



UNIVERSITÉ DE TLEMCE



MÉMOIRE

Présenté à la

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

pour l'obtention du Diplôme de

MASTER EN CHIMIE

Option : Chimie Appliquée en Catalyse, Environnement et Matériaux

par

Mr. GUELLIL LAKHDAR SEIF ALLAH

sur le thème

*Synthèse d'isoxazole-5(4H)-ones à partir de cétones
sur des nano catalyseurs hétérogènes*

Soutenu publiquement le 18/06/2017 à Tlemcen, devant le Jury composé de :

Président	Mr. BACHIR Redouane	Professeur à l'Université de Tlemcen
Encadreur	Mlle. AMEUR Nawal	MCB à l'E.S.G.E.E d'Oran
Examineurs	Mme. KIBOU Zahira	MCA à C.U. Ain Témouchent
	Mme. HAMIDI Fatiha	MCB à l'Université de Tlemcen

Dédicaces

Merci au bon Dieu qui m'a permis de faire ce travail, merci,

A ma très chère famille,

A mes parents qui ont toujours veillé sur moi

Merci pour votre patience, amour, sacrifices,

encouragements, soutien,

Merci papa, merci maman,

Un grand merci pour

Mes frères ABDERAHMAN AYOUB et ABDENOUR ANES

Ma petite sœur ASSIA,

A toute ma famille,

A tous ceux qui me sont chers...

MERCI

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique "LCSCO" à l'Université de Tlemcen. Il a été dirigé par Dr. **AMEUR Nawal** Maître de conférences à l'Ecole supérieure en génie électrique et énergétique d'Oran (ESGEE), J'adresse ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'elle m'a réservé et pour la confiance et le soutien qu'elle m'a témoigné.*

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à l'équipe de catalyse par les métaux pour le soutien et les chers conseils,

*Je tiens d'abord à remercier le Professeur **BACHIR Redouane** à l'Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'il porte à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de ce travail.*

*Ma gratitude va à Madame **KIBOU Zahira** Maître de conférences à C.U. Ain Témouchent, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.*

*Ma gratitude va également à Madame **HAMIDI Fatiha** Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à Madame **BEDRANE Sumeya**, professeur à l'Université de Tlemcen et la responsable du master qui nous a aidé à réaliser nos travaux dans les meilleures conditions.*

*Je remercie vivement tous les membres du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO), **Amina Nacer, Fatima Mokri, Ghania Ferouani, Ghizlène Berrahou, Khadidja Khaldi, Meriem Bensaid** et **Nawel Mehiaoui**, qui m'ont aidé par leurs conseils, soutiens et encouragements.*

Je tiens enfin, à remercier tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail de près ou de loin.

Sommaire

Introduction générale	01
-----------------------------	----

Chapitre 01 :

Partie bibliographie

<i>I.A. Catalyseur à base des nanoparticules d'argent</i>	03
I.A.1. Nanoparticules d'argent	03
I.A.1.a. La bande de résonance plasmon des nanoparticules d'argent	03
I.A.1.b. Effet de forme des nanoparticules sur la bande plasmon	03
I.A.1.c. Effet de taille des nanoparticules sur la bande plasmon	04
I.A.2. Propriétés des catalyseurs à base des nanoparticules d'argent	04
I.A.2.a. Etude du dioxyde de cérium « CeO ₂ »	04
I.A.2.b. Etude d'oxyde d'aluminium « Al ₂ O ₃ »	04
I.A.2.c. Etude d'oxyde de magnésium « MgO »	05
I.A.2.d. Les scheelites « ABO ₄ »	05
I.A.2.e. Les pérovskites « ABO ₃ »	06
<i>I.B. La synthèse des dérivés de l'isoxazole-5(4h)-one</i>	07
I.B.1. La synthèse d'isoxazole-5(4H)-one	07
I.B.2. Effet de la nature du catalyseur sur la réaction de synthèse d'isoxazole-5(4H)-one	07
I.B.2.a. Mécanisme en présence d'un catalyseur acide	07
I.B.2.b. Mécanisme en présence d'un catalyseur basique	08
I.B.2.c. Effet de la nature du catalyseur sur le rendement	08
I.B.3. Les conditions pour la synthèse d'isoxazole-5(4H)-one	09
I.B.3.a. Effet de la quantité du catalyseur	09
I.B.3.b. Effet de la nature du solvant	10
I.B.3.c. Effet de l'aromaticité d'aldéhyde	10
I.B.3.d. Influence de la nature du substituant de l'ester	11
<i>I.C. Conclusions</i>	11

Chapitre 02 :

Partie expérimentale

<i>II.A. Produits utilisés au cours de l'étude</i>	13
II.A.1. Précurseurs métalliques	13
II.A.2. Produits utilisés dans les synthèses	13

II.B. Préparation des matériaux	13
II.B.1. Préparation des supports	13
II.B.1.a. Préparation du scheelite	13
II.B.1.b. Préparation du pérovskite	14
II.B.2. Préparation des catalyseurs à base d'argent par dépôt précipitation à l'urée (DPU)	14
II.C. Synthèse d'isoxazole-5(4h)-one par cétone	15
II.C.1. Testes préliminaires	15
II.C.1.a. Méthode « One-Pot »	15
II.C.2.b. Méthode « Domino »	15
II.D. Synthèse d'isoxazole-5(4h)-one par aldéhyde en « one-pot »	15
II.E. Calcule des rendements	16
II.F. Techniques d'analyse pour la caractérisation des catalyseurs	16
II.F.1. Diffraction des rayons X (DRX)	16
II.F.2. Méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET)	17
II.F.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF)	19
II.F.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	20
II.F.4.a. Principe	20
II.F.4.b. Appareillage	20
II.F.4.c. Echantillonnage	20

Chapitre 03 :

Résultats et discussion

III.1. Caractérisation des Matériaux	22
III.1.A. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	22
III.1.B. Caractérisation par adsorption d'azote	24
III.1.C. Caractérisation par infrarouge (IRTF)	25
III.2. Synthèse d'isoxazole-5(4h)-one	27
III.2.A. Synthèse d'isoxazole-5(4H)-one à partir de cétone	27
III.2.B. Synthèse d'isoxazole-5(4H)-one à partir d'aldéhyde	28
Conclusion générale	32
Références	33

Abréviations et symboles

app	Appareillage
Ar :	Aromatique
ATR	Réflexion totale atténuée
BET :	Brunauer, Emmet et Teller
BJH :	Barret, Joyner et Halenda
d_{Ag} :	Diamètre des particules d'argent
DRX :	Diffraction des rayons X
exp	Expérimentale
HDAC :	Histone désacétylase
HK :	Harvath et Kawazoe
IMP :	Imprégnation
IRTF :	Infrarouge à transformée de Fourier
LCSCO :	Laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique
PMC :	Procédé multi composant
RMC :	Réactions à multi-composants
RMN :	Résonance magnétique nucléaire
RMN¹³C :	Résonance magnétique nucléaire du ¹³ C
RMN¹H :	Résonance magnétique nucléaire du ¹ H
SG :	Sol-gel
T :	Température
T_{amb} :	Température ambiante
2-HSBA :	2-Hydroxy-5-sulfobenzoïque

Introduction

Generale

Introduction générale

Les réactions à multi-composants (RMC) présentent une méthode très intéressante pour la synthèse des molécules hautement fonctionnalisées en une seule étape où par une réaction appelée « **one-pot** ». ^[1]

Le premier procédé multi-composant (PMC) a été décrit par **Strecker** en **1850**, qui a démontré que ce type de réactions est un outil très précieux pour la création de nombreux composés chimiques en raison de leurs avantages nombreux : ^[1, 2]

- Des procédures simples pour la formation de produits finaux dans un procédé en un seul réacteur à partir d'au moins trois composés de départ.
- La formation facile de molécules organiques complexes.
- L'élimination des étapes de purification complexes.
- Les rendements élevés.
- Minimisation des produits secondaires.

La mise en œuvre du PMC dans l'eau comme solvant sera l'une des méthodes les plus appropriées, ce qui est répond aux critères de la chimie verte. ^[2]

D'autre part, la synthèse de petits systèmes hétérocycliques contenant un cycle isoxazolique occupe une place importante dans la synthèse organique et la chimie pharmaceutique car ces hétérocycles entrent dans la fabrication de plusieurs composés ; on cite par exemple les inhibiteurs antimicrobiens, ^[3, 4] fongicides, anticonvulsifs, inhibiteurs de HDAC, analgésiques, antioxydants, anti-inflammatoires, antiviraux, antituberculeux et herbicides. ^[4] L'une des meilleures méthodes pour atteindre ces systèmes est l'utilisation de RMC. ^[5]

Les métaux nobles, en particulier l'argent et l'or, ont attiré une grande attention en raison de leurs applications dans diverses branches de la science, à savoir la catalyse, la photonique, la photographie, la chimiothérapie et, surtout, dans le domaine médical où ils sont utilisés comme des agents antimicrobiens. ^[6] L'argent est particulièrement intéressant grâce à sa bonne conductivité, sa stabilité chimique, son activité catalytique et antibactérienne. ^[7]

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'étude des catalyseurs à base de nanoparticules d'argent car elles peuvent être utilisées dans de nombreuses réactions telles que l'oxydation du formaldéhyde, ^[8] oxydation du CO, ^[9] réduction du NO ^[10]...

La plupart des études sont basées sur l'obtention des nanoparticules d'argent finement dispersées à la surface du support. Pour cela, plusieurs méthodes de préparation ont été utilisées dans la littérature comme l'imprégnation, ^[8] dépôt-précipitation, ^[11] par voie sol-gel ^[12]...

Dans notre travail, le choix d'Ag est basé sur son aptitude à former nanoparticules d'Ag supportées sur différents types de supports, ainsi que son faible coût par rapport à celui des autres métaux nobles.

Dans la première partie de cette étude une étude bibliographique va être effectuée concernant les points importants tels que : la bande plasmon des nanoparticules d'argent, propriétés des supports utilisés dans notre étude et finalement la réaction d'isoxazole-5(4H)-one et les facteurs influençant sur le rendement.

Dans la seconde partie nous allons entamer les préparations du scheelite et du pérovskite ainsi que les catalyseurs à base d'argent par la méthode dépôt précipitation à l'urée (DPU), en choisissant cinq supports différents : CeO₂, Al₂O₃, MgO, CaWO₄ et CaTiO₃. De plus, une description détaillée de la réaction de synthèse d'isoxazolone est présentée. Enfin, nous présentons les méthodes de caractérisation employés au cours de cette étude: DRX, BET, IRTF et RMN.

La dernière partie sera consacrée par l'interprétation des résultats et aux discussions.

Chapitre 9

Etude Bibliographie

I.A. Catalyseur à base des nanoparticules d'argent

L'étude des nanoparticules a attiré beaucoup d'attention grâce à leurs propriétés thermiques, magnétiques, électriques et optiques qui diffèrent du métal massif correspondant.^[13]

Les nanoparticules sont des matériaux de taille réduites, dont au moins l'une des dimensions est comprise entre 1 et 100 nanomètres, elles sont composées d'agrégats de petites molécules ou d'atomes.^[14]

Les nanoparticules inorganiques les plus employées sont les nanoparticules métalliques d'Au, Pd, Pt, Cu ou d'Ag.^[15-19]

I.A.1. Nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent existent sous plusieurs degrés d'oxydation, les plus courants étant le Ag métallique (Ag^0) et oxydé (Ag^+) qui peut se trouver dans: AgCl , Ag_2S , AgNO_3 , ...^[20]

Les nanoparticules d'argent sont définies comme étant des particules libres, d'agrégats ou d'agglomérats ou de clusters.^[21-23]

I.A.1.a. La bande de résonance plasmon des nanoparticules d'argent

Les métaux possédant en plus des électrons de cœur et de valence, des électrons de la bande de conduction : ces derniers peuvent être excités dans le visible et dans l'infrarouge.

Lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique ayant une longueur d'onde beaucoup plus grande que la taille des particules : $\lambda \gg$ taille des particules, tous les électrons libres de la bande de conduction subissent le même champ et **oscillent collectivement** et en phase.^[24, 25] (**Figure I.1**).

Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations, il se produit un phénomène appelé **résonance de plasmon de surface**. Cette résonance a lieu dans le domaine du visible, seulement pour l'or, le cuivre et l'argent.^[26]

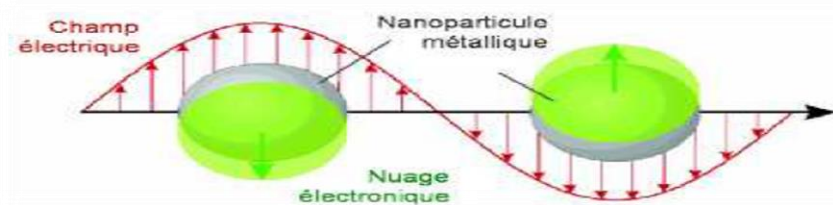


Figure I.1 : L'action d'un champ électromagnétique sur le plasmon d'une nanoparticule métallique.^[27]

I.A.1.b. Effet de forme des nanoparticules sur la bande plasmon

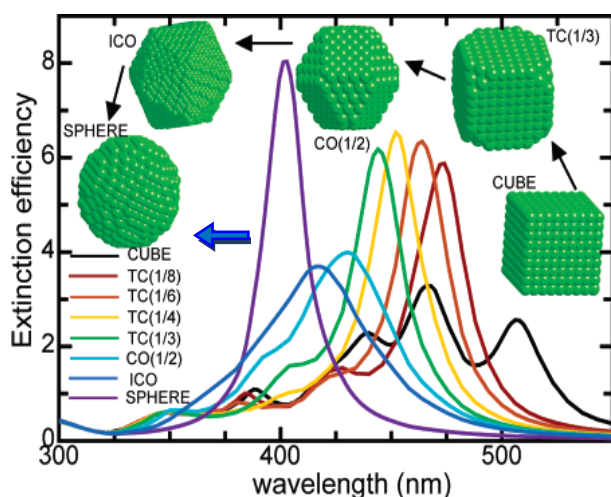


Figure I.2 : Efficacité de l'extinction en fonction de la longueur d'onde des nanoparticules d'argent.^[28]

Chaque mode d'oscillation des électrons de surface correspond à une fréquence de résonance qui va être propre à la géométrie de la nanoparticule. Par conséquent, plus la géométrie des particules sera complexe, plus il y aura de fréquences de résonance qui composeront la bande plasmon.^[28]

Les travaux de **C.Noguez et al.**^[28] (**Figure I.2**) montrent différentes formes des nanoparticules d'argent qui influent la forme de la bande plasmon obtenue.

I.A.1.c. Effet de taille des nanoparticules sur la bande plasmon

La position de la bande plasmon et sa largeur dépendent respectivement des dimensions des nanoparticules et de leur dispersion en taille. [29]

G.A.M.Castanon et al. [29] ont étudié l'effet de taille des nanoparticules sur la bande plasmon (**figure I.3**), la dimension caractéristique pour une particule sphérique est de diamètre compris entre 2 et 90 nm.

Il a été rapporté que le spectre d'absorption des nanoparticules d'argent sphériques présente une bande centrée entre 420 et 450 nm. [29]

Les nanoparticules d'argent à 7 nm présentent une bande centrée avec un maximum à 410 nm, si la taille des nano-Ag est de 29 nm la bande plasmon à 425 nm. Enfin, si la taille moyenne est de 89 nm une bande plus large se présente à 490 nm. [29]

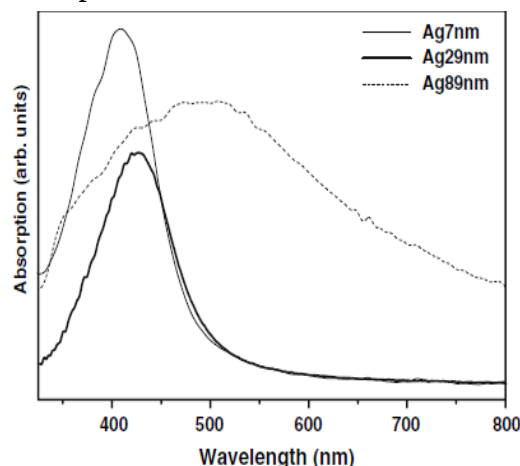


Figure I.3 : Effet de la taille des nanoparticules d'Ag sur la bande plasmon. [29]

I.A.2. Propriétés des catalyseurs à base de nanoparticules d'argent

Au cours de ces dernières années et particulièrement après les travaux de R.A.Van Santen et al. [30] en 1987, les nanoparticules d'argent ont commencé à intéresser les chercheurs grâce à leurs propriétés catalytiques intéressantes. [31-35]

les catalyseurs à base de nanoparticules d'Ag ont été employés dans de nombreuses réactions catalytiques telles que la synthèse du formaldéhyde, [36] l'élimination des NO_x, [37, 38] l'oxydant du méthane, [39] l'oxydation sélective de l'ammoniac, [12] l'oxydation partielle de l'alcool benzylique [40] et l'oxydation des oléfines. [30, 41]

I.A.2.a. Propriétés du dioxyde de cérium « CeO₂ »

La cérine possède deux états d'oxydation : Ce^(III) et Ce^(IV). Elle possède des lacunes oxygénées, et donc elle est capable de stocker ou de donner des atomes d'oxygène suivant les conditions chimiques impliqués. Elle présente également des propriétés intéressantes en catalyse et en optique. [42] Ag/CeO₂ a été considéré comme l'un des catalyseurs efficaces pour plusieurs réactions. (**Tableau I.1**)

Tableau I.1 : Propriétés et applications des catalyseurs Ag/CeO₂

Réactions	Méthodes de préparation	Teneur (%)	Surface BET (m ² /g)	d _{Ag} (nm)	Conversions	Références
Oxydation de formaldéhyde	IMP	2	55,5	14,8	100% à 190°C	[8]
Oxydation de CO		8	86	-	100% à 65°C	[9]
	SG	6	45	18	100% à 250°C	[43]

D'après le tableau I.1 on constate que la préparation des catalyseurs Ag/CeO₂ par imprégnation conduit à des surfaces plus importantes en les comparant avec celle préparée par voie sol gel.

I.A.2.b. Propriétés d'oxyde d'aluminium « Al₂O₃ »

Al₂O₃ c'est un oxyde blanc à plusieurs phases (α , χ , η , δ , κ , θ , β , γ) dont la phase alpha est la plus stable des composés formés entre l'aluminium et l'oxygène. [44] Elle est largement utilisée comme un retardateur de feu, catalyseur, isolant, et revêtement protecteur de surface [45] grâce à sa grande stabilité chimique à haute température. [46]

L'alumine peut être utilisée sous forme de matériau dense avec une porosité contrôlée, ou sous forme d'ajout dispersé dans un autre matériau.

Les mesures cinétiques réalisées par **X.She et al.**^[47] ont confirmé que les espèces d'argent, en particulier les cations Ag^+ , fortement liées au support d'alumine et éventuellement présentes en tant que Ag-O-Al, dans le catalyseur Ag/ Al_2O_3 ont été utilisés dans les réactions d'époxydation (d'éthylène et du propylène),^[48, 49] réactions de réduction de NH_3 en N_2 ,^[12]... Le **Tableau I.2** présente certaines applications catalytiques du catalyseur Ag/ Al_2O_3 .

Tableau I.2 : Applications du catalyseur Ag/ Al_2O_3 dans différentes réactions

Réactions	Méthodes de préparation	Teneur (%)	Surface BET (m^2/g)	d_{Ag} (nm)	Conversions	Références
Réduction du NO	IMP	2	136	20	70% à 400°C	[10]
Oxydation du NH_3		10	249	14	100% à 160°C	[12]
	SG		174	21	100% à 220°C	

La préparation des catalyseurs à base d'Ag avec une teneur de 10% par imprégnation conduit à une surface supérieure à celle du sol-gel car les particules sont plus dispersées à la surface.^[12] La taille des nanoparticules d'Ag préparées par imprégnation est plus importante en la comparant avec celles préparées par voie sol gel.^[10]

I.A.2.c. Propriétés de l'oxyde de magnésium « MgO »

L'oxyde de magnésium, MgO, est largement utilisé comme oxyde support pour les catalyseurs métalliques et les supraconducteurs à haute température (résistent à des champs magnétiques plus élevés ou à des courants électriques plus forts).^[50]

Ainsi, MgO est un oxyde unique avec un caractère fortement ionique, une grande surface spécifique, catalyseur potentiel et un absorbant prometteur pour la chimisorption et l'adsorption destructive de divers polluants, par exemple : déshydrogénation oxydante du propane sur $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$,^[51] et la chimisorption de SO_2 sur MgO.^[52]

MgO peuvent être appliquées dans l'électronique, la catalyse, la céramique, les produits pétrochimiques, les revêtements et bien d'autres domaines.^[53]

X.Liu et al.^[54] ont étudié l'oxydation partielle du cyclohexane sur 1%Ag/MgO. Ce catalyseur a été préparé par imprégnation qui a conduit à des tailles de l'ordre de 25 nm. Une conversion d'environ 97% a été obtenue, avec la production de 24% et 76% de cyclohexanone et cyclohexanole, respectivement.

I.A.2.d. Scheelite « ABO_4 »

Les composés appelés scheelite « ABO_4 » sont des matériaux importants d'un point de vue théorique et technologique.^[55]

Le tungstate de calcium de formule chimique CaWO_4 , est le premier composé de cette classe, qui a été découvert en 1821 par le chimiste **Carl Wilhelm Scheele**.^[56]

Les scheelites ont été préparés selon différentes méthodes, telles que le pyrolyse par pulvérisation,^[57] par méthode de précipitation,^[58] par voie sol-gel,^[59] par méthode hydrothermale,^[60] par synthèse assistée par micro-ondes^[61] et par réaction à l'état solide.^[62]

Les scheelites ont trouvé des applications en tant que multimètres de l'hôte laser,^[63] scintillateurs,^[64] conducteurs d'ions oxyde^[65] et applications micro-ondes.^[66]

On trouve d'autres composés de métal de transition divalents du type AWO_4 (A= Ca, Cr, Bi...) qui ont été employés dans les capteurs d'humidité,^[67] les photocatalyseurs,^[68] les photochromiques^[69] et les photoanodes.^[70]

Tableau I.3 : Propriétés des matériaux AWO_4

Matériaux	Méthodes de préparation	Surface BET (m^2/g)	Références
ZnWO ₄	Traitement mécanique	22	[71]
CoWO ₄	Précipitation	23	[72]
MnWO ₄		22	
NiWO ₄		11	
CuWO ₄	Hydrothermal	17,3	[73]
CuO/CuWO ₄	Dépôt-Précipitation	2,4	
CaWO ₄	Hydrothermal	14	[74]
Ag-AgBr/CaWO ₄	Dépôt-Précipitation	05	

Les résultats montrent que la surface des scheelites ne dépasse pas $23 m^2.g^{-1}$ ce qui reste toujours un déficit pour les chercheurs.

L.Kebin et al. [74] ont supposé qu'un semi-conducteur composé de nanomatériaux Ag, AgBr et CaWO₄ pourrait être un photocatalyseur très efficace sous irradiation lumineuse visible. Il convient de noter que le photocatalyseur préparé jouirait d'un grand avantage pour la manipulation et la réutilisation dans une application photocatalytique pratique en raison de la taille relativement plus grande du substrat CaWO₄.

Les surfaces spécifiques du CuWO₄ et CaWO₄ ont été réduites de $17,3 m^2/g$ à $2,4 m^2/g$ et $14 m^2/g$ à $5 m^2/g$, respectivement. Ce qui peut être expliqué par le blocage des pores par CuO et Ag-AgBr. [73, 74]

I.A.2.e. Les pérovskites « ABO_3 »

Les pérovskites « ABO_3 » ont été décrites en 1830 par le géologue **Gustav Rose** et nommée par le minéralogiste russe **Count Lev Aleksevich von Perovski**. [75]

Ces matériaux ont plusieurs applications dans les domaines : industrielle, scientifique et commercial. ils ont utilisé comme catalyseur dans la conversion des hydrocarbures légers, condensateur, transducteur et actionneur. [76] Les pérovskites peuvent être obtenus naturellement (chlorite, talc, serpentine,...) ou synthétiquement en raison de leurs propriétés physico-chimiques et de leur faible coût de production.

Le titanate de calcium est principalement préparé par différentes méthodes nous citons par exemple: la méthode hydrothermique, [76] un traitement mécanique, [77] par co-précipitation, [78] et par voie sol-gel. [79]

Les oxydes des pérovskites ont été utilisés en tant que catalyseurs en raison de leur stabilité thermique, l'échangeabilité des cations, la concentration importante en vacance d'oxygène et leur grande capacité a catalysé les réactions d'oxydation (**Tableau I.4**)

Tableau I.4 : Utilisation des matériaux pérovskites dans différentes réactions d'oxydation

Matériaux	Méthodes de préparation	Surface BET (m^2/g)	Réactions	Conversions	Références
LaCoO ₃	Mécanique	35	Oxydation du CH ₃ OH	100% à 190°C	[80]
LaFeO ₃		20		100% à 250°C	
LaMnO ₃		40		100% à 185°C	
Ni/CaTiO ₃	Cristallisation en phase solide	10,3	Oxydation du CH ₄	93,8% à 1073K	[81]
Ni/SrTiO ₃		12,4		94,4% à 1073K	
Ni/BaTiO ₃		13,7		93,9% à 1073k	

Les pérovskites ont été considérées comme une alternative aux catalyseurs supportés, malgré leur faible surface spécifique. C'est pourquoi l'utilisation du broyage réactif (mélange mécanique) pour la synthèse du pérovskite apparaît comme une bonne méthode afin d'augmentation de la surface spécifique.

I.B. La synthèse des dérivés de l'isoxazole-5(4H)-one

Les composés hétérocycliques sont largement distribués dans la nature et sont essentiels à la vie de plusieurs façons.^[82]

La chimie des isoxazolones a été largement étudiée par plusieurs chimistes,^[83, 84] mais ils n'ont pas été permis de comprendre les affectations structurales des produits de réaction car l'existence de divers tautomères jusqu'à l'avènement du **Katritzky** en 1961.^[85]

L'isoxazole est un azole avec un atome d'oxygène lié à un atome d'azote; Ces composés sont une catégorie importante des composés hétérocycliques insaturés non ramifiés. Ils présentent de nombreuses applications dans divers domaines tels que les produits pharmaceutiques, l'agrochimie et l'industrie.^[86] Les isoxazoles se retrouvent également dans des produits naturels comme les insecticides, les régulateurs de croissance des plantes et les fonctions pigmentaires.^[87]

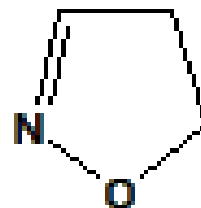
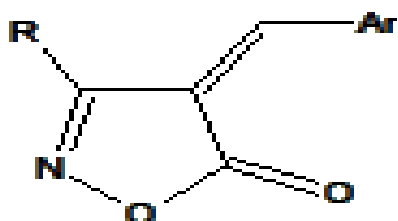


Figure I.4 : cycle isoxazole

I.B.1. La synthèse d'isoxazole-5(4H)-one



La synthèse des dérivés d'isoxazolone comme le 4-arylméthylidène-3-substitués isoxazole-5(4H)-one implique un couplage de l'acétoacétate d'éthyle, du chlorhydrate d'hydroxylamine et des aldéhydes aromatiques catalysés par un acide ou une base.^[1]

Figure I.5 : 4-arylméthylidène-3-substitués isoxazole-5(4H)-one.

La littérature énumère différents types de catalyseurs employés dans ce type de réaction: acide borique,^[1] phthalimide de potassium,^[2] phthalimide-N-oxy,^[88] pyridine,^[89] benzoate de sodium,^[5] silicate de sodium^[90]..., en présence de solvants organiques et/ou de l'eau.^[89]

L'eau est l'un des meilleurs solvants en raison des avantages qu'il présente: il répond aux critères de la chimie verte, respectueux de l'environnement, non toxique, non inflammable, propre, peu coûteux et facilement disponible.^[2]

I.B.2. Effet de la nature du catalyseur sur la réaction de synthèse d'isoxazole-5(4H)-one

I.B.2.a. Mécanisme en présence d'un catalyseur acide

H.Kiyani et al.^[1] ont synthétisé le 4-arylidène-3-méthyle-isoxazole-5(4H)-one via une condensation à trois composants de β -cétoesters, les aldéhydes d'aryle et le chlorhydrate d'hydroxylamine avec des quantités équimolaires en présence d'acide borique comme catalyseur à température ambiante et dans l'eau comme solvant. Un mécanisme plausible pour la formation de 4-arylidène-3-méthyle-isoxazole-5(4H)-one est représenté dans la **figure I.6**.

Initialement, une attaque nucléophile de l'hydroxylamine (3) sur la fonction carbonyle de l'acétoacétate d'éthyle (1), ce résultat reflète probablement la formation de l'oxime intermédiaire (B), et représente probablement aussi le rôle de l'acide borique.

Le composé (P) est produit via l'intermédiaire de cyclisation intramoléculaire d'un produit d'addition de Knoevenagel (D) formé par condensation de l'intermédiaire (B) et de l'aldéhyde aryle protoné suivi d'un échange de protons (E, F).^[1]

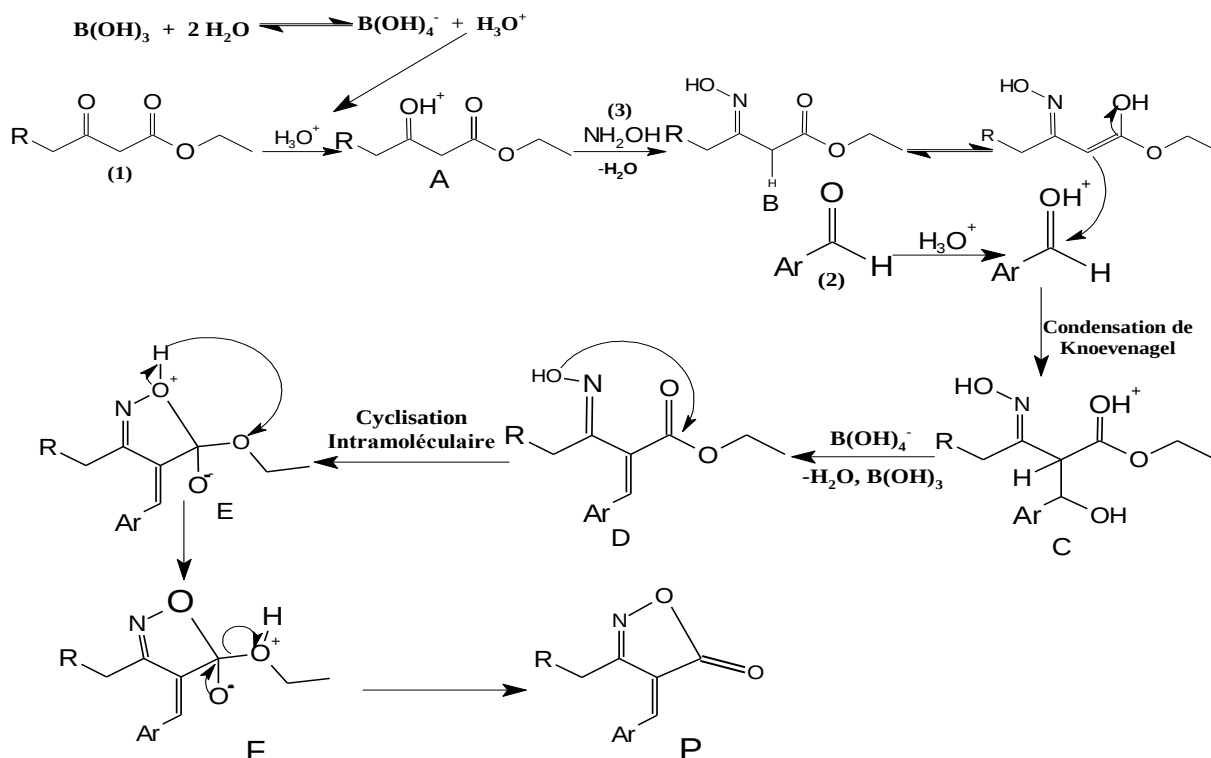


Figure I.6 : Formation du 4-arylidène-3-méthyle-isoxazole-5(4H)-one en présence d'acide borique comme catalyseur. ^[1]

I.B.2.b. Mécanisme en présence d'un catalyseur basique

H. Kiyani et al. ^[2] ont également synthétisé le 4-arylidène-3-méthylisoxazole-5(4H)-one via les mêmes réactifs en présence de phthalimide de potassium comme catalyseur basique et l'eau comme solvant. (Figure I.7)

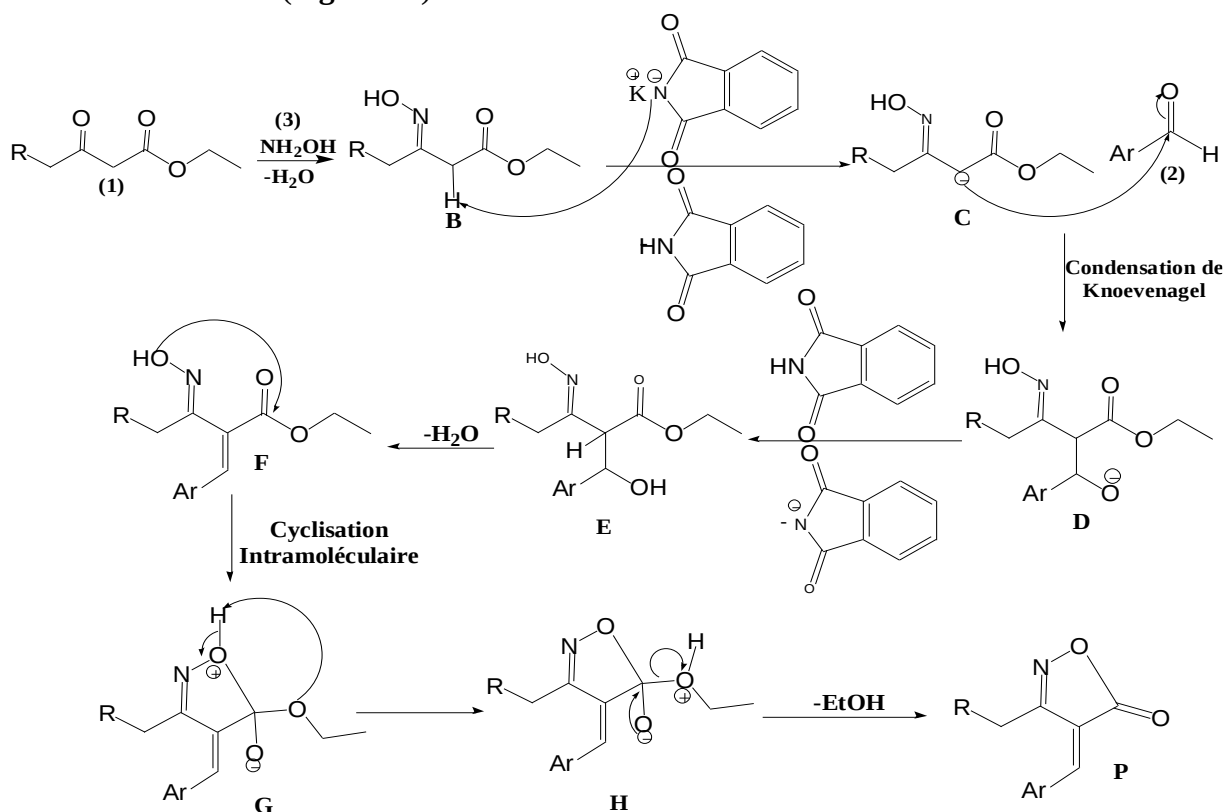


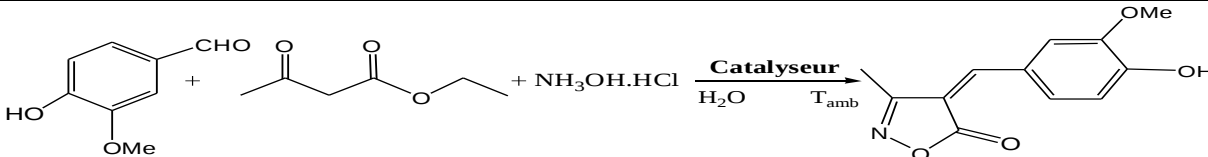
Figure I.7 : Formation du 4-arylidène-3-méthylisoxazole-5(4H)-one en présence de phthalimide de potassium comme catalyseur. ^[2]

Par ailleurs, une attaque nucléophile du groupe amino du chlorhydrate d'hydroxylamine (3) sur le carbone carbonyle du β -cétoester (1) a conduit à l'oxime intermédiaire (B). Ensuite l'élimination de l'hydrogène par du phthalimide de potassium et formation de l'anion (C). L'aldéhyde (2) a été attaqué par ce dernier et la condensation de Knoevenagel a eu lieu. Par la suite, des attaques d'oxygène sur la fraction carbonée pour donner (F), qui subit un transfert de protons et perd d'éthanol pour former finalement 4-arylidène-3-méthyle-isoxazole-5(4H)-one (P).^[2]

I.B.2.c. Effet de la nature du catalyseur sur le rendement

Pour optimiser le rôle du catalyseur, plusieurs chercheurs ont étudié l'effet de différents catalyseurs pour la synthèse de 4-(4-Hydroxy-3-méthoxy-benzylidène)-3-méthyl-isoxazole-5(4H)-one. Les réactifs sont la vanilline (Ar = 4-hydroxy-3-méthoxyphényle), chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'acétoacétate d'éthyle (rapports molaires 1: 1: 1), dans l'eau à température ambiante. Les résultats sont résumés dans le **tableau I.5**.

Tableau I.5 : Effet du catalyseur sur la réaction de synthèse du 4-(4-Hydroxy-3-méthoxy-benzylidène)-3-méthylisoxazole-5(4H)-one

			
Catalyseurs	Temps (min)	Rendements (%)	Références
Acide borique	102	95	[1]
Phthalimide de potassium	77	95	[2]
Phthalimide-N-oxyl de potassium	60	94	[88]
Phthalimide-N-oxyl de tetrabutylammonium	45	97	
Benzoate de sodium	90	86	[5]
Tétraborate de sodium	60	95	[91]
Citrate de sodium	90	92	[92]

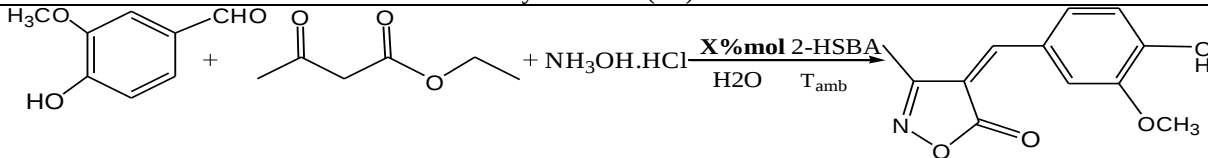
Le rendement le plus élevé avec un temps de réaction plus court est obtenu en présence du phthalimide-N-oxyl de tetrabutylammonium ; un rendement de l'ordre de 97% est achevé.

I.B.3. Les conditions pour la synthèse d'isoxazole-5(4H)-one

I.B.3.a. Effet de la quantité du catalyseur

H. Kiyani et al.^[4] ont étudié le traitement du 4-Hydroxy-2-méthoxy-benzaldéhyde avec le chlorhydrate d'hydroxylamine, l'acétoacétate d'éthyle à température ambiante dans H₂O et en variant les quantités d'acide 2-Hydroxy-5-sulfo-3-méthoxybenzoïque (2-HSBA). Les résultats sont résumés dans le **tableau I.6**

Tableau I.6 : Effet de la quantité du catalyseur sur la réaction de 4-(4-hydroxy-3-méthoxybenzylidène)-3-méthylisoxazole-5(4H)-one.

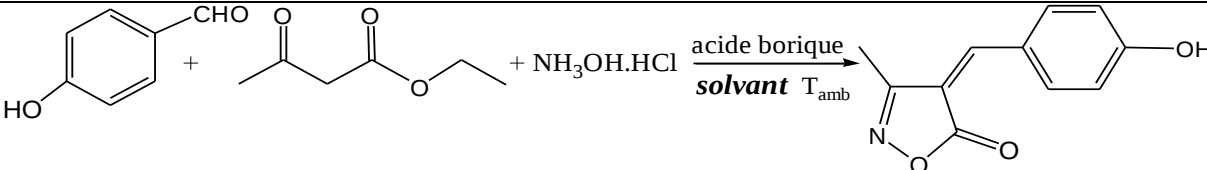
			
Entré	Quantité du catalyseur (% mole)	Temps (min)	Rendement (%)
1	0	120	55
2	2,5	120	72
3	5	120	80
4	10	90	90
5	15	70	96
6	20	70	96

La réaction conduit à des rendements qui varient entre 55 et 96% ; selon la quantité du catalyseur Plus la quantité du catalyseur augmente plus le nombre de sites actifs augmente et donc le rendement s'améliore également.^[4]

I.B.3.b. Effet de la nature du solvant

Dans le but d'étudier le solvant optimal, **H. Kiyani et al.**^[1] ont été étudié l'effet de la nature du solvant sur la réaction de synthèse d'izoxazolone en employant des différents solvants : eau, acétone, 1,4-dioxane, éthanol, hexane et un mélange eau-éthanol (1:1) à température ambiante. (Tableau I.7)

Tableau I.7 : Influence de la nature du solvant sur la réaction du 4-(4-hydroxybenzylidène)-3-méthylisoxazol-5(4H)-one.

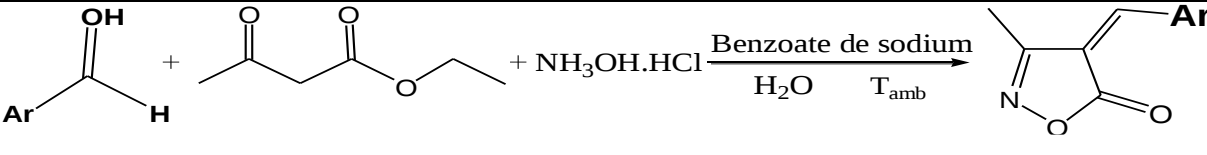
		
Solvants	Temps (min)	Rendement (%)
H ₂ O	100	93
Éthanol	100	75
1,4-Dioxane	150	35
Hexane	150	45
Acétone	120	40
H ₂ O/éthanol (1:1)	100	88

La réaction dans l'eau a conduit à des rendements plus élevés et par conséquent, l'eau a été désignée comme un solvant approprié.^[1]

I.B.3.c. Effet de l'aromaticité d'aldéhyde

Les aldéhydes aromatiques ont été testé avec de l'acétoacétate d'éthyle et du chlorhydrate d'hydroxylamine par **Q.Liu et al.**^[5] en présence de 10 % mol de benzoate de sodium dans l'eau. Tous les résultats sont présentés dans le **tableau I.8**.

Tableau I.8 : Influence de l'aromaticité d'aldéhyde sur la réaction du 3-méthyl-4-arylisoaxazol-5(4H)-one.

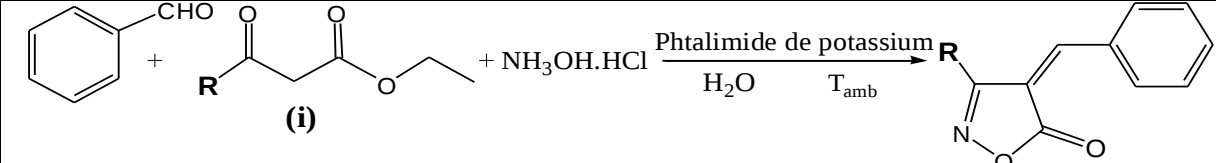
			
Entré	Ar	Temps (min)	Rendement (%)
1	C ₆ H ₅	150	88
2	2-Furyle	180	75
3	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	90	87
4	2-OHC ₆ H ₄	150	79
5	4-OHC ₆ H ₄	90	89
6	3-CH ₃ O-4-OHC ₆ H ₃	90	86
7	C ₆ H ₅ CH=CH	120	96
8	2-ClC ₆ H ₄	390	00
9	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	390	00

Les rendements ont varié en raison de la différence des substituants des aldéhydes aromatiques. Un groupe mésomère donneur tel que -OCH₃ et -OH, ont donné les produits cibles avec des rendements et une pureté élevés en peu de temps (entrées 3-6).^[5]

I.B.3.d. Influence de la nature du substituant de l'ester

H. Kiyani et al.^[2] ont étudié l'effet de substituant de l'ester pour la synthèse 4-benzylidène-3-substituéisoxazol-5(4H)-one en utilisant le benzaldéhyde, le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'ester éthylique d'acide 4-substitué-3-oxo-butyrique (i) dans l'eau à température ambiante. Les résultats sont résumés dans le **tableau I.9**.

Tableau I.9 : Effet de substituant de l'ester sur la synthèse du 4-benzylidène-3-substituéisoxazol-5(4H)-one.

		
R	Temps (min)	Rendements (%)
CH ₃	130	90
Phényle	100	85
CH ₂ Cl	60	88

Les variations des rendements ont été expliquées par les différences des groupes de substitution des esters. L'ester avec le groupe mésomère donneur tel que CH₃ a généré un rendement plus élevé. Par contre, l'ester avec un groupe mésomère attracteur tel que -Cl a donné un rendement inférieur.^[2]

I.C. Conclusions

Les catalyseurs à base des nanoparticules d'argent constituent un domaine très important dans la recherche actuelle. Cependant, plusieurs questions se posent sur les caractéristiques et l'activité de ces matériaux (effets de la teneur, le support, la méthode de préparation, ...).

La réaction de synthèse des dérivées d'isoxazole constitue une partie très intéressante dans la synthèse de produits à intérêt pharmaceutique et industriel à présent ces composés ont été synthétisés en utilisant un grand nombre de catalyseurs homogènes et des aldéhydes aromatiques comme réactifs.

Notons que nous n'avons pas retrouvé dans la littérature des travaux concernant ces réactions en utilisant les cétones aromatique et en présence de catalyseurs hétérogènes. Notre but est de préparer des catalyseurs à base de nanoparticules d'argent et les employés dans la synthèse d'isoxazolone en utilisant les cétones et les aldéhydes.

Chapitre 99

Partie Experimentale

II.A. Produits utilisés au cours de l'étude

II.A.1. Précurseurs métalliques

Le précurseur d'argent utilisé pour toutes les préparations des catalyseurs à base d'argent est le nitrate d'argent «AgNO₃», fournie par « SIGMA-ALDRICH ». Il se présente sous forme de cristaux rhomboïdaux, blancs, inodores. Très soluble dans l'eau (2000 g/L, à 20°C) et dans l'ammoniaque.

Puisque ce précurseur est très sensible à la lumière, nous avons choisi d'utiliser le précurseur d'argent sous forme d'une solution aqueuse, appelée solution mère d'une concentration de 10⁻²M. La solution de ce précurseur doit être couverte et portée à l'abri de la lumière.

II.A.2. Produits utilisés dans les synthèses

Les caractéristiques des produits utilisés pour la préparation des matériaux et dans la réaction de synthèse de l'isoxazole sont regroupées dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1 : Les caractéristiques des produits utilisés.

<i>Produits</i>	<i>Formule brute</i>	<i>Fournisseurs</i>	<i>Pureté (%)</i>	<i>Masse Molaire (g/mol)</i>	<i>Densité (g/cm³)</i>
Carbonate de calcium	CaCO ₃	SIGMA ALDRICH	99,0	100,09	2,93
Chlorure de calcium dihydraté	CaCl ₂ .2H ₂ O	SIGMA ALDRICH	--	147,01	0,84
L'oxyde de magnésium	MgO	ALDRICH	98,0	40,31	3,58
L'oxyde de cérium (IV)	CeO ₂	ALDRICH	--	172,12	7,65
L'oxyde de titane (IV)	TiO ₂	SIGMA ALDRICH	--	79,87	4,25
L'oxyde d'alumine	Al ₂ O ₃	FLUKA	--	101,96	3,40
L'urée	CH ₄ N ₂ O	BIOCHEM	99,0	60,06	1,32
Sodium tungstate dihydraté	NaWO ₄ .2H ₂ O	SIGMA ALDRICH	--	329,85	3,42
Acétophénone	C ₈ H ₈ O	SIGMA ALDRICH	--	120,15	1,02
Acétoacétate d'éthyle	C ₆ H ₁₀ O ₃	SIGMA ALDRICH	99,0	130,14	1,13
Hydroxylamine hydrochloride	HONH ₂ .HCl	SIGMA ALDRICH	99,0	69,49	1,67
4-(Diméthylamino)benzaldéhyde	C ₉ H ₁₁ NO	ALDRICH	98,0	149,90	1,10
Ethanol	C ₂ H ₆ O	REACTEUR	95,0	46,07	0,79

II.B. Préparation des matériaux

II.B.1. Préparation des supports

II.B.1.a. Préparation du scheelite



La préparation du scheelite est réalisée suivant le protocole décrit par **V. M. Anandakumar et al.**^[93] dont ils ont fait la précipitation mélange équimolaire (0,2 M) de deux solutions de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans un erlenmeyer (**figure II.1**).

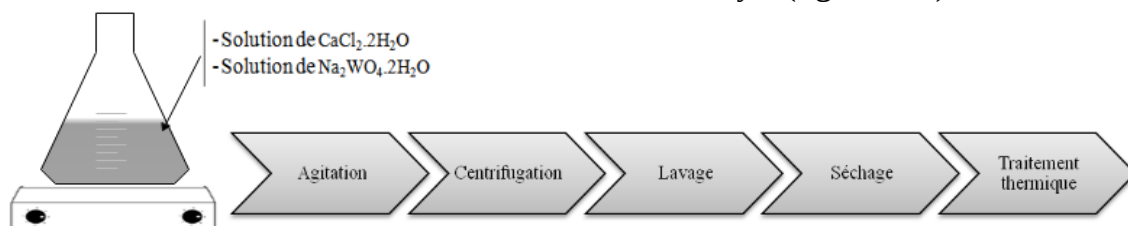


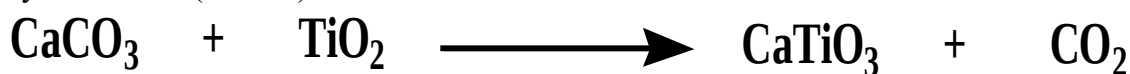
Figure II.1 : Etapes de préparation de scheelite.

Pour préparer CaWO_4 ; on suit le protocole décrit ci dessous:

- 100 mL d'une solution de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2 M) sont ajoutées progressivement à 100 mL d'une solution de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2 M) .
- Le mélange est laissé sous agitation pendant 2 h.
- Après centrifugation du mélange, le solide récupéré est lavé avec de l'eau distillée (deux fois) puis séché pendant une nuit dans une étuve à 65°C.
- Le catalyseur est ensuite calciné sous air (10 cc/min) à 350°C pendant 4 h.

II.B.1.b. Préparation du pérovskite

La pérovskite, CaTiO_3 , est préparé par un mélange mécanique suivant le protocole décrit par **V. Berbenni et al.**^[94] ou ils ont mélangé le précurseur de calcium (CaCO_3) et d'oxyde de titane (anatase).



Typiquement, des quantités précises de CaCO_3 et de TiO_2 (0,5 M) sont broyées pendant 2 h dans un broyeur à mortier. Le mélange est séché à 70°C et finalement est calciné sous air (10 cc/min) à 350°C pendant 4 h.

II.B.2. Préparation des catalyseurs à base d'argent par dépôt précipitation à l'urée (DPU):

La préparation des catalyseurs à base d'Ag est réalisée par DPU dans un ballon tricolle de 500 mL (**figure II.2**), bien recouvert avec du papier aluminium pour éviter toute contacte avec la lumière, lui même plongé dans bain de sable pour assurer une distribution homogène de la température dans tout le ballon.

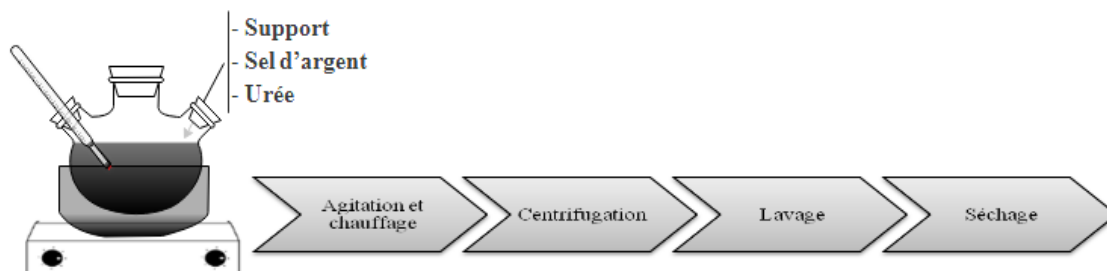


Figure II.2 : Etapes de préparation des catalyseurs par DPU.

Pour préparer 3g de catalyseur à 2% d'argent ; on suit le protocole décrit ci dessous:

- 2,96 g du support est mis dans le ballon tricolle avec 300 mL d'eau distillée ; la suspension est laissée sous agitation jusqu'à ce que la température se stabilise à 80°C.
- Au moment où la température se stabilise à 80°C, 9,4 mL de la solution mère d'AgNO₃ (10⁻² M) et 1,9 g d'urée sont ajoutées dans le mélange.
- Après 16 h d'agitation, le solide est récupéré après centrifugation, est lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois (afin d'éliminer les nitrates du sel précurseur), et enfin séché pendant une nuit dans une étuve à 80°C.

II.C. Synthèse d'isoxazole-5(4h)-one par cétone:

La synthèse du 3-méthyl-4-(1-phényl-éthylidène)-isoxazole-5(4H)-one (**a**) est réalisée par un mélange équimolaire (0,01 M) d'acétophénone, acétoacétate d'éthyle et hydroxylamine hydrochloride en présence du solvant (5 ml) et du catalyseur (0,08 g) dans un ballon forme poire col rodé plongé dans bain de sable (**figure II.3**) par deux méthodes.

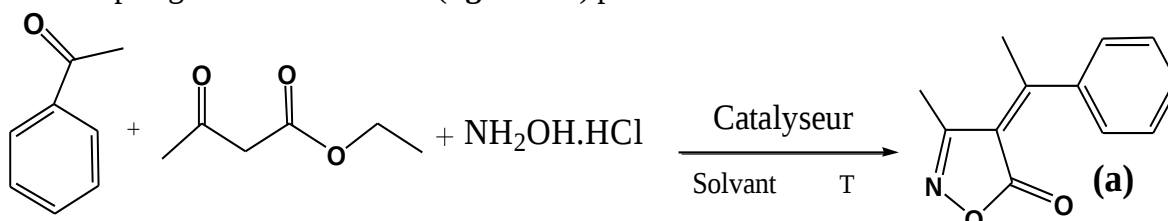


Figure II.2 : Synthèse du 3-méthyl-4-(1-phényl-éthylidène)-isoxazole-5(4H)-one (**a**).

II.C.1. Testes préliminaires :

II.C.1.a. Méthode « One-Pot » :

- Dans un ballon avons mélangé les constituants suivants :
 - 1,20 g d'acétophénone.
 - 1,30 g d'acétoacétate d'éthyle.
 - 0,69 g d'hydroxylamine hydrochloride.
 - 0,08 g du catalyseur.
 - 5 mL du solvant.
- Le mélange est laissé sous agitation.

II.C.2.b. Méthode « Domino » :

- Dans un premier temps nous avons mélangé les réactifs suivants :
 - 1,30 g d'acétoacétate d'éthyle.
 - 0,69 g d'hydroxylamine hydrochloride.
 - 0,08 g du catalyseur.
 - 5 mL du solvant.
- Le mélange est laissé sous agitation pendant 2 h. Ensuite, nous avons ajouté 1,20 g d'acétophénone et le mélange est laissé sous agitation.

II.D. Synthèse d'isoxazole-5(4h)-one par aldéhyde en « one-pot »:

La synthèse du 4-(4-(diméthylamino)benzalidène)- 3-méthylisoxazole-5(4H)-one (**b**) est réalisée par un mélange équimolaire (0,005 M) du 4-(diméthylamino) benzaldéhyde, acétoacétate d'éthyle et hydroxylamine hydrochloride dans l'eau (5 mL) et en présence du catalyseur (0,005 g) (**figure II.4**).

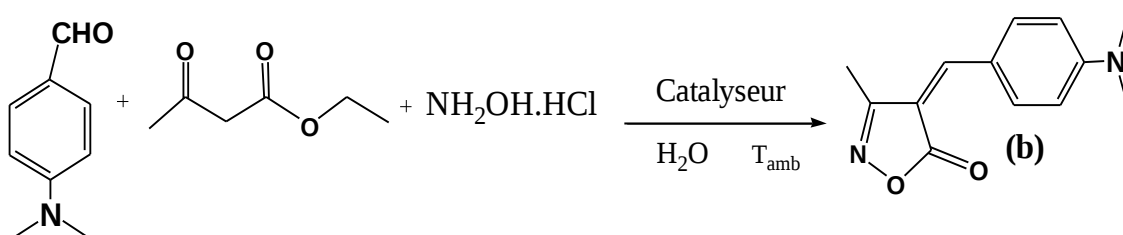


Figure II.4 : Synthèse du 4-(4-(diméthylamino)benzalidène)- 3-méthylisoxazole-5(4H)-one (b).

II.E. Calcul des rendements

Le rendement des produits de la réaction est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Rendement (\%)} = 100 * (\text{masse expérimentale} / \text{masse théorique})$$

Où :

Masse théorique (g) = nombre de mole d'un réactif x masse molaire de ce réactif

Le réactif utilisé dans les calculs est le 4-(diméthylamino)benzaldéhyde

II.F. Techniques d'analyse pour la caractérisation des catalyseurs

Les méthodes de caractérisation des catalyseurs que nous avons utilisées sont les suivantes :

- ❖ Diffraction des rayons X (DRX).
- ❖ Méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET).
- ❖ Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF).
- ❖ Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).

II.F.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode unique pour la détermination de la cristallinité d'un composé. La DRX est principalement utilisée pour :

- Identification de matériaux cristallins (utilisés à des fins réglementaires ou en cours de développement.).
- Identification de différentes formes polymorphes (empreintes digitales).
- Distinction entre matériau amorphe et cristallin.
- Quantification du pourcentage de cristallinité d'un échantillon.

L'analyse DRX est basée sur l'interférence constructive des rayons X monochromatiques et un échantillon cristallin: Les rayons X sont générés par un tube à rayons cathodiques, filtrés pour produire un rayonnement monochromatique, collimatés pour se concentrer et dirigés vers l'échantillon. L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive (et un rayon diffracté) lorsque les conditions satisfont à la loi de Bragg :

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

Avec n = l'ordre de diffraction de Bragg

λ = la longueur d'onde du faisceau incident (Å).

d = la taille moyenne en volume des cristallites (Å).

θ = l'angle de Bragg (rad).

Cette loi relie la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique à l'angle de diffraction et à l'espacement du réseau dans un échantillon cristallin.

Le diagramme de diffraction des rayons X caractéristique généré dans une analyse DRX typique fournit une "empreinte digitale" unique des cristaux présents dans l'échantillon.

Lorsqu'elle est correctement interprétée, par comparaison avec des modèles de référence standard et des mesures, cette empreinte permet d'identifier la forme cristalline.

Les mesures ont été effectuées avec un diffractomètre **Bruker D5005** de géométrie θ - θ . Celui-ci est constitué d'une anode en cuivre ($\lambda_{K\alpha 1}=1.5406\text{\AA}$) et d'un monochromateur en graphite qui permet l'élimination du rayonnement $K\beta$ et de la fluorescence éventuelle.

La taille moyenne des cristallites sont estimés à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Scherrer :

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

Où K = la constante de Scherrer (fonction de la forme des cristallites).

β = la largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage ($\beta = \sqrt{\beta^2_{\text{exp}} - \beta^2_{\text{app}}}$) (rad).

Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans le domaine de 2θ compris entre 20° et 80° avec un pas de $0,05^\circ$ et un temps d'acquisition de 2s.

Les analyses ont été réalisées au sein de notre laboratoire : Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO).

II.F.2. Méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET)

La détermination de la surface spécifique au moyen de la théorie BET est basée sur le phénomène d'adsorption physique des gaz sur les surfaces totales d'un matériau poreux. Un tel matériau qui est entouré et en équilibre avec un certain gaz qui a une température T et une pression de vapeur relative P/P_0 , adsorbe physiquement une certaine quantité de gaz. La quantité de gaz adsorbé dépend de sa pression de vapeur relative et est proportionnelle à la surface totale du matériau. La connexion entre la pression de vapeur relative et la quantité de gaz adsorbé à une température constante est appelée « **isotherme d'adsorption** ». ^[95]

L'IUPAC ^[4] a classé les isothermes en six catégories. La **figure II.5** représente les courbes d'isothermes d'adsorption:

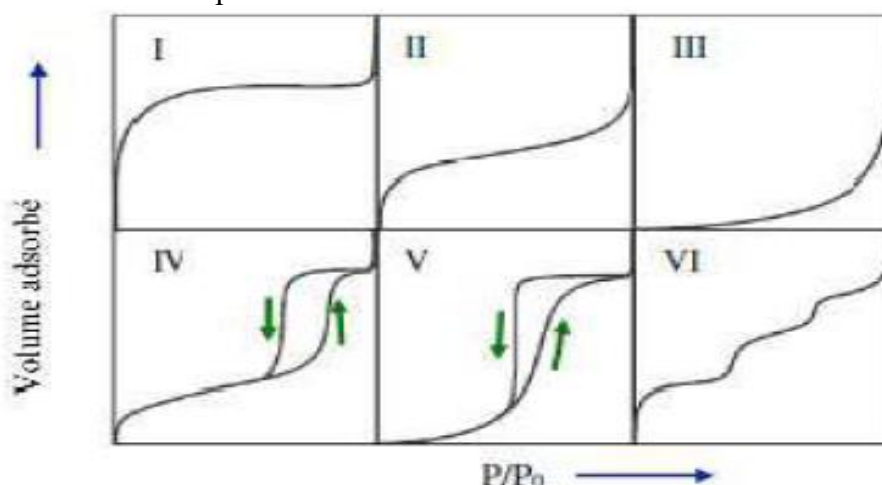


Figure II.5 : Les courbes d'isothermes d'adsorption.

Les isothermes de type II et III ne sont valables que pour les matières solides non poreuses mais en pratique sont souvent applicables également aux solides poreux. La majorité des matériaux de construction semblent avoir des isothermes de type II, au moins lorsque l'adsorbat est de la vapeur d'eau. Les isothermes de type IV et V ne sont valables que pour les matériaux poreux. Ce sont des modifications d'isothermes de type II et III respectivement. L'isotherme de type I est difficilement applicable aux matériaux de construction. Il est valable seulement pour un solide avec des pores extrêmement étroits comme certains gels. Et finalement, type VI, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre. ^[95]

Le phénomène d'hystérèse correspond à un mécanisme de remplissage et de libération des pores. ^[5] La figure **II.6** présente les types de boucles d'hystérèse.

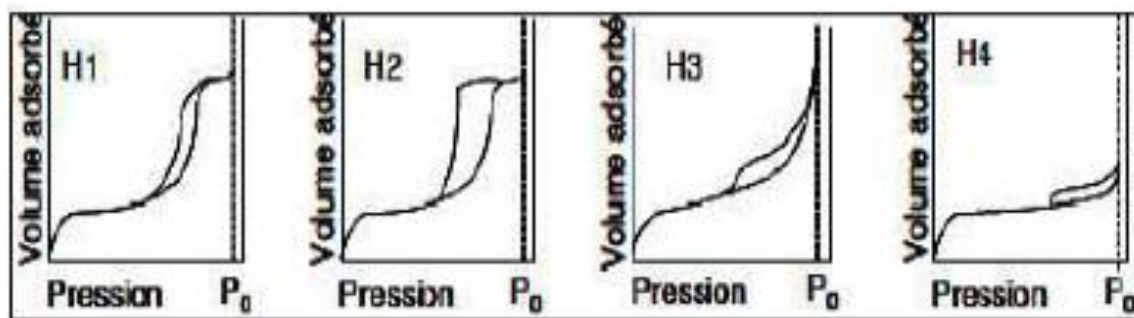


Figure II.6 : Les types de boucles d'hystérésis.

- Type H1 : associé à des solides constitués des particules fortement liées les unes aux autres conduisant à des distributions étroites de tailles des pores.
- Type H2 : correspond à des solides poreux dont la distribution en tailles et dont les formes des pores ne sont pas uniformes et pour lesquels les effets de réseaux (blocage des pores) jouent un rôle important (cas des agrégats où les particules sont peu liées entre elles).
- Type H3 : observés pour les agrégats générant des pores en fentes de tailles non uniformes.
- Type H4 : observés pour les agrégats générant des pores en fentes de tailles uniformes.

Dans la littérature, les deux méthodes les plus employées permettant d'obtenir la distribution poreuse des mésostructures sont celles de **Harvath et Kawazoe HK**^[96] et de **Barret, Joyner et Halenda BJH**,^[97] ce dernier est la plus utilisé dans notre laboratoire qui permet d'obtenir une distribution des volumes poreux en fonction du rayon poreux.

L'activité catalytique des catalyseurs hétérogènes dépend de la surface active, plusieurs paramètres peuvent influencer l'accessibilité de cette surface, tels que le nombre, la forme et les dimensions des pores. Les mesures de surface spécifique et de volume poreux ont été effectuées dans un appareil automatisé permettant de faire le calcul des différents paramètres.

Les surfaces spécifiques sont déterminées par l'équation (1) :

$$P/[V(P_0-P)] = [1/(V_m \cdot C)] + [(C-1)/(V_m \cdot C)]P/P_0 \quad (1)$$

P : Pression d'équilibre.

P₀ : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure.

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide de la pression P.

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface de solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat.

C : Constante caractéristique du system gaz / solide étudié.

D'après cette équation : $V_m = 1/(\alpha + \beta)$, avec $\alpha = (C-1)/(V_m \cdot C)$ et $\beta = 1/(V_m \cdot C)$. Ainsi, la surface BET est donc calculée à partir de la formule (2) :

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

m : Masse du solide analysé (dégazé).

A : Air occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 Å² pour N₂).

N : Nombre d'Avogadro.

V_M : Volume molaire.

Les analyses ont été réalisées au sein de notre laboratoire : Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO).

Les matériaux (CaWO₄, CaTiO₃ et Ag/CaTiO₃), ont subi un traitement de dégazage sous vide à 250°C pendant 2 h.



Figure II.7 : Appareil NOVA 1000e

Nom de l'appareil	NOVA 1000 ^e
Température d'adsorption d'Azote	-196°C
Température de dégazage	250°C
Temps de dégazage	2h

II.F.3. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une technique optique qui détecte les vibrations et les rotations des liaisons moléculaires lors de l'absorption de la lumière infrarouge. Étant donné que différents groupes fonctionnels chimiques absorbent la lumière IR à différentes fréquences, Les mesures sont réalisées dans une gamme de nombres d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et 120 balayages par spectre.

La spectroscopie IR est un moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leurs éventuelles interactions et leur conformation.

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme $2,5\mu\text{m} < \lambda < 50\mu\text{m}$. Ainsi, le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. L'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante, lorsque la fréquence de champ correspond avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule. Et donc, La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la masse des atomes concernés, de la nature des liaisons et de l'environnement proche du groupement considéré.

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse en utilisant un accessoire de Réflexion Totale Atténuée (ATR). Les spectres ont été enregistrés dans le domaine (4000 à 500 cm^{-1})

Les analyses ont été réalisées au sein de notre laboratoire : Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO).



Figure II.8 : Appareil du spectromètre Infrarouge à transformée de fourier (IRTF)

II.F.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La RMN (résonance magnétique nucléaire) est une technique spectroscopique qui repose sur le magnétisme du noyau. Elle est basée sur la mesure de l'absorption d'une radiation par un noyau atomique dans un champ magnétique fort dans le domaine des fréquences radio. Elle constitue l'une des plus puissantes méthodes de détermination de la structure des espèces organiques.

II.E.5.a. Principe

Le principe de la RMN consiste à :

- ✓ Utilisé un champ magnétique pour orienter les « spins » nucléaires des atomes ;
- ✓ Exciter les spins par une onde radio, ce qui fait exciter certains spins ;
- ✓ Après l'excitation, les spins relaxent (reviennent à leur état initial).

II.E.5.b. Appareillage

Les éléments suivants sont indispensables pour constituer un spectromètre :

- Un **aimant** pour produire un champ statique.
- Un **générateur** (source de radiations électromagnétiques).
- Une **unité de balayage de fréquence**.
- Une **cellule** où l'échantillon est placé.
- Un **enregistreur** (détecteur).

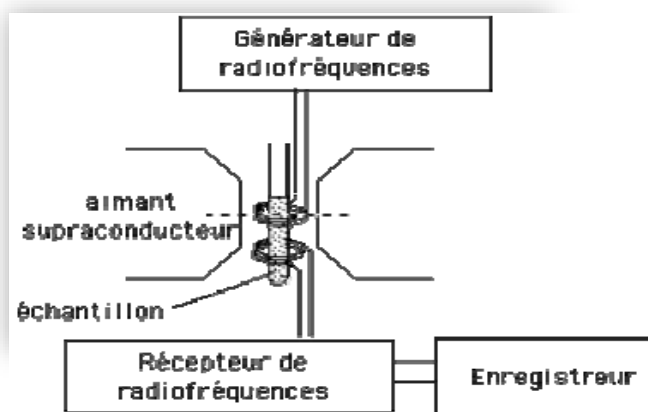


Figure II.9 : Appareillage de RMN.

II.E.5.c. Echantillonnage

Pour l'étude en solution, l'échantillon est dissous dans un solvant. La quantité de l'échantillon nécessaire pour la RMN est de 10 à 50 mg. L'échantillon est placé dans un tube en verre mise en rotation au centre d'une bobine magnétique.

Le solvant choisi doit être dépourvu d'hydrogènes (les protons de l'échantillon ne doivent pas masquer par les protons de solvant).

-

Chapitre 999

Resultats et Discussion

III.1. Caractérisation des Matériaux

III.1.A. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Les figures III.1 et III.2 montrent les spectres des différents matériaux CaWO_4 , CaTiO_3 et Ag/CaTiO_3 .

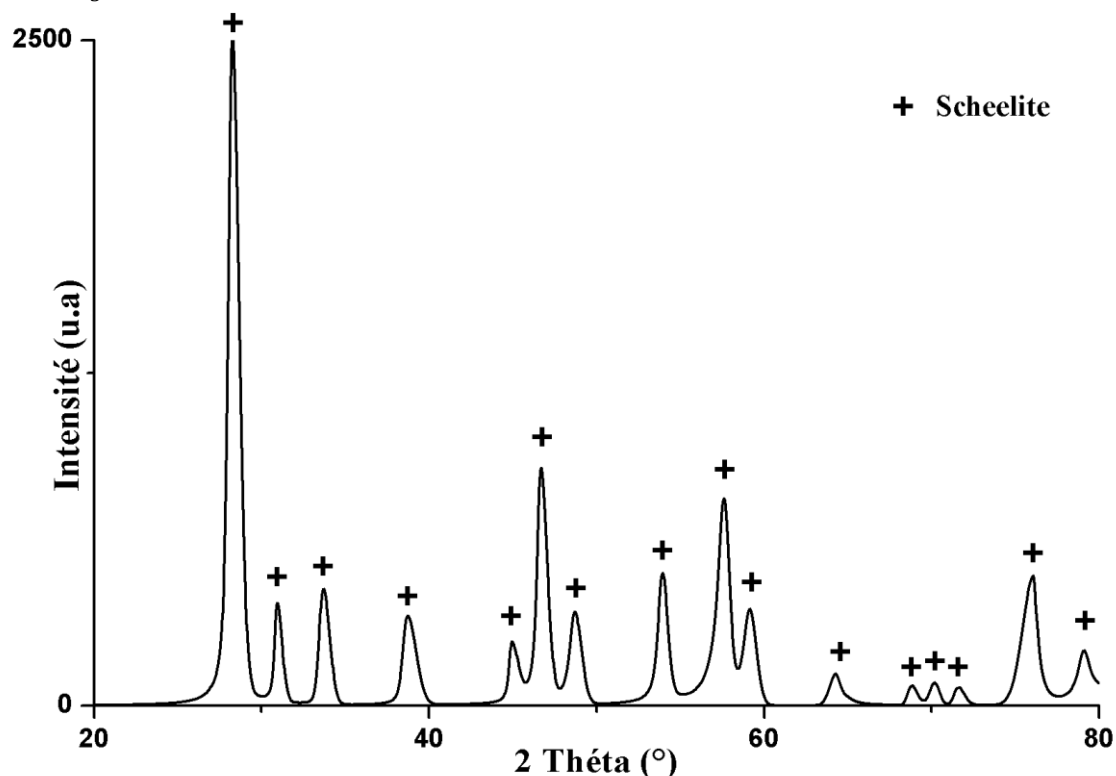


Figure III.1 : Diffractogramme de CaWO_4 obtenu par DRX

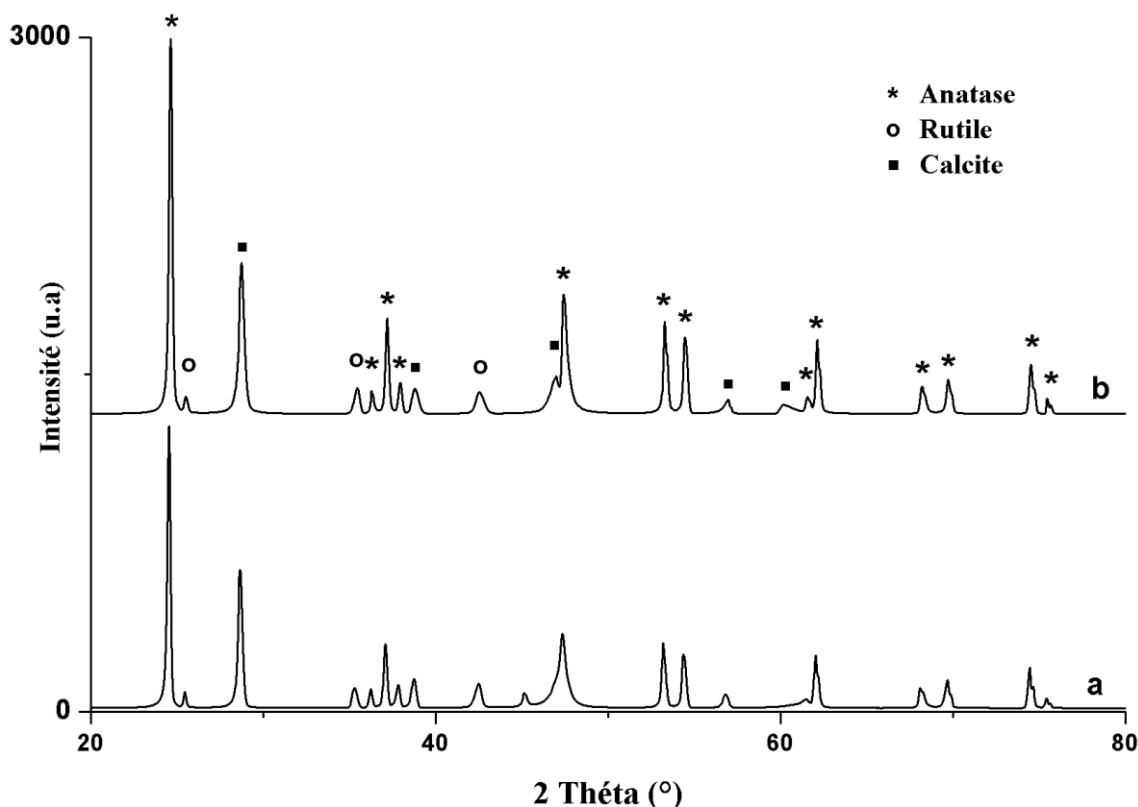


Figure III.1 : Diffractogrammes des matériaux (a) : Ag/CaTiO_3 et (b) : CaTiO_3 obtenus par DRX

Le **tableau III.1** regroupe les différents pics obtenus pour chaque catalyseur ainsi que les phases présentes.

Tableau III.1: Nature des phases cristallines présentes dans les matériaux : CaWO_4 , CaTiO_3 et Ag/CaTiO_3

Matériau	2 Thêta (°)		CaTiO ₃	Ag/CaTiO ₃
Matériaux	2 Thêta (°)		2 Thêta (°)	2 Thêta (°)
CaWO₄	28,228	TiO₂ anatase	24,608	24,516
	30,891		36,269	36,269
	33,652		37,170	37,170
	38,670		37,93	37,93
	44,875		47,382	47,326
	46,597		53,283	53,181
	48,630		54,428	54,337
	53,890		61,55	61,50
	57,540		62,115	62,028
	59,080		68,20	68,09
	64,240		69,71	69,69
	68,720		74,517	74,458
	70,130		75,44	75,43
	71,520	TiO₂ rutile	25,48	25,45
	76,047		35,44	35,25
	79,030		42,474	42,49
		CaCO₃ calcite	28,672	28,611
			38,73	38,71
			46,97	--
			56,96	--
			60,05	--
		Ag	--	45,12

Les tailles des particules sont calculées en utilisant la formule Debye-Scherrer (chapitre II) et sont présentées dans le **tableau III.2**.

Tableau III.2 : Les tailles des particules obtenus par DRX

Matériaux	d _{DRX} (nm)
CaWO₄	12
CaTiO₃	44
Ag/CaTiO₃	CaTiO₃ 47
	Ag 31

D'après les spectres DRX on voit que les matériaux obtenus sont bien cristallisés. Toutes les raies obtenues sont attribuées au scheelite « CaWO_4 ». Ces résultats sont en accord avec celles qui ont été obtenues par plusieurs chercheurs tels que **T.Thongtem et al.**^[98] et **S.J.Chen et al.**^[99] qui ont préparé le même matériau par deux méthodes différentes : co-précipitation et par la méthode solvothermale.

La taille moyenne obtenue pour ce matériau est de l'ordre de 12 nm ce qui confirme que nous avons obtenu des nanoparticules de scheelite.

La **figure III.2** présente CaTiO_3 et Ag/CaTiO_3 . Par ailleurs, ces deux matériaux sont bien cristallisés. La pérovskite « CaTiO_3 » montre la présence d'autres phases du TiO_2 (anatase et rutile) ; et on remarque également la présence du calcite. Les nanoparticules de CaTiO_3 possèdent une taille moyenne de l'ordre de 44 nm. **K.H.Park et al.** ^[100] ont obtenu les mêmes résultats dont ils ont préparé leur pérovskite « CaTiO_3 » par un mélange mécanique du TiO_2 et du CaO .

Après dépôt de l'Argent on constate une faible augmentation de la taille de la pérovskite qui passe de 44 nm à 47 nm. Les nanoparticules d'argent apparaissent à $2\theta = 45,12^\circ$ avec une taille moyenne de l'ordre de 31 nm.

III.1.B. Caractérisation par adsorption d'azote

Les mesures des surfaces spécifiques, des volumes poreux ainsi que les diamètres des pores ont été effectuées par analyse BET.

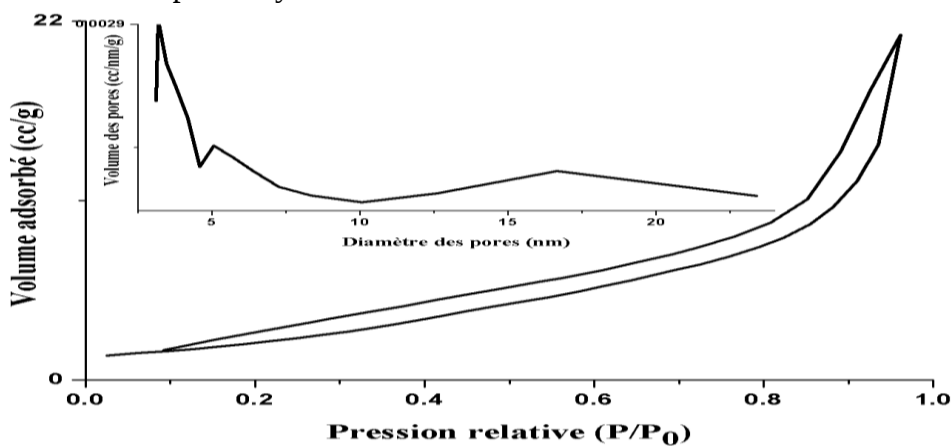


Figure III.3 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distributions de tailles du CaWO_4

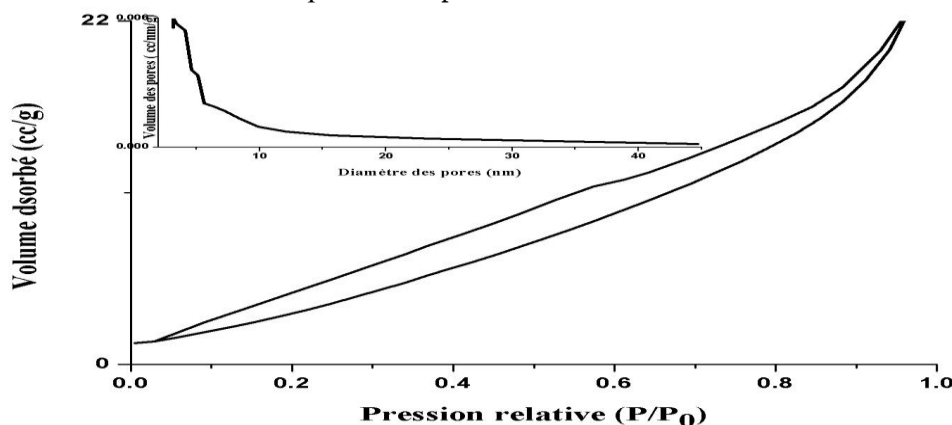


Figure III.4 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distributions de tailles du CaTiO_3

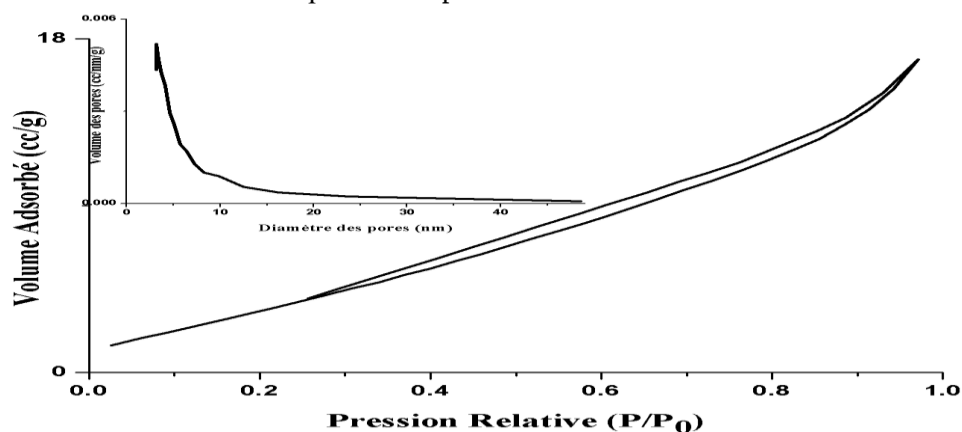


Figure III.5 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote et distributions de tailles du catalyseur Ag/CaTiO_3

Tableau III.3 : Les caractéristiques texturales du : CaWO_4 , CaTiO_3 et Ag/CaTiO_3

Matériaux	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{BJH} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume poreux (cc/g/nm)	Diamètre des pores (nm)
CaWO_4	10	11	0,03	3,19
CaTiO_3	19	18	0,03	3,16
Ag/CaTiO_3	16	14	0,02	3,14

Les isothermes d'adsorption et de désorption pour les trois matériaux sont du **type IV** qui correspond à une structure mésoporeuse.^[101]

Cependant, la boucle hystérésis du scheelite est de type H3 ; elle est comprise entre **0,09** et **0,96**. Ce type d'hystérésis est observé pour les agrégats générant des pores en fentes de taille non uniforme.^[102]

La distribution des tailles de pores est hétérogène. Avec une taille moyenne des pores de l'ordre de 3,19 nm.

Dans le cas du CaTiO_3 et Ag/CaTiO_3 la boucle hystérésis est de **type H4** qui est observée pour les agrégats générant des pores en fentes de taille uniforme.^[102] La distribution de la taille moyenne des pores est homogène dans les deux cas ; elle est au tour de 3,16 nm pour CaTiO_3 et 3,14 nm pour Ag/CaTiO_3 .

Les résultats que nous avons obtenus mènent à conclure que l'obtention de tailles importantes pour les nanoparticules d'Ag peut être liée à la faible surface du support (au tour de $19 \text{ m}^2/\text{g}$).

III.1.C. Caractérisation par infrarouge à transformée de fourier (IRTF)

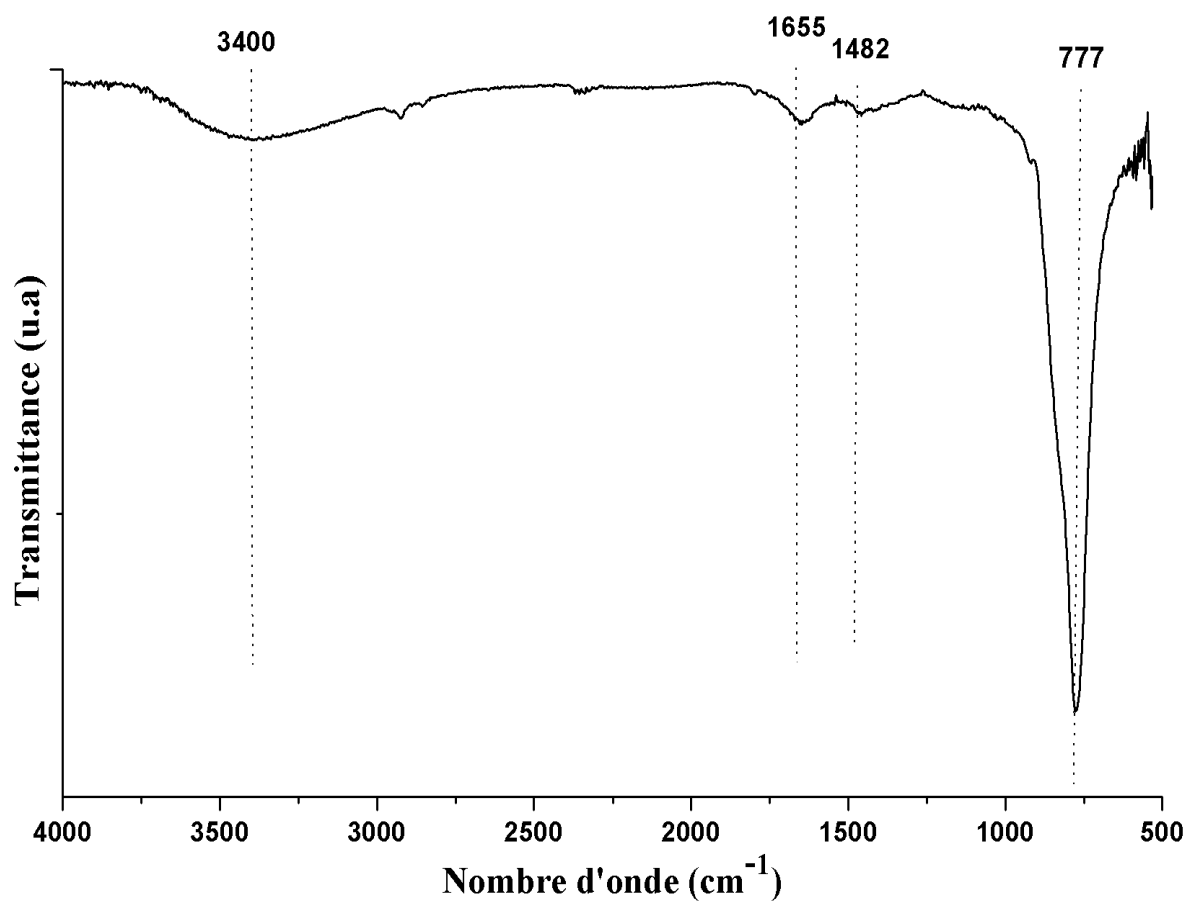
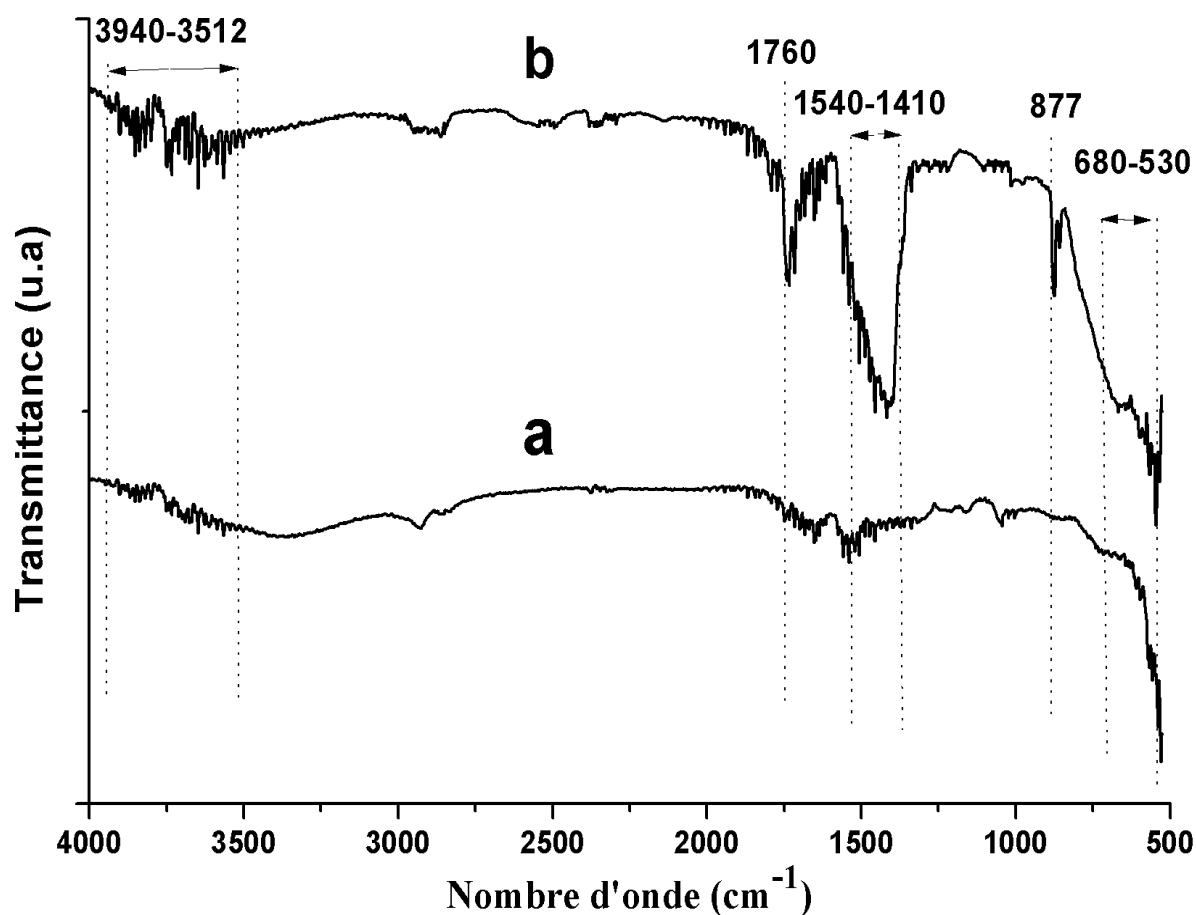
Les spectres IR du CaWO_4 , CaTiO_3 et Ag/CaTiO_3 sont montrés dans les figures **III.4**, **III.5** et **III.6**.

Le spectre du scheelite montre une bande intense centrée à 777 cm^{-1} qui est due à la vibration de la liaison W-O.^[103] Les faibles bandes situées à $1482, 1655$ et 3400 cm^{-1} sont dues aux molécules d'eau (vibration de la liaison H-O-H).^[103]

Le spectre qui correspond au pérovskite, CaTiO_3 , montre une bande dans l'intervalle $530-680 \text{ cm}^{-1}$ qui peut être liée à la vibration de la liaison O-Ti.^[104] La vibration de la liaison O-O (groupe peroxy) est située à 877 cm^{-1} .^[105]

Les bandes localisées entre 1410 cm^{-1} et 1540 cm^{-1} sont à la vibration symétrique de la liaison Ca-O.^[104] Enfin les bandes qui se trouvent à 1760 cm^{-1} et entre 3512 et 3940 cm^{-1} peuvent être attribuées aux molécules d'eau.^[104]

Le spectre IR du catalyseur Ag/CaTiO_3 montre pratiquement les mêmes bandes que celles du support seul (CaTiO_3) avec diminution remarquable de l'intensité de ces bandes ; notamment celles qui sont attribuées à la vibration de la liaison Ca-O et celle de Ti-O. Ce qui peut être expliqué par l'influence de la méthode de déposition de l'argent (CaCO_3 est soluble dans l'eau) et qui est confirmé par DRX où on a constaté l'absence des pics de calcite à $2\theta = 46,97^\circ$, $56,96^\circ$ et $60,06^\circ$ après dépôt de l'Ag.

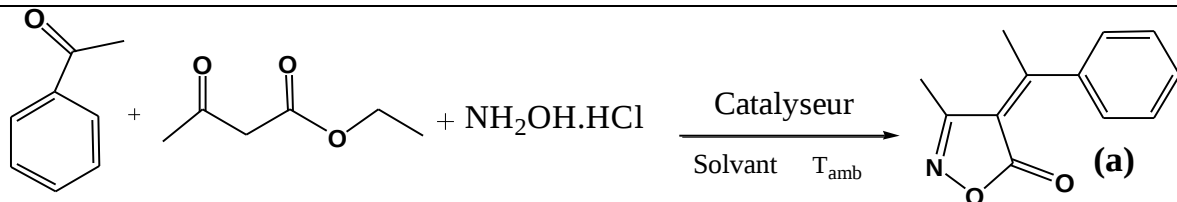
Figure III.5 : Spectre IR du CaWO_4 Figure III.6 : Spectres IR de (a) : Ag/CaTiO_3 et (b) : CaTiO_3

III.2. Synthèse d'isoxazole-5(4H)-one

III.2.A. Synthèse d'isoxazole-5(4H)-one à partir de cétone

La synthèse du 3-méthyl-4-(1-phényl-éthylidène)-isoxazole-5(4H)-one (a) est réalisée par un mélange d'acétophénone, acétoacétate d'éthyle et hydroxylamine hydrochloride en présence du solvant (eau ou éthanol) et du catalyseur par deux méthodes (one-pot et domino). Les résultats sont présentés dans le **tableau III.4**.

Tableau III.4 : Résultats de la synthèse du 3-méthyl-4-(1-phényl-éthylidène)-isoxazole-5(4H)-one (a)

						
Catalyseurs	Solvants	Méthode de préparation	Temps	Température (°C)	Résultats	
CeO ₂	H ₂ O	One-pot	24 h	ambiante	2 Phases : 1-Couleur marron 2-Couleur transparente Pas de réaction (CCM et IRTF)	
	EtOH					
	H ₂ O	Domino				
	EtOH					
Ag/CeO ₂	H ₂ O	One-pot	48 h	60		
			30 min			
	EtOH		48 h	ambiante		
			30 min	60		
	H ₂ O	Domino	24 h	ambiante		
	EtOH					
Ag/Al ₂ O ₃	H ₂ O	One-Pot	30 min	60		
			24 h	ambiante		
	EtOH		30 min	60		
	H ₂ O	Domino	24 h	ambiante		
	EtOH					
Acide citrique	H ₂ O	One-Pot	24 h	ambiante	Pas de changement de couleur Pas de réaction (CCM et IRTF)	
		Domino				

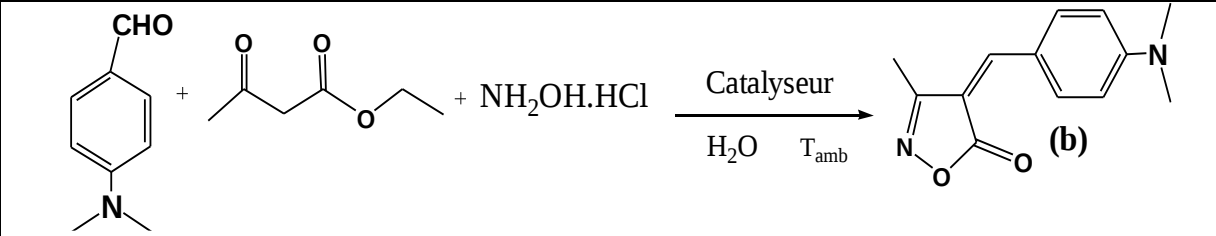
D'après la littérature ; la synthèse d'isoxazole-5(4h)-one à partir d'un aldéhyde mène à conclure que l'eau et l'éthanol sont les meilleurs solvants.^[1] L'augmentation de la température à 60°C à pour but d'accélérer la réaction en présence d'acide citrique comme meilleur catalyseur homogène.^[106]

Nous avons utilisé toutes les conditions décrites dans la littérature (solvants, température, catalyseurs) dans cette réaction mais malheureusement aucune réaction n'a eu lieu en présence d'une cétone ; juste nous avons remarqué un changement de couleur et formation de deux phases. D'après les résultats par IRTF on obtient juste les bandes caractéristiques des réactifs, ce qui montre que la réaction n'a pas marché

III.2.B. Synthèse d'isoxazole-5(4H)-one à partir d'aldéhyde

Les résultats de la synthèse 3-méthyl-4-(4-(Diméthylamino)benzalidène -isoxazole-5(4H)-one on utilisant l'eau comme solvant et avec différents catalyseurs pendant 24 h sont présentés dans le **tableau III.5**.

Tableau III.5 : Activité des catalyseurs préparés dans la synthèse du 4-(4-(diméthylamino)benzylidène-3-méthylisoxazole-5(4H)-one.

				
Aldéhyde	Supports	Rendements (%)	Catalyseurs	Rendements (%)
4-(diméthylamino)benzaldehyde	CeO ₂	84	Ag/CeO ₂	67
	Al ₂ O ₃	60	Ag/Al ₂ O ₃	45
	MgO	44	Ag/MgO	36
	CaWO ₄	60	Ag/CaWO ₄	45
	CaTiO ₃	82	Ag/CaTiO ₃	41
	Sans catalyseurs			32

La réaction sans catalyseur a généré un rendement d'environ 32% ; ce qui laisse penser que ce résultat peut être amélioré en présence d'un catalyseur. Donc nous avons employé différents types de catalyseurs pour cette réaction dans le but de voir l'effet de la nature du support d'une part et la présence de nanoparticules d'argent sur l'activité catalytique de l'autre part.

Les rendements les plus importants sont obtenus dans le cas des supports oxydes seuls ; des valeurs qui varient de 44,3 à 84% ont été obtenus. Les meilleures activités sont atteintes dans le cas du CeO_2 et CaTiO_3 qui montrent des rendements autour de 82-84%.

Lors du dépôt de l'argent, une diminution remarquable de l'activité catalytique est obtenue et qui se divise en deux comme il est le cas pour la pérovskite ; qui passe de 82 à 41%. Ce qui peut être lié à la taille des particules d'Ag (au tour de 31 nm) qui ne sont pas très actifs à tel ordre de tailles et qui inhibent l'activité du support.

Cependant, le meilleur rendement est obtenu dans le cas du catalyseur Ag/CeO_2 qui est de l'ordre de 67%.

Le mécanisme le plus plausible est donné dans la figure III.7 L'oxime intermédiaire a été formé par une addition 1,2 d'acétoacétate d'éthyle et d'hydroxylamine en milieu aqueux à température ambiante, en présence un catalyseur hétérogène. Ce catalyseur augmente l'électrophilie carbonylique. Pendant la condensation subséquente de Knoevenagel, le catalyseur favorise la réaction entre le méthylène activé et l'aldéhyde. Par conséquent, l'alcène intermédiaire peut se former. L'étape finale, est une attaque intramoléculaire suivie d'une cyclisation du produit d'addition de Knoevenagel donne le composé 4-(4-(diméthylamino)benzylidène-3-méthylisoxazole-5(4H)-one.

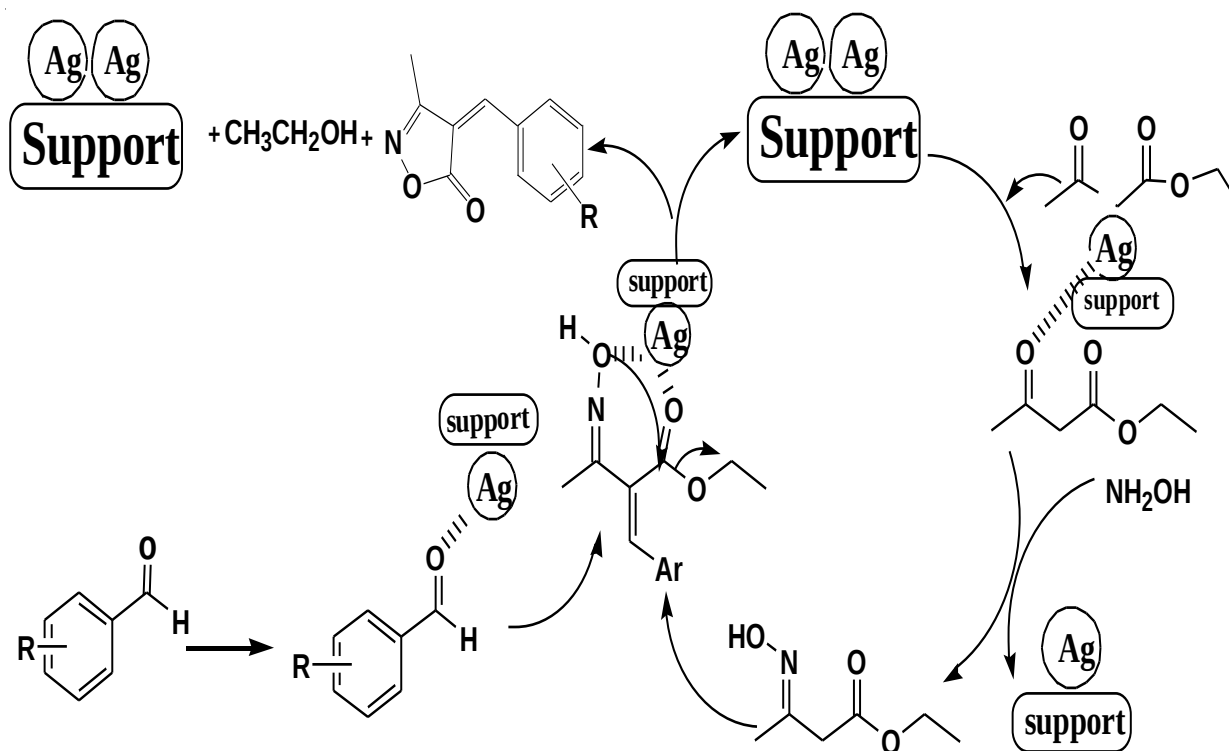


Figure III.7 : Mécanisme suggéré pour la formation de l'isoxazole-5(4H)-one dérivée.

Nous avons caractérisé le produit final par RMN (**Figure III.8** et **III.9**) ; les propriétés du solide sont :

4-(4-(diméthylamino)benzylidène-3-méthylisoxazole-5(4H)-one, solide rouge, point de fusion : 130-131°C

- ^1H RMN (400MHz, CDCl_3): δ 2,23 (s, 3H); 3,15 (s, 6H); 6,70-6,73 (dd, 1,2 Hz, 2H); 7,20 (s, 1H); 8,39-8,41 (d, $J = 8$ Hz, 2H). (**Figure III.8**)
- ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 11,7 ; 40,1 ; 110,9; 111,5; 121,5; 137,7; 149,3; 154,2; 161,7; 170,2. (**Figure III.9**)

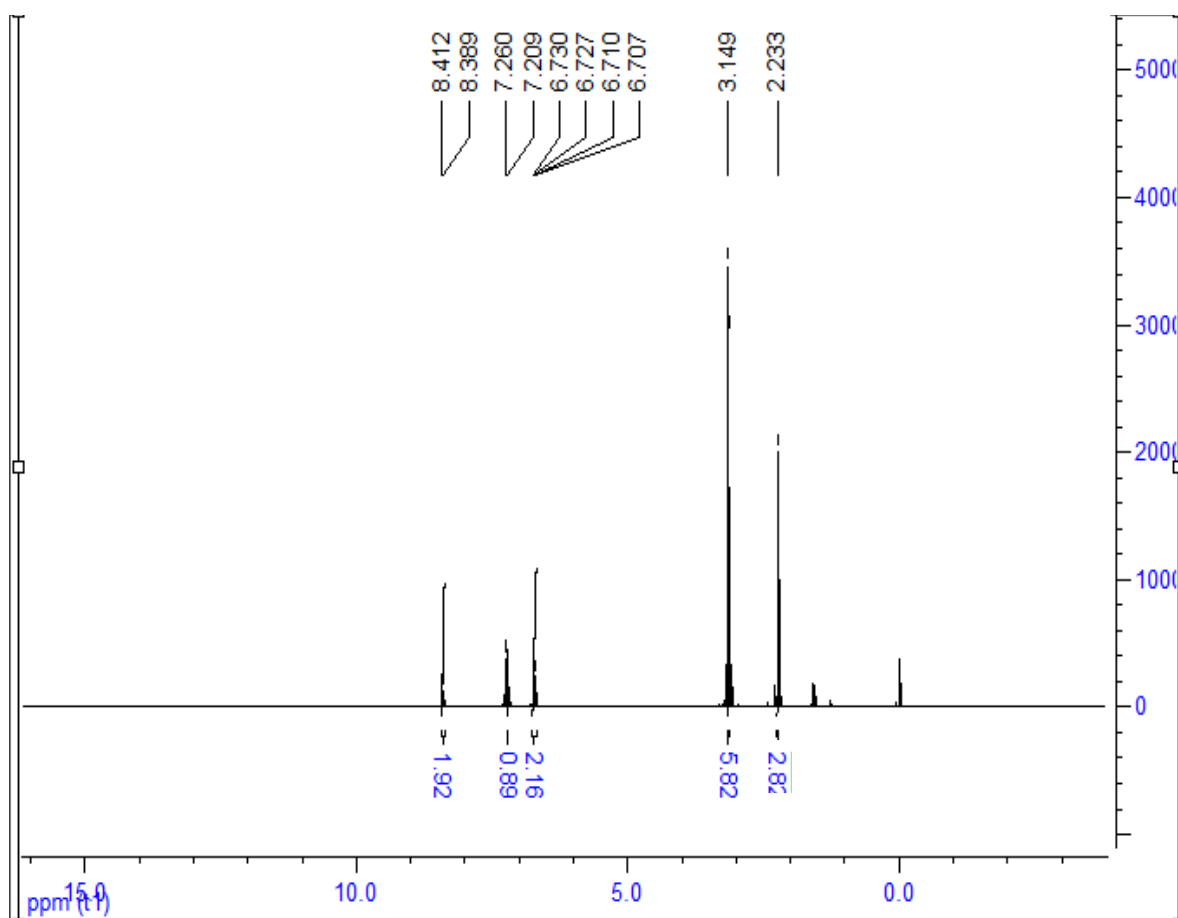


Figure III.8 : Spectre RMN ^1H de 4-(4-(diméthylamino)benzylidène)-3-méthylisoxazole-5(4H)-one

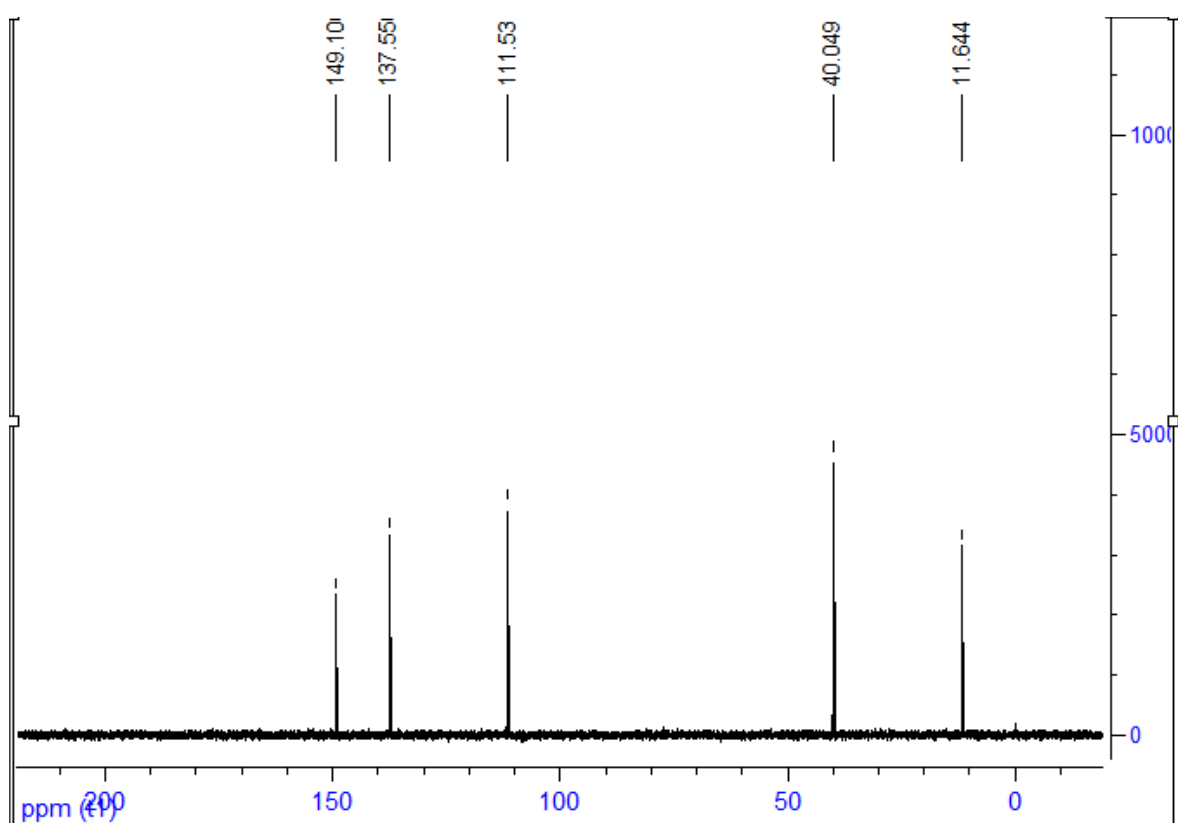


Figure III.9: Spectre RMN ^{13}C de 4-(4-(diméthylamino)benzylidène)-3-méthylisoxazole-5(4H)-one

Conclusion

Generale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude comme nous l'avons défini dans l'introduction était de préparer et d'étudier les propriétés des catalyseurs à base d'argent et les utilisés dans la synthèse d'hétérocycles : synthèse d'isoxazole-5(4H)-one.

Les résultats de la caractérisation montrent que la préparation du scheelite par précipitation est une méthode simple et efficace si l'on juge par la taille des particules qui est à l'échelle nanométrique (12 nm).

De même pour la préparation du pérovskite que nous l'avons préparé par un mélange mécanique ; des tailles de l'ordre de 44 nm ont été obtenues et une surface de l'ordre de **19 m². g⁻¹**

En effet, la préparation des catalyseurs à base d'Argent par DPU qui est considéré comme l'une des meilleures méthodes de préparation de ce type de catalyseurs nous a conduits à des nanoparticules d'argent au tour de 31 nm.

Enfin, nous pouvons dire que nous avons réussi à préparé des scheelites et des perovskites par des méthodes simples et faciles et qui ne demandent pas des produits chers et spécifiques. En revanche, des surfaces très petites ont été obtenues. La préparation des nanoparticules d'Ag supportées par DPU s'avère possible mais nécessite plus d'études des paramètres afin d'aboutir à des tailles plus réduites.

Cependant, la synthèse d'isoxazole-5(4H)-one en employant une cétone comme réactif de départ dans la réaction à trois composants en présence de catalyseur hétérogène ou homogène ne conduit à aucun rendement.

En employant des aldéhydes comme réactifs de départ à la place des cétones nous avons remarqué une grande différence de l'activité et des rendements importants étaient obtenus. Les rendements les plus importants sont obtenus dans le cas des supports oxydes seuls ; où les meilleurs rendements étaient obtenus avec l'oxyde de cérium (84%) et la perovskite (82%).

Lors du dépôt de l'argent, l'activité catalytique a chuté comme il est le cas pour la pérovskite qui passe de 82 à 41%, et la scheelite qui diminue de 60 à 45% pour le catalyseur. Cependant, le meilleur rendement est obtenu dans le cas du catalyseur Ag/CeO₂ qui est de l'ordre de 67%.

Cette diminution remarquable de l'activité après dépôt de l'Ag peut être liée à la taille importante des particules d'Ag qui inhibent l'activité du support.

Références

- [1] H. Kiyani, F. Ghorbani, Boric acid-catalyzed multi-component reaction for efficient synthesis of 4H-isoxazol-5-ones in aqueous medium, *Research on Chemical Intermediates*, 41 (2015) 2653-2664.
- [2] H. Kiyani, F. Ghorbani, Potassium phthalimide as efficient basic organocatalyst for the synthesis of 3,4-disubstituted isoxazol-5(4H)-ones in aqueous medium, *Journal of Saudi Chemical Society*.
- [3] S.K. Laughlin, M.P. Clark, J.F. Djung, A. Golebiowski, T.A. Brugel, M. Sabat, R.G. Bookland, M.J. Laufersweiler, J.C. VanRens, J.A. Townes, The development of new isoxazalone based inhibitors of tumor necrosis factor- α (TNF- α) production, *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 15 (2005) 2399-2403.
- [4] H. Kiyani, H. Darbandi, A. Mosallanezhad, F. Ghorbani, 2-Hydroxy-5-sulfobenzoic acid: an efficient organocatalyst for the three-component synthesis of 1-amidoalkyl-2-naphthols and 3,4-disubstituted isoxazol-5(4H)-ones, *Research on Chemical Intermediates*, 41 (2015) 7561-7579.
- [5] Q. Liu, Y.N. Zhang, One-pot Synthesis of 3-Methyl-4-arylmethylene-isoxazol-5(4H)-ones Catalyzed by Sodium Benzoate in Aqueous Media: A Green Chemistry Strategy, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32 (2011) 3559-3560.
- [6] S. Sarkar, A.D. Jana, S.K. Samanta, G. Mostafa, Facile synthesis of silver nano particles with highly efficient anti-microbial property, *Polyhedron*, 26 (2007) 4419-4426.
- [7] B. Swathy, A review on metallic silver nanoparticles, *IOSR J. Pharm*, 4 (2014) 38-44.
- [8] L. Ma, D. Wang, J. Li, B. Bai, L. Fu, Y. Li, Ag/CeO₂ nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 148 (2014) 36-43.
- [9] Z. Qu, F. Yu, X. Zhang, Y. Wang, J. Gao, Support effects on the structure and catalytic activity of mesoporous Ag/CeO₂ catalysts for CO oxidation, *Chemical engineering journal*, 229 (2013) 522-532.
- [10] J.-H. Park, H.-C. Kang, P.S. Kim, I.-S. Nam, G.K. Yeo, J.K. Kil, M.-S. Cha, DeNO_x performance of Ag/Al₂O₃ catalyst by n-dodecane: Effect of calcination temperature, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011) 275-282.
- [11] X. Guo, R. Wang, X. Wang, J. Hao, Effects of preparation method and precipitator on the propylene epoxidation over Ag/TS-1 in the gas phase, *Catalysis today*, 93 (2004) 211-216.
- [12] L. Zhang, C. Zhang, H. He, The role of silver species on Ag/Al₂O₃ catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen, *Journal of Catalysis*, 261 (2009) 101-109.
- [13] W.J. Parak, D. Gerion, T. Pellegrino, D. Zanchet, C. Micheel, S.C. Williams, R. Boudreau, M.A. Le Gros, C.A. Larabell, A.P. Alivisatos, Biological applications of colloidal nanocrystals, *Nanotechnology*, 14 (2003) R15.

- [14] H. Haberland, Clusters of atoms and molecules: theory, experiment, and clusters of atoms, Springer Science & Business Media 2013.
- [15] Y. Liu, M.K. Shipton, J. Ryan, E.D. Kaufman, S. Franzen, D.L. Feldheim, Synthesis, stability, and cellular internalization of gold nanoparticles containing mixed peptide–poly (ethylene glycol) monolayers, *Analytical chemistry*, 79 (2007) 2221-2229.
- [16] K. Sasaki, Y. Mo, J. Wang, M. Balasubramanian, F. Uribe, J. McBreen, R. Adzic, Pt submonolayers on metal nanoparticles—novel electrocatalysts for H₂ oxidation and O₂ reduction, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 3841-3849.
- [17] B. Yoon, C.M. Wai, Microemulsion-templated synthesis of carbon nanotube-supported Pd and Rh nanoparticles for catalytic applications, *Journal of the American Chemical society*, 127 (2005) 17174-17175.
- [18] S. Kapoor, D.K. Palit, T. Mukherjee, Preparation, characterization and surface modification of Cu metal nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, 355 (2002) 383-387.
- [19] P. Raveendran, J. Fu, S.L. Wallen, Completely “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles, *Journal of the American Chemical society*, 125 (2003) 13940-13941.
- [20] I. Martina, R. Wiesinger, D. Jembrih-Simbürger, M. Schreiner, Micro-Raman characterisation of silver corrosion products: instrumental set up and reference database, *e-Preserv. Sci*, 9 (2012) 1-8.
- [21] A. Taleb, C. Petit, M. Pileni, Optical properties of self-assembled 2D and 3D superlattices of silver nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 2214-2220.
- [22] S. Elzey, V.H. Grassian, Agglomeration, isolation and dissolution of commercially manufactured silver nanoparticles in aqueous environments, *Journal of Nanoparticle Research*, 12 (2010) 1945-1958.
- [23] J.C. Hulteen, D.A. Treichel, M.T. Smith, M.L. Duval, T.R. Jensen, R.P. Van Duyne, Nanosphere lithography: size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 3854-3863.
- [24] H. Raether, Surface plasmons on smooth surfaces, Springer 1988.
- [25] U. Kreibig, M. Vollmer, Optical properties of metal clusters, Springer Science & Business Media 2013.
- [26] R. Ritchie, Plasma losses by fast electrons in thin films, *Physical Review*, 106 (1957) 874.
- [27] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, *Journal of Physical Chemistry B-Condensed Phase*, 107 (2003) 668-677.
- [28] C. Noguez, Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 3806-3819.
- [29] G. Martinez-Castanon, N. Nino-Martinez, F. Martinez-Gutierrez, J. Martinez-Mendoza, F. Ruiz, Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes, *Journal of Nanoparticle Research*, 10 (2008) 1343-1348.

- [30] R. Van Santen, H. Kuipers, The mechanism of ethylene epoxidation, *Advances in Catalysis*, 35 (1987) 265-321.
- [31] T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Funai, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Oxidant-Free Alcohol Dehydrogenation Using a Reusable Hydrotalcite-Supported Silver Nanoparticle Catalyst, *Angewandte Chemie*, 120 (2008) 144-147.
- [32] T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Mori, S. Arita, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Supported silver nanoparticle catalyst for selective hydration of nitriles to amides in water, *Chemical Communications*, (2009) 3258-3260.
- [33] R. Xu, D. Wang, J. Zhang, Y. Li, Shape-dependent catalytic activity of silver nanoparticles for the oxidation of styrene, *Chemistry—An Asian Journal*, 1 (2006) 888-893.
- [34] A. Gangula, R. Podila, L. Karanam, C. Janardhana, A.M. Rao, Catalytic reduction of 4-nitrophenol using biogenic gold and silver nanoparticles derived from *Breynia rhamnoides*, *Langmuir*, 27 (2011) 15268-15274.
- [35] N. Pradhan, A. Pal, T. Pal, Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 196 (2002) 247-257.
- [36] W.-L. Dai, Y. Cao, L.-P. Ren, X.-L. Yang, J.-H. Xu, H.-X. Li, H.-Y. He, K.-N. Fan, Ag–SiO₂–Al₂O₃ composite as highly active catalyst for the formation of formaldehyde from the partial oxidation of methanol, *Journal of Catalysis*, 228 (2004) 80-91.
- [37] C. Shi, M. Cheng, Z. Qu, X. Bao, On the correlation between microstructural changes of Ag-H-ZSM-5 catalysts and their catalytic performances in the selective catalytic reduction of NO_x by methane, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 235 (2005) 35-43.
- [38] J.H. Lee, S.J. Schmieg, S.H. Oh, Improved NO_x reduction over the staged Ag/Al₂O₃ catalyst system, *Applied Catalysis A: General*, 342 (2008) 78-86.
- [39] A.J. Nagy, G. Mestl, R. Schlögl, The role of subsurface oxygen in the silver-catalyzed, oxidative coupling of methane, *Journal of Catalysis*, 188 (1999) 58-68.
- [40] R. Yamamoto, Y.-s. Sawayama, H. Shibahara, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, S. Tsuruya, Promoted partial oxidation activity of supported Ag catalysts in the gas-phase catalytic oxidation of benzyl alcohol, *Journal of Catalysis*, 234 (2005) 308-317.
- [41] V. Purcar, D. Donescu, C. Petcu, R. Luque, D.J. Macquarrie, Efficient preparation of silver nanoparticles supported on hybrid films and their activity in the oxidation of styrene under microwave irradiation, *Applied Catalysis A: General*, 363 (2009) 122-128.
- [42] M.-A. Diot, Etude du vieillissement et de l'altération de nanocomposites de la vie courante, 2012.
- [43] Y. Kang, M. Sun, A. Li, Studies of the catalytic oxidation of CO over Ag/CeO₂ catalyst, *Catalysis letters*, 142 (2012) 1498-1504.
- [44] T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders, (2010).

- [45] V. Piriyawong, V. Thongpool, P. Asanithi, P. Limsuwan, Preparation and characterization of alumina nanoparticles in deionized water using laser ablation technique, *Journal of Nanomaterials*, 2012 (2012) 2.
- [46] J. Godefroy, C. Gageant, D. François, M. Portat, Thin-film temperature sensors deposited by radio frequency cathodic sputtering, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 5 (1987) 2917-2923.
- [47] X. She, M. Flytzani-Stephanopoulos, The role of Ag O Al species in silver–alumina catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with methane, *Journal of Catalysis*, 237 (2006) 79-93.
- [48] D.M. Minahan, G.B. Hoflund, W.S. Epling, D.W. Schoenfeld, Study of Cs-Promoted, α -Alumina-Supported Silver, Ethylene Epoxidation Catalysts: III. Characterization of Cs-Promoted and Nonpromoted Catalysts, *Journal of Catalysis*, 168 (1997) 393-399.
- [49] W. Yao, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, Y. Wang, Z. Zhang, Promotional effect of Y₂O₃ on the performance of Ag/ α -Al₂O₃ catalyst for epoxidation of propylene with molecular oxygen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 276 (2007) 162-167.
- [50] Y. Ding, G. Zhang, H. Wu, B. Hai, L. Wang, Y. Qian, Nanoscale magnesium hydroxide and magnesium oxide powders: control over size, shape, and structure via hydrothermal synthesis, *Chemistry of materials*, 13 (2001) 435-440.
- [51] C. Pak, A.T. Bell, T.D. Tilley, Oxidative dehydrogenation of propane over vanadia–magnesia catalysts prepared by thermolysis of OV (OtBu)₃ in the presence of nanocrystalline MgO, *Journal of Catalysis*, 206 (2002) 49-59.
- [52] K.J. Klabunde, J. Stark, O. Koper, C. Mohs, D.G. Park, S. Decker, Y. Jiang, I. Lagadic, D. Zhang, Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 12142-12153.
- [53] S.L. Daisy, A.C.C. Mary, K. Devi, S. Santhana, Magnesium oxide nanoparticles-Synthesis and Charecterisation, *Int. J. Nano. Corr. Sci. Engg*, 2 (2015) 64-69.
- [54] X. Liu, M. Conte, Q. He, D. Knight, D. Murphy, S. Taylor, K. Whiston, C. Kiely, G.J. Hutchings, Catalytic partial oxidation of cyclohexane by bimetallic Ag/Pd nanoparticles on magnesium oxide, *Chemistry-A European Journal*, (2017).
- [55] D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F. Manjón, A. Segura, C. Ferrer-Roca, R. Kumar, O. Tschauner, P. Rodríguez-Hernández, J. López-Solano, S. Radescu, High-pressure structural study of the scheelite tungstates CaWO₄ and SrWO₄, *Physical review B*, 72 (2005) 174106.
- [56] B. Aronsson, Some Notes about the History of Tungsten and Scheelite, booklet printed by AB Sandvik Coromant, R & D Materials and Processing Library, Stockholm, (1978).
- [57] Z. Lou, M. Cocivera, Cathodoluminescence of CaWO₄ and SrWO₄ thin films prepared by spray pyrolysis, *Materials research bulletin*, 37 (2002) 1573-1582.
- [58] X. Wang, H. Xu, H. Wang, H. Yan, Morphology-controlled BaWO₄ powders via a template-free precipitation technique, *Journal of crystal growth*, 284 (2005) 254-261.

- [59] K. Lennstrom, S.J. Limmer, G. Cao, Synthesis of cadmium tungstate films via sol-gel processing, *Thin Solid Films*, 434 (2003) 55-61.
- [60] L. Zhang, C. Lu, Y. Wang, Y. Cheng, Hydrothermal synthesis and characterization of MnWO₄ nanoplates and their ionic conductivity, *Materials chemistry and physics*, 103 (2007) 433-436.
- [61] J.T. Klopogge, M.L. Weier, L.V. Duong, R.L. Frost, Microwave-assisted synthesis and characterisation of divalent metal tungstate nanocrystalline minerals: ferberite, hübnerite, sanmartinite, scheelite and stolzite, *Materials chemistry and physics*, 88 (2004) 438-443.
- [62] P. Parhi, T. Karthik, V. Manivannan, Synthesis and characterization of metal tungstates by novel solid-state metathetic approach, *Journal of Alloys and Compounds*, 465 (2008) 380-386.
- [63] J.J.J. Joy, N.V. Jaya, Structural, magnetic and optical behavior of pristine and Yb doped CoWO₄ nanostructure, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24 (2013) 1788-1795.
- [64] F. Lei, B. Yan, H.H. Chen, J.T. Zhao, Molten salt synthesis, characterization, and luminescence properties of Gd₂MO₆: Eu³⁺ (M= W, Mo) phosphors, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (2009) 1262-1267.
- [65] T. Ohta, F. Izumi, K. Oikawa, T. Kamiyama, Rietveld analysis of intensity data taken on the TOF neutron powder diffractometer VEGA, *Physica B: Condensed Matter*, 234 (1997) 1093-1095.
- [66] Q. Zhang, W.-T. Yao, X. Chen, L. Zhu, Y. Fu, G. Zhang, L. Sheng, S.-H. Yu, Nearly monodisperse tungstate MWO₄ microspheres (M= Pb, Ca): surfactant-assisted solution synthesis and optical properties, *Crystal growth & design*, 7 (2007) 1423-1431.
- [67] S.A. Redfern, Hard-mode infrared study of the ferroelastic phase transition in CuWO₄-ZnWO₄ mixed crystals, *Physical Review B*, 48 (1993) 5761.
- [68] H. Shi, X. Huang, H. Tian, J. Lv, Z. Li, J. Ye, Z. Zou, Correlation of crystal structures, electronic structures and photocatalytic properties in W-based oxides, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42 (2009) 125402.
- [69] J. Hanuza, M. Maczka, K. Hermanowicz, P. Dereń, W. Stręk, L. Folcik, H. Drulis, Spectroscopic properties and magnetic phase transitions in Scheelite MCr (MoO₄)₂ and Wolframite MCr (WO₄)₂ crystals, where MI= Li, Na, K, and Cs, *Journal of Solid State Chemistry*, 148 (1999) 468-478.
- [70] J. Hanuza, M. Maczka, J. Van Der Maas, Vibrational properties of double tungstates of the MIMIII (WO₄)₂ family (MI= Li, Na, K; MIII= Bi, Cr), *Journal of Solid State Chemistry*, 117 (1995) 177-188.
- [71] M. Mancheva, R. Iordanova, Y. Dimitriev, Mechanochemical synthesis of nanocrystalline ZnWO₄ at room temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 15-20.
- [72] X.A. López, A.F. Fuentes, M.M. Zaragoza, J.A.D. Guillén, J.S. Gutiérrez, A.L. Ortiz, V. Collins-Martínez, Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of MWO₄

- (M= Ni, Co, Cu and Mn) tungstates, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 23312-23317.
- [73] H. Chen, W. Leng, Y. Xu, Enhanced visible-light photoactivity of CuWO₄ through a surface-deposited CuO, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 9982-9989.
- [74] K. Li, C. Dong, Y. Zhang, H. Wei, F. Zhao, Q. Wang, Ag–AgBr/CaWO₄ composite microsphere as an efficient photocatalyst for degradation of Acid Red 18 under visible light irradiation: Affecting factors, kinetics and mechanism, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 394 (2014) 105-113.
- [75] M.L. Patil, S.R. Maujan, H.B. Borate, B.S. Uphadeb, Oxidation of benzylic alcohols and sulfides over LaCoO₃ and TBHP, *Arkivoc*, 1 (2007) 70-75.
- [76] Y. Li, X. Gao, G. Li, G. Pan, T. Yan, H. Zhu, Titanate nanofiber reactivity: fabrication of MTiO₃ (M= Ca, Sr, and Ba) perovskite oxides, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 4386-4394.
- [77] R. Chen, F. Song, D. Chen, Y. Peng, Improvement of the luminescence properties of CaTiO₃: Pr obtained by modified solid-state reaction, *Powder Technology*, 194 (2009) 252-255.
- [78] H. Gopalakrishnamurthy, M.S. Rao, T.N. Kutty, Thermal decomposition of titanyl oxalates IV. Strontium and calcium titanyl oxalates, *Thermochimica Acta*, 13 (1975) 183-191.
- [79] S. Holliday, A. Stanishevsky, Crystallization of CaTiO₃ by sol–gel synthesis and rapid thermal processing, *Surface and Coatings Technology*, 188 (2004) 741-744.
- [80] B. Levasseur, S. Kaliaguine, Methanol oxidation on LaBO₃ (B= Co, Mn, Fe) perovskite-type catalysts prepared by reactive grinding, *Applied Catalysis A: General*, 343 (2008) 29-38.
- [81] K. Takehira, T. Shishido, M. Kondo, Partial oxidation of CH₄ over Ni/SrTiO₃ catalysts prepared by a solid-phase crystallization method, *Journal of Catalysis*, 207 (2002) 307-316.
- [82] R. Dua, S. Shrivastava, S. Sonwane, S. Srivastava, Pharmacological significance of synthetic heterocycles scaffold: a review, *Advances in Biological Research*, 5 (2011) 120-144.
- [83] J.J. Donleavy, E.E. Gilbert, A Synthesis of Arylidene Isoxazolones¹, *Journal of the American Chemical society*, 59 (1937) 1072-1076.
- [84] N. Khromov, A. PORAIKOSHITS, * ISSLEDOVANIYA V OBLASTI TAUTOMERNYKH SOEDINENII. 6. REAKTSII KONDENSATSII IZOKSAZOLONOVYKH PROIZVODNYKH S ALDEGIDAMI I KETONAMI, *ZHURNAL OBSHCHEI KHIMII*, 17 (1947) 1816-1827.
- [85] A. Boulton, A.R. Katritzky, The tautomerism of heteroaromatic compounds with five-membered rings—I: 5-hydroxyisoxazoles-isoxazol-5-ones, *Tetrahedron*, 12 (1961) 41-50.
- [86] M. Gutiérrez, M.F. Matus, T. Poblete, J. Amigo, G. Vallejos, L. Astudillo, Isoxazoles: synthesis, evaluation and bioinformatic design as acetylcholinesterase inhibitors, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 65 (2013) 1796-1804.

- [87] C.u.M. Nunes, I. Reva, T.M. Pinho e Melo, R. Fausto, UV-Laser photochemistry of isoxazole isolated in a low-temperature matrix, *The Journal of organic chemistry*, 77 (2012) 8723-8732.
- [88] M.G. Dekamin, S.Z. Peyman, Phthalimide-N-oxyl salts: efficient organocatalysts for facile synthesis of (Z)-3-methyl-4-(arylmethylene)-isoxazole-5(4H)-one derivatives in water, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 147 (2016) 445-450.
- [89] A.P. Chavan, A.B. Pinjari, P.C. Mhaske, An Efficient Synthesis of 4-Arylmethylidene-3-substituted-Isoxazol-5(4H)-ones in Aqueous Medium, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 52 (2015) 1911-1915.
- [90] Q. Liu, R.T. Wu, Facile synthesis of 3-methyl-4-arylmethylene-isoxazol-5(4H)-ones catalysed by sodium silicate in an aqueous medium, *Journal of Chemical Research*, (2011) 598-599.
- [91] H. Kiyani, F. Ghorbani, Synthesis of arylmethylidene-isoxazol-5 (4H)-ones via three-component reaction in water catalyzed by sodium tetraborate.
- [92] H. Kiyani, F. Ghorbani, Synthesis of arylmethylidene-isoxazole-5 (4 H)-ones in water catalyzed by sodium citrate, *Heterocycl. Lett*, 3 (2013) 145-153.
- [93] V. Anandakumar, M.A. Khadar, Microhardness studies of nanocrystalline calcium tungstate, *Crystal Research and Technology*, 43 (2008) 193-199.
- [94] V. Berbenni, A. Marini, Mechanical activation of calcium titanate formation from $\text{CaCO}_3\text{--TiO}_2$ mixtures, *Journal of materials science*, 39 (2004) 5279-5282.
- [95] G. Fagerlund, Determination of specific surface by the BET method, *Materials and structures*, 6 (1973) 239-245.
- [96] G. HORVÁTH, K. Kawazoe, Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16 (1983) 470-475.
- [97] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemical society*, 73 (1951) 373-380.
- [98] T. Thongtem, S. Kungwankunakorn, B. Kuntalue, A. Phuruangrat, S. Thongtem, Luminescence and absorbance of highly crystalline CaMoO_4 , SrMoO_4 , CaWO_4 and SrWO_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 506 (2010) 475-481.
- [99] S.-J. Chen, J. Li, X.-T. Chen, J.-M. Hong, Z. Xue, X.-Z. You, Solvothermal synthesis and characterization of crystalline CaWO_4 nanoparticles, *Journal of crystal growth*, 253 (2003) 361-365.
- [100] K.-H. Park, H.-G. Kim, Improvement of the formation and the thermal properties of CaTiO_3 fabricated from a CaO-TiO_2 mixture by using the mechanochemical method, *Journal of the Korean Physical Society*, 56 (2010) 648-652.
- [101] D. Everett, IUPAC Manual of Symbols and Terminology: Appendix 2, Part 1: Colloid and Surface Chemistry, *Pure and Applied Chemistry*, 31 (1972) 577-638.

- [102] J. Lynch, Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation, Editions Technip2001.
- [103] U. Rambabu, N. Munirathnam, T. Prakash, Synthesis and characterization of Ag doped CaWO₄ powder phosphors for optical blue emission, Journal of optoelectronics and advanced materials, 11 (2009) 1839-1842.
- [104] W. Dong, G. Zhao, Q. Bao, X. Gu, Solvothermal Preparation of CaTiO₃ Prism and CaTi₂O₄ (OH)₂ Nanosheet by a Facile Surfactant-Free Method, Materials Science, 21 (2015) 583-585.
- [105] J. Yarwood, R. Douthwaite, S. Duckett, Spectroscopic properties of inorganic and organometallic compounds, Royal Society of Chemistry2009.
- [106] A.B. Rikani, D. Setamdideh, One-pot and Three-Component Synthesis of Isoxazol-5 (4H)-one Derivatives in the presence of Citric Acid, Oriental Journal of Chemistry, 32 (2016) 1433-1437.