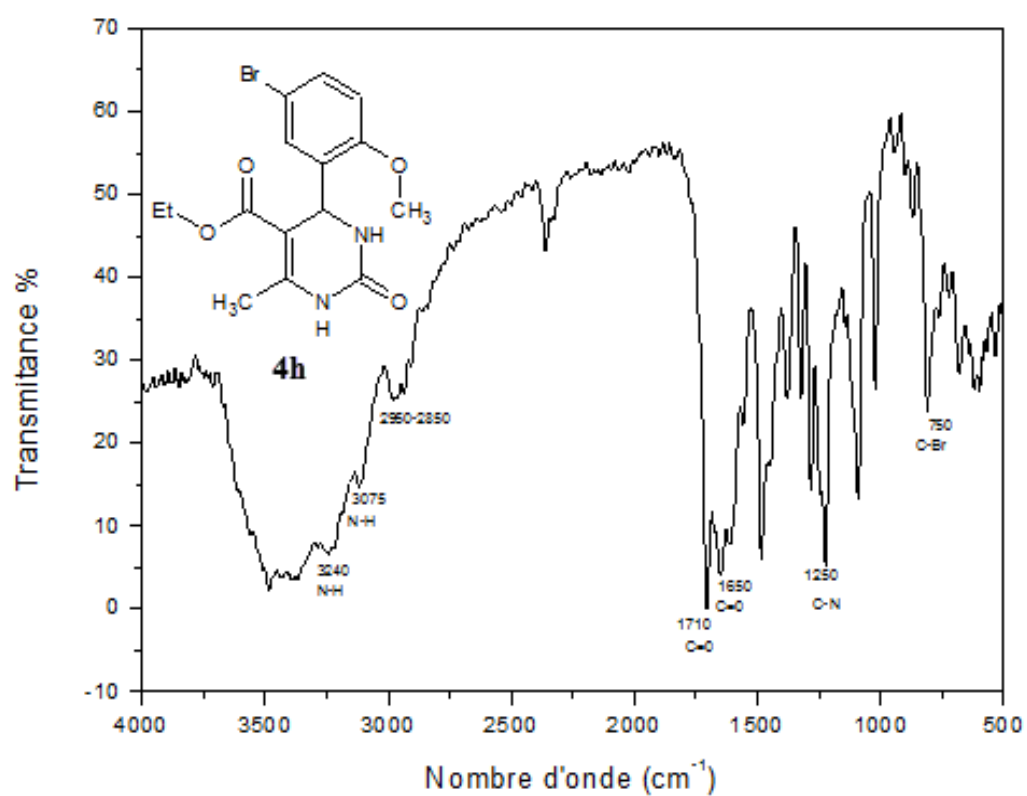
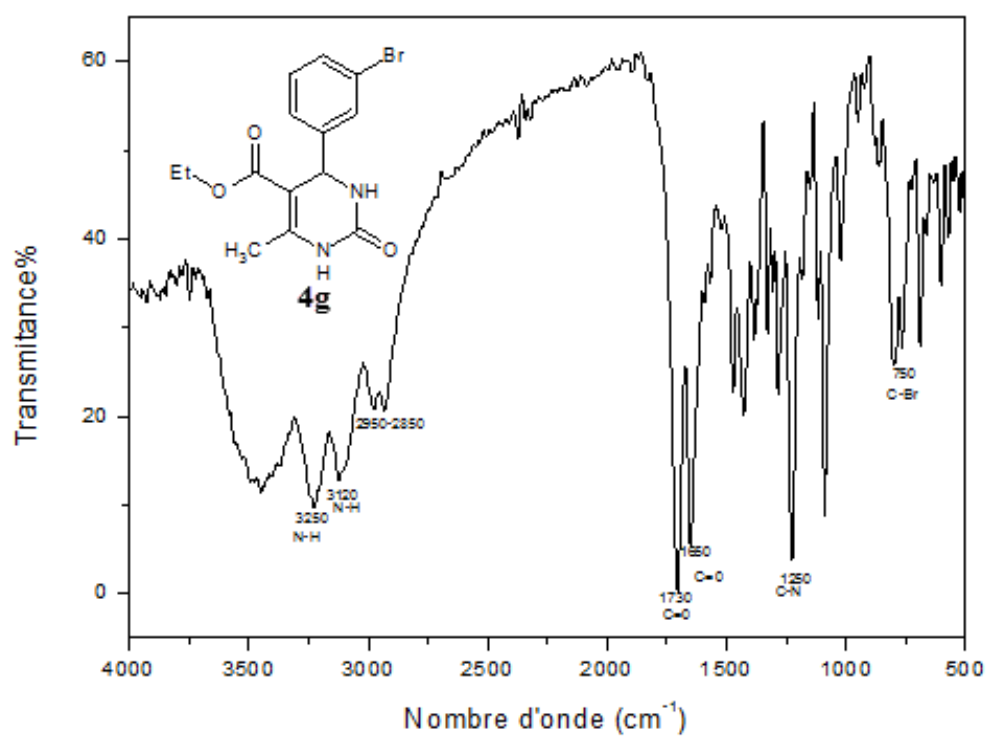


**Annexe 3 : spectres infrarouges et RMN du proton de la série des dihydropyrimidinones synthétisés**





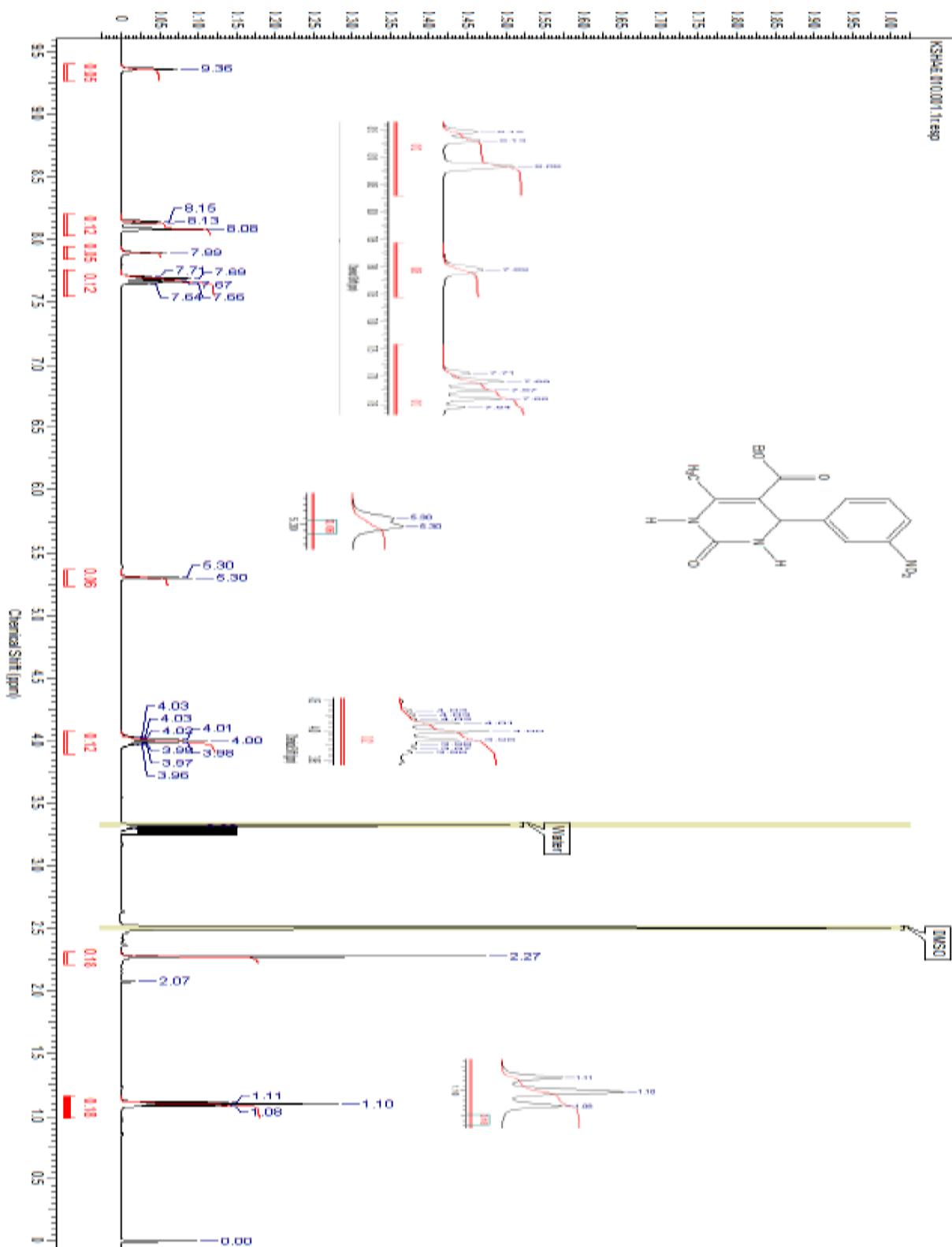






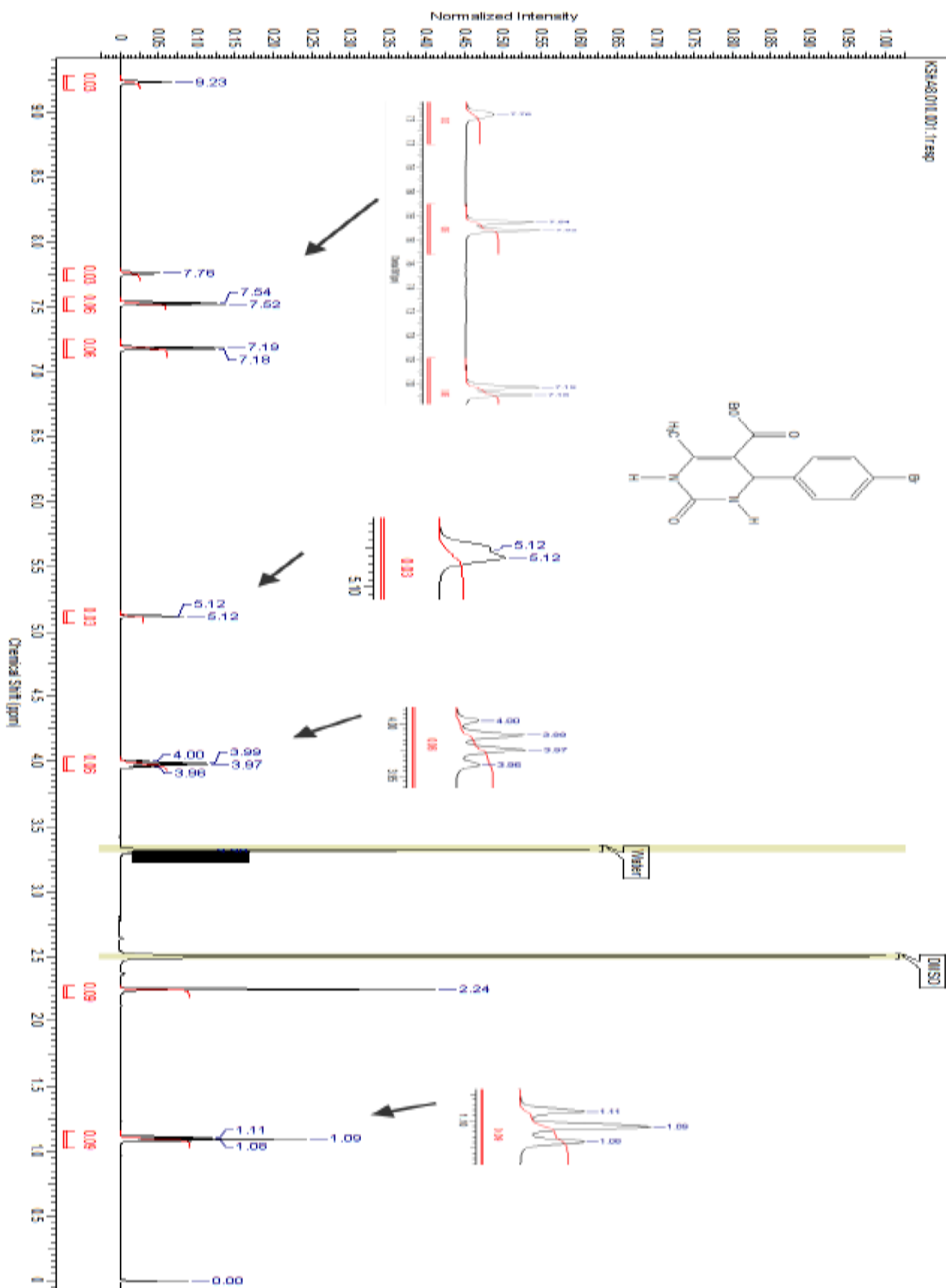




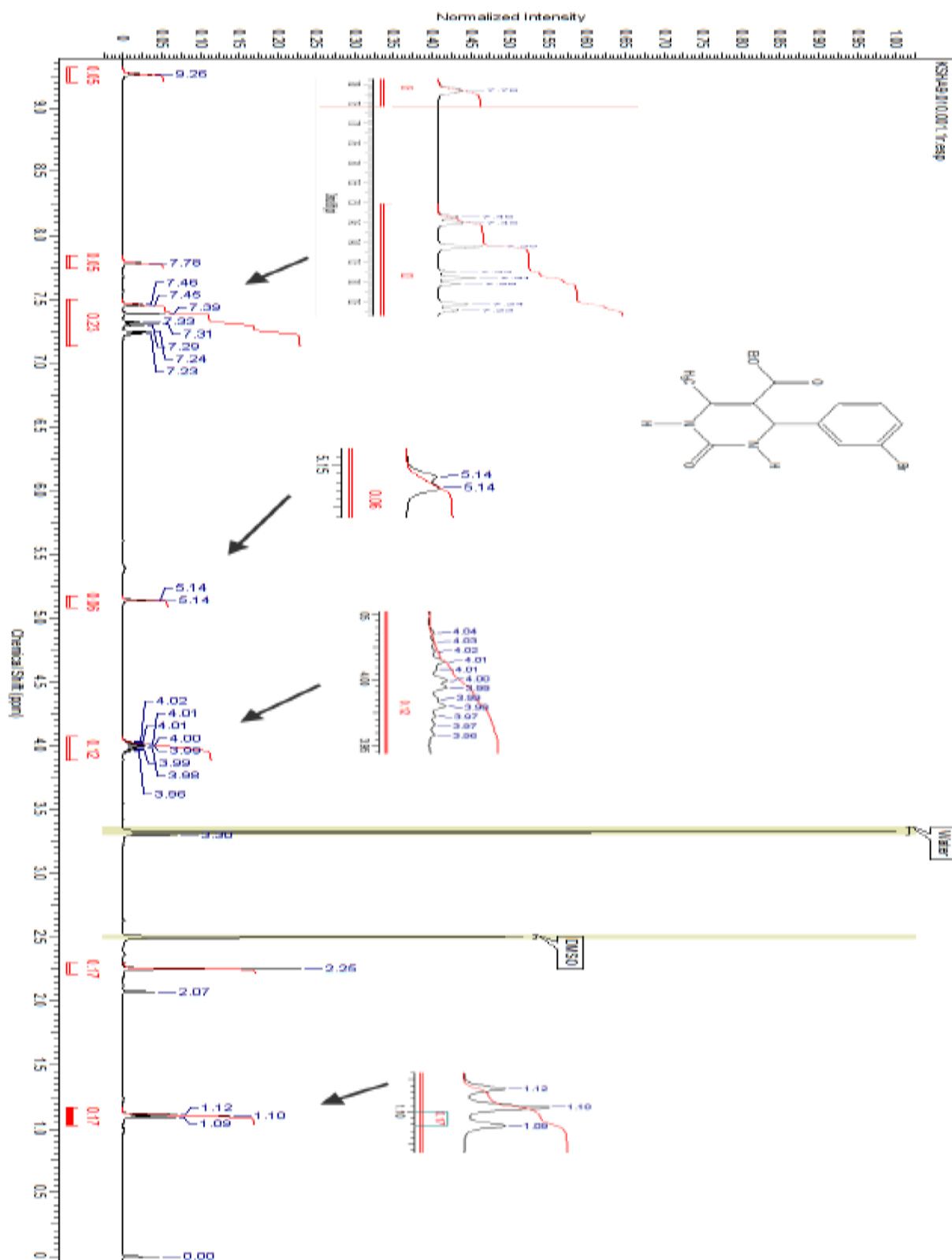


Spectre de RMN du proton de 4e

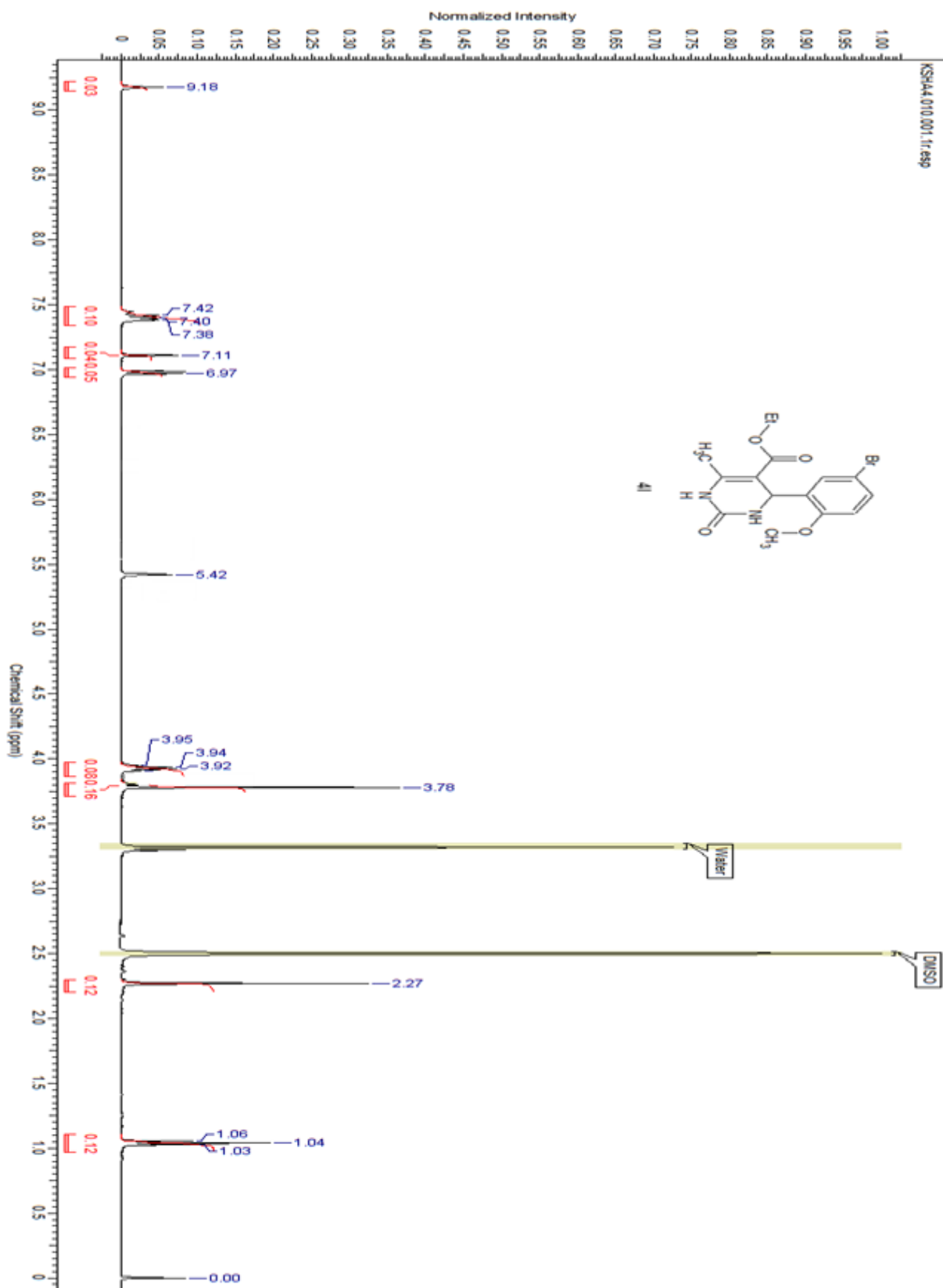




Spectre de RMN du proton de 4f



Spectre de RMN du proton de 4g



Spectre de RMN du proton de 4h

## *Les DHPMs préparés*

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

- ✓ **Aspect** : Cristaux blancs
- ✓ **Rdt** = 90%
- ✓ **T<sub>f</sub>** = 206-208°C (T<sub>f</sub> littérature = 206-207 [1])
- ✓ **Eluant** : Acétate d'éthyle/hexane (2,5/7,5)
- ✓ **Rf** = 0,69

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ en ppm, J en Hz)** : 9,18 (s, 1H, NH); 7,72 (s, 1H, NH); 7,32-7,29 (m, 5H, CH<sub>arom</sub>); 5,16 (d, 1H, CH); 3,98 (q, 2H, CH<sub>2</sub>, J = 6,7); 2,25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,08 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, J = 7,5).

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

### **5-(Ethoxycarbonyl)-6-méthyl-4-phényl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-thione (4b)**

- ✓ **Aspect** : Solide jaune
- ✓ **Rdt** = 57%
- ✓ **T<sub>f</sub>** = 204-206°C (T<sub>f</sub> littérature = 205-206 [2])
- ✓ **Eluant** : Acétate d'éthyle/ éther diéthylique (2,5/7,5)
- ✓ **Rf** = 0,67

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ en ppm, J en Hz)** : 10,32 (s, 1H, NH); 9,64 (s, 1H, NH); 7,36-7,21 (m, 5H, CH<sub>arom</sub>); 5,18 (d, 1H, CH, J = 5); 4,01 (q, 2H, CH<sub>2</sub>, J = 6,7); 2,29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,1 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, J = 7,5).

**IR (KBr, ν cm<sup>-1</sup>)** : 3320 (NH); 3130 (NH); 1670 (C=O conjugué avec C=C); 1575 (C=S); 1530 ; 1470, 1440 (δCH<sub>3</sub>); 1290 (C-N); 770 (CH<sub>arom</sub>, Oop).

### **5-(Ethoxycarbonyl)-4-(4-nitrophényl)-6-méthyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (4c)**

- ✓ **Aspect** : Solide jaune
- ✓ **Rdt** = 74%
- ✓ **T<sub>f</sub>** = 218-220°C (T<sub>f</sub> littérature = 209-212 [3])
- ✓ **Éluant** : Acétate d'éthyle/ éther (2,5/2,5)
- ✓ **Rf** = 0,6

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ en ppm, J en Hz) :** 9,35 (s, 1H, NH); 8,22 (d, 2H, CH<sub>arom</sub>, *J* = 10); 7,88 (s, 1H, NH); 7,50 (d, 2H, CH<sub>arom</sub>, *J* = 5); 5,27 (d, 1H, CH, *J* = 5); 3,99 (q, 2H, CH<sub>2</sub>, *J* = 6,7); 2,27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,10 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, *J* = 7,5).

**IR (KBr, ν cm<sup>-1</sup>):** 3240(NH), 3120(NH), 1710 (C=O, ester), 1690 (C=O, urée), 1650, 1590, 1480 (C=C<sub>arom</sub>), 1510, 1350 (NO<sub>2</sub>); 1220 (C-N), 790 (CH<sub>arom</sub>, Oop).

#### **5-(Ethoxycarbonyl)-4-(2-nitrophényl)-6-méthyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (4d)**

- ✓ **Aspect :** Solide jaune
- ✓ **Rdt = 75%.**
- ✓ **T<sub>f</sub> = 234-236 (°C)** (T<sub>f</sub> littérature = 227-228 [4]).
- ✓ **Éluant :** acétate d'éthyle /éther diéthylique (2,5/2,5).
- ✓ **R<sub>f</sub> = 0,4**

**RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ ppm, J Hz):** **10.10** (s, 1H, N1-*H*), **9.64** (s, 1H, N3-*H*), **8.16** (d, 1H, C-*H* arom.), **7.74** (d, 1H, CH), 7.80-7.25 (m, 3H, CH<sub>arom</sub>) , 4.18 (q, 2H, 3*J* = 7.0, CH<sub>2</sub>); 2.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.26 (t, 3H , 3*J* = 7.0, CH<sub>3</sub>).

**IR (KBr) (νmax cm<sup>-1</sup>) :** 3300(NH), 3250(NH), 1675(C=O) ester, 1605(C=O) amide, 1510(NO<sub>2</sub>), 1350(NO<sub>2</sub>); 1220(C-N), 780.

#### **5-(Ethoxycarbonyl)-4-(3-nitrophényl)-6-méthyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (4e)**

- ✓ **Aspect :** Solide jaune
- ✓ **Rdt = 82%**
- ✓ **T<sub>f</sub> = 226-228°C** (T<sub>f</sub> littérature = 220 [5])
- ✓ **Éluant:** Acétate d'éthyle/hexane (2,5/7,5)
- ✓ **R<sub>f</sub> = 0,2**

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ ppm, J Hz) :** 9,36 (s, 1H, NH), 8,15-8,13(m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 8,08 (s, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7,89 (s, 1H, NH), 7,71-7,64 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 5,30(d, 1H, CH), 4,00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,01(t, 3H, CH<sub>3</sub>, *J* = 7,5).

**IR (KBr, ν cm<sup>-1</sup>) :** 3320(NH), 3120(NH), 1720 (C=O, ester), 1640 (C=O, urée), 1530, 1350 (NO<sub>2</sub>), 1480, 1430, 1380, 1230(C-N), 780, 730 (CH<sub>arom</sub>, Oop).

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

- ✓ **Aspect** : Cristaux blancs
- ✓ **Rdt** = 84%
- ✓ **T<sub>f</sub>** = 224-226°C (T<sub>f</sub> littérature = 213-215 [6])
- ✓ **Éluant** : Acétate d'éthyle / éther diéthylique (2,5/2,5)
- ✓ **Rf** = 0,67

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm, J Hz)** : 9,23 (s, H, NH); 7,76 (s, 1H, NH); 7,53 (d, 2H, CH<sub>arom</sub>, J = 10); 7,19 (d, 2H, CH<sub>arom</sub>, J = 5); 5,12 (d, 1H, CH); 3,98 (q, 2H, CH<sub>2</sub>, J = 6,7); 2,24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,01 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, J = 7,5).

**IR (KBr, ν cm<sup>-1</sup>)**: 3240 (NH), 3120 (NH), 1710 (C=O, ester), 1650 (C=O, urée), 1560 (C=Carom), 1480, 1420, 1230(C-N), 790(CH<sub>arom</sub>, Oop); 610 (C-Br)

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

- ✓ **Aspect** : Cristaux blancs
- ✓ **Rdt** = 66%
- ✓ **T<sub>f</sub>** = 198-200°C
- ✓ **Éluant** : Acétate d'éthyle / éther diéthylique (2,5/2,5)
- ✓ **Rf** = 0,70

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm, J Hz)**: 9,26 (s, 1H, NH), 7,78 (s, 1H, NH), 7,46-7,23 (m, 4H, CH<sub>arom</sub>), 5,14 (d, 1H, CH), 3,99 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,10 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, J = 7,5).

**IR (KBr, ν cm<sup>-1</sup>)** : 3200 (NH), 3120 (NH), 1720 (C=O, ester), 1650 (C=O, urée), 1600, 1490 (C=Carom), 1220(C-N), 790 et 690 (CH<sub>arom</sub>, Oop); 750(C-Br).

#### 5-(Ethoxycarbonyl)-4-(5-bromo-2-methoxy)-6-méthyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (4h)

- ✓ **Aspect** : Solide jaune
- ✓ **Rdt** = 51%
- ✓ **T<sub>f</sub>** = 224-226°C
- ✓ **Éluant** : Acétate d'éthyle/hexane (2,5/7,5)
- ✓ **Rf** = 0,20

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm, J Hz):** 9,18 (s, 1H, NH), 7,40 (m, 2H, NH + CH<sub>arom</sub>), 7,11 (s, 1H, CH<sub>arom</sub>), 6,97 (d, 1H, CH<sub>arom</sub>), 5,42 (d, 1H, CH), 3,93 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,78 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,04 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, J = 7,5),

**IR (KBr, ν cm<sup>-1</sup>) :** 3240 (NH), 3075 (NH), 1710 (C=O, ester), 1650 (C=O, urée), 1600, 1480 (C=C<sub>arom</sub>), 1230(C-N), 750(C-Br).

### **Bibliographie :**

- [1] G. Salitha, G. S. K. Reddy, J. S. Yadav, Tetrahedron Lett. **44** (2003), 6497.
- [2] Ma, Y.; Qian, C.; Wang, L.; Yuang, M.; J. Org. Chem. **65** (2000), 3864.
- [3] B. Gangadasu, S. Palaniappan, V. Jayathirtha Rao, Synlett **7** (2004), 1285.
- [4] A.K. Mitra, K. Banerjee, Synlett **10** (2003), 1509.
- [5] F.S. Falsone, O. Kappe, Arkivoc (ii) (2001), 122
- [6] D. Russowsky, F.A. Lopes, V.S.S. Silva, K.F.S. Canto, M.G. Montes D'Oca, M.N. Godoi, J. Braz. Chem. Soc. (2004), 165.

## ملخص

تركز هذه الأطروحة على إعداد, بطريقة الترسيب المتواقت, توصيف وتقييم الأداء التحفيزي لأوكاسيد مختلطة من نوع السبينيل ذات الصيغة العامة  $Zn_{(1-x)}M_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) حيث  $M = Ni$  et  $Cu$ . وقد أجري التوصيف بالعديد من التقنيات بما في ذلك: حيود الأشعة السينية (XRD), الذي أكد التركيب البلوري لجميع العينات, والمجهر الإلكتروني (SEM), التي كشفت عن حجم الجسيمات من رتبة النانو. كما أظهرت طريقة BET أن قيم السطح النوعي كانت كبيرة نسبيا مشيرة إلى احتمال وجود قدرة تحفيز معتدلة. تم استخدام التحليل الطيفي الفوتو إلكتروني لتحديد تكوين سطح مركبات السبينيل المحضرة. التحليل البنيوي أظهر إمكانية وجود قدرة تحفيز كبيرة تنسب إلى الطبيعة المسامية للسطح كما أظهرتها طريقة BET وطبيعة حمض لويس المعتدلة التي كشفت عنها تقنية ال XPS. وأجريت اختبارات تحفيز بنجاح على تفاعل Biginelli من قبل العائلة المحفزة ذات الصيغة  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  وأظهرت النتائج أن النشاط التحفيزي كان أعظما من أجل  $X = 0.1$ , و نسبة المحفز مساوية 20%. وهو ما سمح بتحضير مجموعة من dihydropyrimidinones بمرود مرضي و في مدة زمنية قصيرة نسبيا.

## Résumé :

Cette thèse porte sur la préparation, par la méthode de co-précipitation, la caractérisation et l'évaluation des performance catalytiques des oxydes mixtes de type spinelles de formue générale  $Zn_{(1-x)}M_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) avec  $M = Ni$  et  $Cu$ .

Leur caractérisation s'est effectuée par plusieurs techniques à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), qui a confirmé la structure cristalline de tous les échantillons, et la microscopie électronique à balayage (MEB), qui a révélé une granulométrie de taille nanométrique. La méthode BET a montré que les valeurs des surfaces spécifiques étaient assez importantes indiquant un éventuel pouvoir catalytique. La spectroscopie de photoélectron (XPS) a permis de déterminer la composition de la surface des spinelles élaborés. L'analyse texturale a révélé un potentiel catalytique important du au caractère méso poreux de la surface déterminé par la BET et par la nature d'acide de Lewis modérée de cette surface révélé, par l'XPS.

Les tests catalytiques se sont déroulés avec succès, appliqués à la réaction de Biginelli, par la famille de catalyseurs  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ . Les résultats ont montré que l'activité catalytique était maximale pour la composition  $x = 0.1$  avec un taux de catalyseur de 20%, ce qui a permis par la suite de préparer une famille de dihydropyrimidinones (DHPMs) avec des rendements satisfaisants et des temps de réaction assez réduits.

## Abstract:

This thesis focuses on the preparation by the method of co-precipitation, characterization and evaluation of catalytic performance of spinel-type mixed oxides of the general formula  $Zn_{(1-x)}M_xAl_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) with  $M = Ni$  and  $Cu$ .

Their characterization was performed by several techniques including: the X-ray diffraction (XRD), which confirmed the crystal structure of all samples, and scanning electron microscopy (SEM), which revealed nanosized particles. The BET method showed that the values of specific surface areas were quite large indicating a possible catalytic power. Photoelectron spectroscopy (XPS) was used to determine the surface composition of prepared spinels. The textural analysis revealed a significant catalytic potential du to the meso porous nature of the surface, determined by the BET, and a moderate Lewis acid character of the surface revealed by XPS.

The catalytic tests were successfully conducted applied to the Biginelli reaction by the family of  $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  catalysts. The results showed that the catalytic activity was maximal for the composition  $x = 0.1$  and a catalyst level of 20%, which has subsequently led the preparation of some dihydropyrimidinones (DHPs) with satisfactory yields.