

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIÈRE
FILIÈRE : CHIMIE

MÉMOIRE DE MASTER

SPÉCIALITÉ : CHIMIE PHARMACEUTIQUE

THÈME

Synthèse en une étape d'imidazoles trisubstitués en présence de catalyseurs hétérogènes

Présenté par : **Chayeb
Amsif**

**Razika
Melissa**

Soutenu publiquement le : 14/07/2022.

Devant le Jury composé de :

Pr DERRIDJ Fazia

Dr MOUHEB Lynda

Dr IDRIS Imane

Dr AMITOUCHE Dahbia

Pr

MCB

MCB

MCB

UMMTO

UMMTO

UMMTO

UMMTO

Présidente

Encadrant

Co-encadrant

Examinatrice

Remerciements

Avant de débiter ce modeste travail, il nous est particulièrement agréable d'exprimer notre gratitude et nos remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Au début, nos remerciements vont en particulier à **Dieu, le tout puissant**, qui nous a donné la force et le courage pour poursuivre nos études.

A notre encadrant, **Mme MOUHEB Lynda**, Maître de conférences B à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.

Nous tenons à lui exprimer notre profonde reconnaissance d'avoir accepté de diriger ce mémoire de Master, et pour l'efficacité et la bienveillance avec lesquelles elle nous a constamment guidé et encouragé au cours de la période de stage que nous avons passé au sein du laboratoire pédagogique de chimie organique du département de chimie de l'UMMTO.

Elle a toujours su nous orienter et nous proposer les choix scientifiques les plus adaptés à la résolution des problèmes que nous avons rencontrés. Veuillez trouver ici le témoignage de notre plus profond respect et notre plus vive reconnaissance.

Et notre co-encadrant, **Mme IDRIS Imane**, Maître de Conférences B à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour son suivi qui a été très bénéfique pour la réalisation de ce travail, avec beaucoup de compétences, d'enthousiasme et de disponibilité.

A **Mme DERRIDJ Fazia**, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, qui nous fait le grand honneur de présider ce jury de soutenance. A **Mme AMITOUCHE Dahbia**, Maître de conférences B à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, qui nous font l'honneur de juger ce travail.

Notamment **Melle Anissa BOUMATI** doctorante de notre université et stagiaire au laboratoire de physique et chimie des matériaux pour son aide précieuse et ses nombreux conseils, ainsi que tout le personnel responsable du Laboratoire de Chimie appliquée et génie chimique, pour leur aide et leur patience.

Nos vifs remerciements et notre profonde reconnaissance vont à tous les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicace

À la mémoire de mes très chères grand mères « Fadhma » « Dahbia » et mon grand père « Mohammed » (que dieu puisse vous garder dans son vaste paradis).

Je dédie ce modeste travail

À ceux qui ont consacré leur vie pour mon éducation, et ma réussite, mes très chers parents, mon père « Mohammed » et ma mère « Aldjia », mon roi et ma reine, les deux meilleurs mots que j'ai prononcé, vous êtes la source de l'amour, la tendresse, le courage et l'espoir ; pour vous je porte tout mon amour dans que dieu me vous gardes

À ma très chère sœur, mon bras droit : Lina

À mes très chers frères ceux qui me donnent de la force à chaque moment difficile, mes deux épaules : Abdessalam et Rayane

Je dédie ce travaille aussi à mes tantes « Fatima », « Zahia » et « Fatiha et sa famille » qui m'ont épaulé à chaque pat, de mon enfance à ma jeunesse et qui ont été là à chaque moment d'insouciance.

À tout mes oncles, leurs femmes et leurs enfants : « Amar et sa femme Shania », « Akli et sa femme Nadia » qui ont été toujours là pour me soutenir à chaque moment de faiblesse à les quelles je souhaite tout le bonheur.

Sans oublié mon grand père « Mohammed » qui était toujours notre deuxième père, qui nous réunis à tout moment dans sa maison chaleureuse, que dieu le protège pour nous.

Et enfin, à ma meilleur amie « Djazia » qui est toujours à mes côtés même si la distance qui nous sépare, tous mes amis et tous ceux que j'ai connus ou côtoyés durant mon cursus, particulièrement à ma chère binôme Razika avec qui j'ai partagé les durs moments mais également les plus inoubliables.

Melissa.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

À mon cher père « Essaid » et ma chère mère « Baya » qui m'ont forgé et m'ont poussé à suivre mes choix. Je leur serai toujours reconnaissante de m'avoir transmis des valeurs de courage, de persévérance et de rigueur et d'avoir été d'un soutien irréprochable. Je remercie aussi mes chers frères « Lounes, sa femme Kahina et leurs enfants », « Redouane, sa femme et leur petit enfant », « Mohammed, sa femme Sabrina et leur enfant » qui m'ont toujours entouré ce qui m'a permis d'acquérir plus de force.

À mon cher frère « Rafik », son soutien, ses conseils, son encouragement m'ont permis de réussir mes études. Il était toujours à mes côtés à me soutenir à chaque moment de faiblesse.

Sans oublier mon cher petit frère « Yazid », qui me donne de la force et me rend le confiance en soi et me pousse à avancé vers l'avant.

À mes chères amies et sœurs « Sihem » et « Sonia », avec leurs bon humeur, leurs soutien et leurs aide pour traversé chaque difficulté, chaque moment dur, que Dieu vous garde pour moi et protège notre amitié. Notamment, à ma chère binôme « Melissa », avec qui j'ai surmonté les adversités les plus difficiles en nous unissant et entraïdant.

Razika.

Table des matières

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Liste des abréviations.

Introduction 1

CHAPITRE I : Rappels bibliographiques

I.1 Généralités sur les polyoxométallates

I.1. Définition.....	3
I.1.1. Historique.....	3
I.1.2. Formation.....	3
I.1.3. Différentes structures des POMs	4
I.1.3.1. Structure primaire classique.....	5
I.1.3.2. La structure KEGGIN (M/X=12/1).....	5
I.1.3.3. Structure secondaire.....	6
I.1.4. Principales propriétés des polyoxométallates	6
I.1.4.1. Propriétés d'oxydoréduction.....	6
I.1.4.2. Propriétés acido-basiques.....	7
I.1.5. Quelques applications des POMs.....	7
I.1.6. Stabilité.....	8
I.1.6.1. Stabilité en solution.....	8
I.1.6.2. Stabilité thermique.....	8

II.1 L'imidazole

II.1 Définition et structure.....	8
II.1.1. Propriétés physico-chimiques	9
II.1.2. Réactivité de l'imidazole	10
II.1.2.1. Réactions acido-basiques	10
II.1.2.2. Réactions électrophiles sur l'atome d'azote	10
II.1.2.3. Réactions électrophiles sur les carbones du cycle	11
II.1.2.4. La réaction d'acylation.....	11
II.1.2.5. L'halogénéation	11
II.1.2.6. Réactions avec les aldéhydes et cétones	12
II.1.2.7. La nitration et la sulfonation	12
II.1.2.8. Réactions avec les réactifs nucléophiles	13
II.1.2.9. Le noyau imidazole et la catalyse	13
II.1.3. Intérêt biologique des dérivés de l'imidazole.....	13
II.1.3.1. Imidazole en tant qu'agents anticancéreux	13
II.1.3.2. Imidazole en tant qu'agents anti fongiques	14

II.1.3.3.	Imidazole en tant qu'agents antibactériens	15
II.1.3.4.	Imidazole en tant qu'agents anti hypertensif	15
II.1.3.5.	Imidazole en tant qu'agents anti-inflammatoire.....	16
II.1.3.6.	Imidazole en tant qu'agents antiviraux	17
II.1.3.7.	Imidazoles en tant qu'agents antioxydants	18
II.1.4.	Les méthodes de synthèse l'imidazole	18
II.1.5.	Différentes méthodes de synthèse de 2,4,5-triphenylimidazole	19

Références bibliographiques.

CHAPITRE II : Partie expérimentale

Partie I : Protocole expérimentale de la réaction de synthèse des imidazoles

2,4,5-trisubstitués

I.1.	Description du test catalytique	20
I.2.	Synthèse du produit de départ (benzile)	21

Partie II : Techniques de caractérisation

II.1.	Diffraction des rayons X (DRX)	23
II.2.	Surface spécifique BET	23
II.3.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	23
II.4.	Chromatographie sur couche mince	24
II.5.	Point de fusion.....	24

Références bibliographiques.

CHAPITRE III : Préparation et caractérisation des polyoxometallates à base d'argent

I.	Synthèse des polyoxometallates	25
I.1.	Synthèse de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$	25
I.2.	Synthèse du sel d'argent et des sels d'argent substitués de formule $AgMPMo_{12}O_{40}$	26
I.2.1.	Synthèse du sel d'argent $Ag_3PMo_{12}O_{40}$	26
I.2.2.	Synthèse du sel d'argent substitué de formule $AgMPMo_{12}O_{40}$ (M : Co).....	26
I.2.3.	Synthèse des sels acides de formule $Ag_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ (x=1 et 2)	26
II.	Caractérisation physico-chimique des hétéropolysels.....	27

II.1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier IR-TF.....	27
II.2. Surface spécifique BET.....	28
II.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	29

Références bibliographiques.

Chapitre IV : étude des propriétés catalytiques des polyoxometallates préparés dans la synthèse des imidazoles 2,4,5-trisubstitués.

I. Optimisation des paramètres de la réaction.....	32
I.1. Tests préliminaires.....	32
I.1.1. Effet du temps de réaction.....	32
I.1.2. Effet de la nature du solvant.....	33
I.1.3. Effet de la masse du catalyseur.....	33
II. Performances catalytiques des matériaux préparés.....	34
II.1. Effet de la nature du catalyseur.....	34
II.2. Effet de la nature de l'aldéhyde.....	35
II.2.1. Synthèse à partir du benzile.....	35
II.2.2. Synthèse à partir l'Isatine.....	38
II.3. Recyclage et réutilisation du catalyseur.....	40
II.4. Proposition de mécanisme pour la synthèse d'imidazoles 2,4,5-trisubstitués.....	41
Conclusion.....	42

Références bibliographiques.

Résumé

Liste des figures

Figure 1. Formation des POMs.....	4
Figure 2. Structure de type Keggin (A) Représentation éctaltée ; (B) Représentation polyédrique. Les éléments métalliques MM sont représentés en gris, l'hétéroatome X en rose et les atomes d'oxygène en rouge.....	5
Figure 3. Structure secondaire de polyoxométallate.....	6
Figure 4. Structure chimique du motif imidazole.....	9
Figure 5. Les formes limites de l'imidazole.....	9
Figure 6. Tautomérie de l'imidazole éthylé et méthylé en 4 et 5.....	9
Figure 7. Déplacements chimiques de l'imidazole obtenus par RMN (¹ H et ¹³ C)	10
Figure 8. L'imidazole forme des sels avec les acides.....	10
Figure 9. Alkylation des imidazoles.....	10
Figure 10. Benzoylation de l'imidazole.....	11
Figure 11. Chloration et iodation de l'imidazole.....	11
Figure 12. Bromation de l'imidazole.....	11
Figure 13. Réaction de l'imidazole avec le formaldéhyde.....	12
Figure 14. Réaction de l'imidazole substitué avec le formaldéhyde.....	12
Figure 15. Nitration de l'imidazole.....	12
Figure 16. Sulfonation de l'imidazole.....	13
Figure 17. Hydroxylation directe des imidazoles.....	13
Figure 18. Les dérivés de l'imidazole anticancéreux.....	14
Figure 19. Les structures de quelques composés antifongiques imidazolés.....	14
Figure 20. Les structures de quelques agents antibactériens imidazolés.....	15
Figure 21. Médicaments anti-hypertensifs à base imidazole.....	16
Figure 22. Dérivés d'imidazole (inhibiteur de la COX-2)	17
Figure 23. Triarylimidazole.....	17
Figure 24. Réaction de Debus-Radziszewski.....	18
Figure 25. Synthèse du 2,4,5-triphenylimidazole.....	20
Figure 26. Synthèse du benzile par oxydation de la benzoïne.....	21
Figure 27. Spectre IR du benzile préparé.....	21
Figure 28. Spectre FT-IR de l'acide 12-phosphomolybdique.....	22

Liste des figures

Figure 29. Spectres FT-IR de (A) : des sels acides à base de césium de formule $CsA_{0,5}H_yPMo_{12}O_{40}$ (A : Co, Sn, Mn avec $y=1$ et Sb avec $y = 0,5$) et (B) : des sels acides à base d'argent de formule $Ag_xH_{x-1}PMo_{12}O_{40}$ ($x= 1$ et 2) et $AgCoPMo_{12}O_{40}$	27
Figure 30. Diffractogramme des RX de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$	27
Figure 31. Diffractogrammes RX des sels acides de formule $Ag_xH_{x-1}PMo_{12}O_{40}$ ($x= 1,2$) et $AgCoPMo_{12}O_{40}$	29
Figure 32. Diffractogrammes des RX des sels acides de formule $CsA_{0,5}H_yPMo_{12}O_{40}$ (A : Co, Sn, Mn avec $y=1$ et Sb avec $y = 0,5$)	30
Figure 33. Rendements obtenus en fonction du temps.....	31
Figure 34. Rendements obtenus en fonction de la quantité du catalyseur.....	33
Figure 35. Synthèse des imidazoles 2,4,5-trisubstitués en variant les aldéhydes (4a-g).....	35
Figure 36. Rendements en fonction de la variation des aldéhydes.....	37
Figure 37. Synthèse des imidazoles 2,4,5-trisubstitués en variant les aldéhydes (4h-j).....	38
Figure 38. L'évaluation des rendements par variations des aldéhydes en utilisant l'Isatine...38	
Figure 39. L'évaluation des rendements en fonction des réactions faites pour le recyclage des catalyseurs.....	40
Figure 40. Mécanisme proposé pour la synthèse d'imidazoles 2,4,5-trisubstitués.....	41

Liste des tableaux

Tableau 1. Les différentes structures de polyoxométallates.....	4
Tableau 2. Les différents types d'atomes d'oxygène de la structure de Keggin.....	5
Tableau 3. Synthèse des imidazoles 2,4,5-trisubstitués substrat.....	19
Tableau 4. Caractéristiques physico-chimiques du benzile préparé.....	22
Tableau 5. Fréquences des bandes des vibrations IR des polyoxometallates préparés.....	28
Tableau 6. Surfaces BET des catalyseurs préparés.....	28
Tableau 7. Effet de la nature du solvant sur le rendement en produit de la réaction.....	33
Tableau 8. Effet de la masse du catalyseur sur les rendements.....	33
Tableau 9. Effet de la nature du catalyseur sur le rendement en 2,4,5-triphenylimidazole.....	34
Tableau 10. La variation des aldéhydes avec le meilleur catalyseur.....	36
Tableau 11. Propriétés physico-chimiques des imidazoles 2,4,5-trisubstitués obtenus(4a-g)...	37
Tableau 12. Variation des aldéhydes en utilisant Isatine.....	39
Tableau 13. Les rendements obtenus durant le recyclage de catalyseur.....	39
Tableau 14. Les rendements obtenus durant le recyclage de catalyseur.....	40

Liste des abréviations

ADN : Acide désoxyribonucléique

Al₂O₃ : Oxyde d'aluminium

AgNO₃ : Nitrates d'argent

BET : Brunauer, Emmett Et Teller

Br₂ : Dibrome

CHCl₃ : Chloroforme

Cu₂(OAc)₄ : Acétate de cuivre (II)

CCM : Chromatographie sur couche mince

DABCO : 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane

BTPPC : Chlorure De Benzyl Triphényl Phosphonium

DRX : Diffraction des rayons X

EtOH : Ethanol

[EMIM]OAc : 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate

Fe₃O₄ : Tétr oxyde de trifer

FT-IR : Infrarouge À Transformée De Fourier

HCHO : Formaldéhyde

H₂SO₄ : Acide Sulfurique

HPA : Hétéropolyanions

IPAs : Isopolyoxométallates ou isopolyanions

I₂ : diiode

InCl₃ : Chlorure d'indium

MgAl₂O₄ : Aluminate de magnésium

NaClO : L'hypochlorite de sodium

NCS : N-chlorosuccinimide

NaOH : Hydroxyde de sodium

Na₂SO₃ : Sodium sulfite

NO₃H : Acide nitrique

SAR : Relation structure-activité

NH₃ : Ammoniac

NO₂ : Dioxyde d'azote

NaH₂PO₄ : Phosphate de sodium

NH₄OAc : Nitrate d'ammonium

NiCl₂ : Chlorure de nickel

PhCOCl : Chlorure de benzoyle

POMs : Polyoxometallates

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

Yb(OPf)₃ : Perfluorooctanesulfonate d'Ytterbium

ZrO₂ : Oxyde de zirconium

ZnO : Oxyde de zinc

ZrCl₄ : Tétrachlorure de zirconium



Introduction

Introduction

Les imidazoles sont une classe de composés hétérocycles qui contiennent de l'azote et font actuellement l'objet d'une attention particulière en raison de leur large éventail d'applications. L'étude des unités imidazoles est très importante en raison de leur puissante activité biologique, synthétique et domaine médical (vitamines, hormones, antibiotiques, etc.).[1]

La mise au point de nouvelles procédures, l'utilisation de milieux réactionnels inédits et de nouveaux catalyseurs a permis une évolution rapide de la recherche et un développement significatif de la chimie des hétérocycles aussi bien dans le domaine médical et pharmaceutique que dans le domaine technologique. [2]

Ces dernières années, un intérêt considérable a été consacré à la recherche de nouvelles méthodes de synthèse des imidazoles fortement substitués, qui sont plus couramment effectuées par les voies multi étapes ou par l'intermédiaire du 1H-imidazoles tri-substitués dans lequel l'azote est alkylé à la dernière étape. [3] Une méthode très efficace pour obtenir ces hétérocycles est l'utilisation des réactions multi-composantes (MCRs). Dans ce type de réactions, au moins trois composants réagissent pour former idéalement un produit, qui reprend essentiellement tous les atomes présents dans les réactifs de départ. [3]

La synthèse en une étape des dérivés d'imidazole peuvent s'effectuer en présence de divers catalyseurs tels que : I_2 , HPA, ZnO, $ZrCl_4$ [4]

Néanmoins, les méthodes de synthèse efficaces, en particulier celles impliquant des imidazoles hautement substitués, sont sévèrement limitées, malgré des efforts considérables déployés pour développer de nouvelles voies de synthèse.

Les polyoxométallates (POMs) font partie des catalyseurs hétérogènes utilisés pour la synthèse des imidazoles. Ils forment une famille de composés extrêmement variés. Parmi eux, on retrouve ceux de structure Keggin qui sont les plus étudiés en raison des propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices qui dépendent de leur composition, ce qui leur confère la possibilité d'intervenir dans des réactions mettant en jeu des sites acides et/ou des sites redox. L'objectif de ce travail a été de préparer puis de caractériser un certain nombre de polyoxometallates de type Keggin qui ont, par la suite, été testé dans la réaction de synthèse en une étape d'imidazoles 2,4,5-tri-substitués.

Introduction

Ce mémoire est constitué de 4 chapitres :

Le premier présente la synthèse bibliographique sur les polyoxométallates et les imidazoles.

Le chapitre 2 est composé de deux parties, la première partie décrit la méthode de synthèse et les conditions catalytiques des imidazoles 2,4,5-trisubstitués, et la deuxième partie décrit les différentes méthodes de caractérisation physico-chimique.

Le chapitre 3 décrit le protocole de synthèse des différents polyoxométallates et les résultats des caractérisations physico-chimiques de ces derniers.

Enfin, le chapitre 4 donne les résultats de l'activité catalytique des catalyseurs préparés et caractérisés dans la réaction de synthèse d'imidazoles 2,4,5-trisubstitués.

Une conclusion générale est donnée à la fin et résume les principaux résultats obtenus.

Références

- [1] Das, P. J., And All, Solvent free one-pot synthesis of 1, 2, 4, 5-tetrasubstituted imidazoles catalyzed by secondary amine based ionic liquid and defective Keggin Heteropoly acid. *Green and Sustainable Chemistry*, (2013).
- [2] Chelghoum, M., & Belfaitah, A., Les liquides ioniques dans la réaction d'hétéro-cyclisation intramoléculaire de 2-aminochalcones et 2-époxychalcones (Doctoral dissertation, université des frères Mentouri Constantine), (2018).
- [3] Kantevari, S., Vuppalapati, S. V., Biradar, D. O., & Nagarapu, L. (2007). Highly efficient, one-pot, solvent-free synthesis of tetrasubstituted imidazoles using $\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$ as novel heterogeneous catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 266(1-2), 109-113.
- [4] Ayingone Mezui, C., Synthèses et caractérisations électrochimiques de matériaux hybrides à base de polyoxométallates (Doctoral dissertation, Université Paris-Saclay (ComUE)), (2016).



Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Les polyoxometallates

I.1. Définition

Les polyoxometallates (POMs) sont considérés comme des oxydes moléculaires de métaux de transition. Ils résultent de la polycondensation d'ions métallates en milieu acide. [1] L'ion métallate, $[MO_x]^{n-}$ ou l'oxoanion contient le centre métallique M dans l'un de ces états d'oxydation les plus élevés. Les éléments qui se prêtent le plus à cette réaction sont : le tungstène, le molybdène, le vanadium, le niobium, ou, comme on le remarque de plus en plus, des éléments nobles tels que le palladium, le platine, ou encore l'or. [2]

Ils sont constitués d'hétéropolyanions (HPA) de formule $X_xM_yO_z^{n-}$ (M : métal de transition, X : hétéroatome) ainsi que de contre ions (protons, cations métalliques ou organiques) et de molécules d'hydratation.

I.2. Historique

L'histoire des polyoxométallates (POMs) a débuté en 1826 quand Berzélius a isolé un précipité jaune identifié comme étant le 12-molybdophosphate d'ammonium de formule $(NH_4)_3[PMO_{12}O_{40}] \cdot n H_2O$, en faisant réagir du molybdate d'ammonium avec un excès d'acide phosphorique. [3] Par la suite, plusieurs scientifiques se sont intéressés à cette nouvelle famille des composés surtout ceux à base de molybdène. [3] En 1854, Struve a signalé les sels d'hétéropoly-molybdates de fer et de chrome. [4] En 1862, l'acide 12-tungstosilicique a été isolé par Marignac. [5] Miolati a tenté de présenter une interprétation structurale de ces matériaux par l'application de la Théorie de Coordination Ionique en 1908. [6] Cette dernière a été critiquée en 1929 par Pauling qui a suggéré une structure de cage d'octaèdre MoO_6 rejoint par des sommets dans une coquille enveloppant l'ion PO_4^{3-} . [7] La première caractérisation structurale a été réalisé en 1933 par J.F.Keggin en utilisant des méthodes de diffraction des rayons X sur le composé $H_3(PW_{12}O_{40}) \cdot 5H_2O$. [8] Cette dernière a été confirmée par Bradley et coll en 1936. [9]

I.3. Formation

Il existe différentes classes de polyoxometallates à savoir :

- 1) Les isopolyoxométallates ou isopolyanions (IPAs) de formule générale $[M_mO_y]^{p-}$ qui sont obtenus lors que la condensation entre l'oxoanion de même nature ; [1]
- 2) Les hétéropolyoxométallates ou l'hétéropolyanion (HPAs), de formule $[X_xM_mO_y]^{q-}$ qui sont obtenus lors que la condensation des ions $[MO_x]^{n-}$ identiques autour d'un ou de plusieurs atomes X de nature différente, alors appelés hétéro éléments. [2]

Le processus de polycondensation peut intégrer en faible proportion un non métal, appelé hétéroatome et conduire à la formation d'un hétéropolyanion (HPA) noté $[X_xM_mO_y]^{q-}$. Ce dernier peut être isolé soit sous forme d'acide si le contre-ion est un proton (H^+) dans ce cas le POM est appelé hétéropolyacide ($H_z[X_xM_mO_y]$), soit sous forme de sel si le contre-ion est un cation métallique ou cation organique, le POM est alors appelé hétéropolysel ($Y_n[X_xM_mO_y]$). [10]

Le pH est un paramètre essentiel dans la formation de ces composés polycondensés, ainsi leur synthèse illustrée par la figure 1 se fait généralement à pH contrôlé.

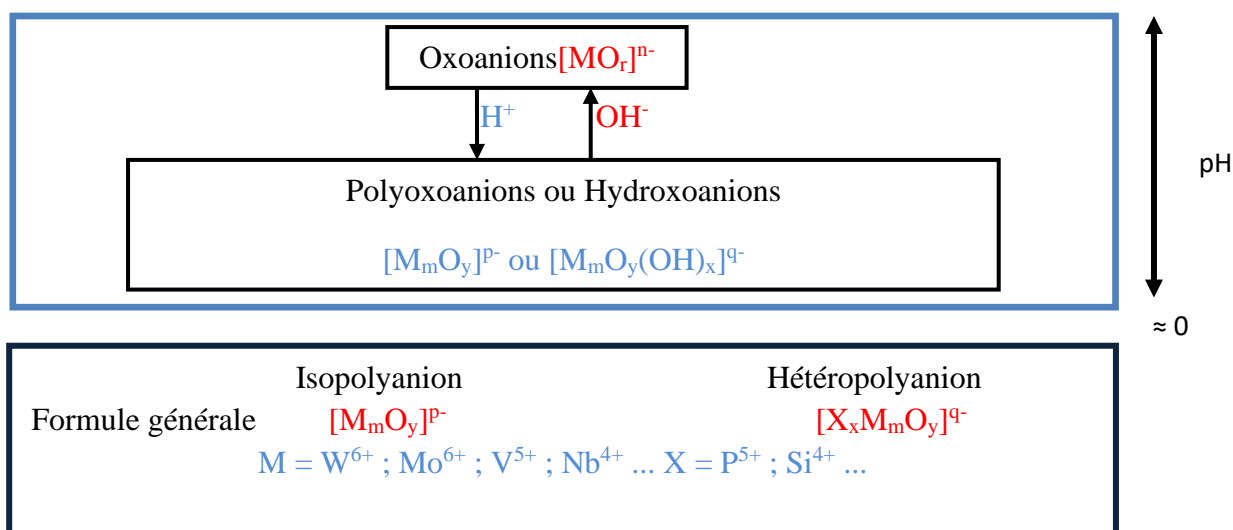


Figure 1. Formation des POMs.

I.4. Différentes structures des POMs

Il est important de rappeler que les POMs sont caractérisés par le rapport M/X. De très nombreux composés sont obtenus soit par variation du rapport M/X (9, 11, 12, 17, 18...), soit en changeant la nature de X ou de M. Différentes structures sont disponibles et sont classés au sein de plusieurs familles, les plus étudiées sont illustrées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1. Les différentes structures de polyoxometallates.

Type	Formule	Rapport M/X
Keggin	$XM_{12}O_{40}^{n-}$	12
Dawson	$X_2M_{18}O_{62}^{n-}$	9
Anderson	$XM_6O_{24}^{n-}$	6
Lindqvist	$XM_6O_{19}^{n-}$	6

Il est également primordial de distinguer la structure primaire de la structure secondaire.

a. Structure primaire classique

La structure de l'hétéropolyanion $X_xM_mO_y^{n-}$ est appelée structure primaire et est généralement stable. Différentes structures primaires de l'hétéropolyanion (HPA) ont été décrites en fonction du rapport M/X et portent le nom de ceux qui les ont établis.

▪ La structure Keggin ($M/X = 12/1$)

De formule générale $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ elle est fréquemment observée avec de petits hétéroatomes comme par exemple : P^V , As^V ou Si^{IV} . [11] Leur structure est un assemblage compact de douze octaèdres MO_6 autour d'un tétraèdre central XO_4 . En effet, trois octaèdres forment, par la mise en commun d'arêtes, un groupement M_3O_{13} appelé triade de symétrie C_{3v} . Les quatre triades M_3O_{13} ainsi formées sont alors assemblées autour du tétraèdre central par la mise en commun de sommets selon une symétrie T_d (Figure 2).

Il est à noter que tout au long de ce travail, nous nous sommes uniquement intéressées à cette structure.

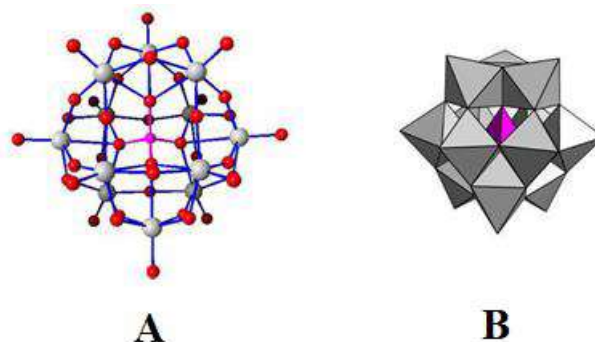


Figure 2. Structure de type Keggin. (A) Représentation éclatée ; (B) Représentation polyédrique. Les éléments métalliques M sont représentés en gris, l'hétéroatome X en rose et les atomes d'oxygène en rouge. [11]

Quarante atomes d'oxygène de 4 types différents notés O_a , O_b , O_c et O_d (ou O_t) occupent quatre positions différentes, ces derniers sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2. Les différents types d'atomes d'oxygène de la structure de Keggin

Type d'atome d'oxygène	Liaisons chimiques
O_a	Au nombre de quatre, ils sont communs au tétraèdre central XO_4 et aux trois octaèdres MO_6 d'un même groupement trimétalliques M_3O_{13} ($X-O_a$).
O_b	Au nombre de douze, ils sont communs aux octaèdres de deux groupements M_3O_{12} différents ($M-O_b-M$)
O_c	Au nombre de douze, ils sont communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ($M-O_c-M$)
O_d ou O_t	Au nombre de douze (oxygènes terminaux), ils sont reliés à un seul atome métallique M ($M=O_d$)

b. Structure secondaire

La structure secondaire est celle constituée d'hétéropolyanions, de contre-ions et de molécules d'eau. [12] Elle peut évoluer avec les traitements thermiques et la nature des contre-ions.

Les hétéropolyanions cristallisent généralement avec un grand nombre de molécules d'eau, variant avec l'acidité de la solution, la température et le contre-ion. [13,14] Ces cristaux ne sont pas stables à température ambiante et s'effleurissent rapidement, conduisant à des hydrates à 13-14 H₂O, généralement avec une faible cristallinité due au processus de déshydratation. [15] La structure cristalline de l'acide H₃PMo₁₂O₄₀.13H₂O montre que, dans l'état hydraté, les anions de Keggin sont régulièrement reliés par un réseau de molécules d'eau, où les ponts hydrogènes effectuent le lien entre les groupements métalliques (Mo,W...) du polyanion et les molécules d'eau. [15]

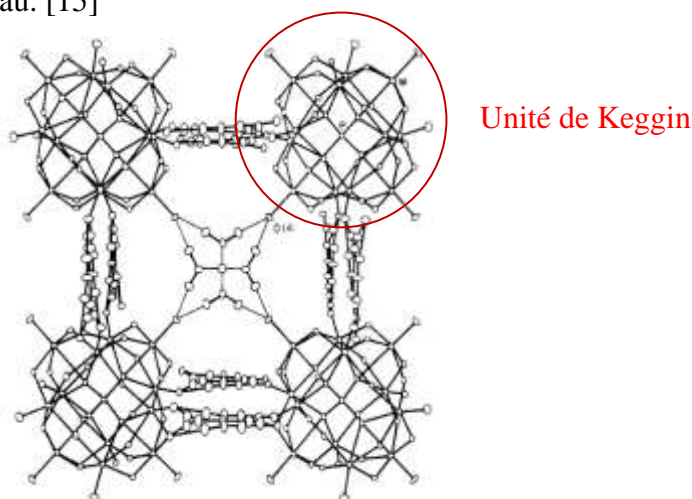


Figure 3. Structure secondaire des polyoxométallates. [15]

I.5. Principales propriétés des polyoxométallates

Les POMs possèdent de nombreuses propriétés intéressantes dues à des caractéristiques très particulières. Nous allons énumérer quelques-unes de leurs propriétés les plus étudiées :

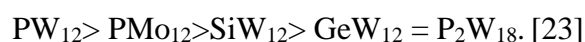
I.5.1. Propriétés d'oxydoréduction

Les POMs contiennent des ions métalliques qui sont en général dans leur plus haut degré d'oxydation. Ils ont alors une configuration électronique d⁰ et sont généralement des oxydants. Ces clusters peuvent accepter un nombre important d'électrons sans grand changement de leur structure. [17] La plupart des POMs tungstiques et molybdiques se réduisent en une ou plusieurs étapes successives à un ou plusieurs électrons pour donner des composés bleus appelés « hétéropoly-bleus ». [18] En effet, la stabilité de l'espèce réduite et donc la réversibilité de la réduction dépend de la structure du polyanion. [19,20] Ainsi, les molybdates sont plus oxydants que leurs homologues les tungstates et la substitution d'un ou

de plusieurs atomes de ces éléments (Mo et W) par le vanadium conduit à une augmentation du pouvoir oxydant du POM. Ces propriétés redox des POMs peuvent être modulées et choisies à volonté en agissant sur certains paramètres, notamment la composition de la molécule et celle du milieu. [18]

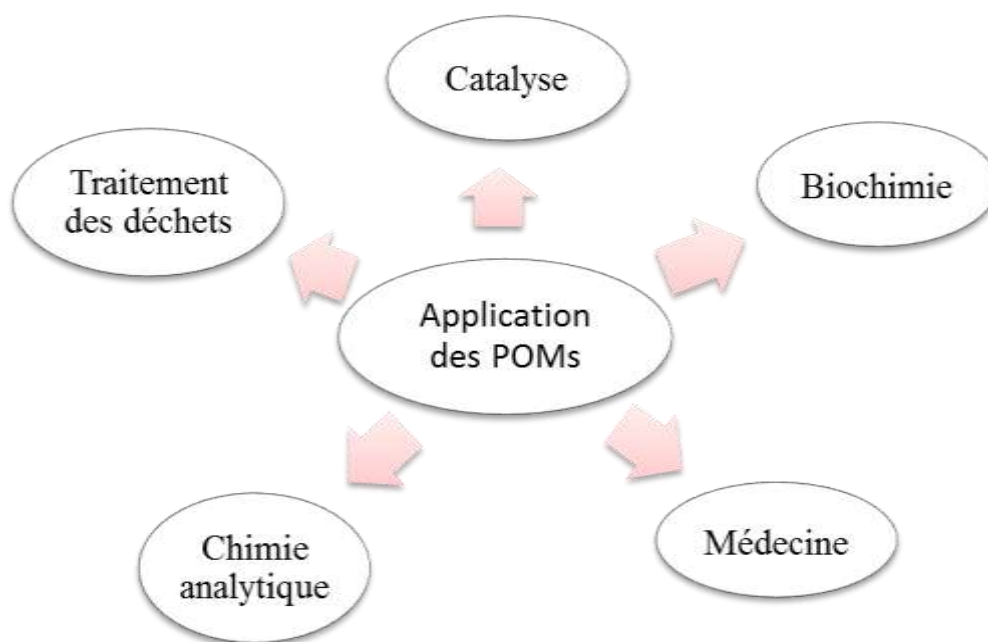
I.5.2. Propriétés acido-basiques

Les POMs sont généralement très solubles du fait de leur ionicité dans le milieu aqueux et organique. Par ailleurs, leur protonation conduit à la formation d'acides forts appelés isopolyacides ou hétéropolyacides. [21] Cette très forte acidité de Brønsted favorise leur utilisation dans certaines réactions de catalyse homogène à la place des acides minéraux conventionnels tels que H_2SO_4 , H_3PO_4 , etc. Les propriétés acides des POMs dépendent de la composition des hétéropolyacides, de l'électronégativité et la charge du contre-ion. [22] Ainsi, l'acidité de Lewis des tungstates est plus forte que celle des molybdates et la substitution d'un ou de plusieurs atomes de ces éléments (Mo et W) par le vanadium diminue la force d'acidité du POM. Les POMs de type Keggin sont plus acides que les POMs de type Dawson. Les phosphates sont plus acides que leur homologue silicate.



I.6. Quelques applications des POMs

Les POMs présentent de nombreuses propriétés intéressantes dont résulte une diversité d'applications dans des domaines variés à savoir :



I.7. Stabilité des POMs

I.7.1. Stabilité en solution

- Les hétéropolyacides et leurs sels formés avec de petits cations (Li^+ , Na^+ , Cu^{2+} ...) sont très solubles dans les solvants polaires. [24]
- Les hétéropolyacides ont une forte affinité pour les solvants oxygénés et en particulier pour l'éther qui permet d'extraire un grand nombre de composés. En revanche, les gros cations (NH_4^+ , Cs^+ , Rb^+ ...) donnent des sels insolubles dans l'eau. [24]
- La stabilité des POMs de structure Keggin en solution dépend du solvant, de l'acidité du milieu et de la concentration. En solution aqueuse diluée et à pH élevé, ils ont tendance à se décomposer. Leur stabilité est renforcée en milieu organique, ou le contre-ion est le cation alkylammonium. La stabilité de ces composés dépend aussi de la nature de l'atome central et de la nature des atomes métalliques constitutifs. [24]

I.7.2. Stabilité thermique

La température de décomposition des hétéropolyanions est l'une des caractéristiques les plus grandes. Lorsqu'il est à l'état solide, il dépend de la composition et de la nature de l'ion métallique et des hétéroatomes. En effet, les composés de molybdène sont moins stables que les composés tungstiques. Ces derniers se décomposent au-delà de 400°C . [25,26] La stabilité thermique dépend de la nature du contre-cation elle augmente généralement dans l'ordre suivant : Ba^{2+} , $\text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+} < \text{H}^+$, $\text{Cd}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{La}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+} < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+$, Ti^+ , Cs^+ .

Il est à noter que les hétéropolysels sont souvent plus stables que les acides parents.

II. L'imidazole

II.1. Définition et structure

L'imidazole est défini comme un hétérocycle aromatique, formé de trois atomes de carbones et deux atomes d'azote en position 1 et 3 (figure 4). C'est une molécule plane et presque pentagonale. L'imidazole et ses dérivés, dont l'origine peut être naturelle, semi-synthétique ou totalement synthétique, présentent également des propriétés biologiques et pharmaceutiques intéressantes d'où son utilisation dans divers domaines. En effet, ces unités sont retrouvées dans des médicaments, des cosmétiques, des parfums, les matériaux luminescents. Elles sont aussi employées en chimie de coordination et dans la biochimie des métalloenzymes (métalloprotéases),... [27]

Cette molécule de structure particulière est retrouvée dans d'importants blocs de construction biologiques, tels que l'adénine, la guanine, l'histidine, la thiamine (vitamine B1) et plusieurs

autres biomolécules. [28] Le noyau imidazole de l'histidine est reconnu comme un ligand intéressant en chimie bio-inorganique (hémoprotéines). [29]

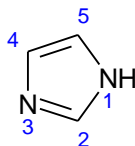


Figure 4. Structure chimique du motif imidazole.

II.2. Propriétés physico-chimiques

L'imidazole est un composé aromatique ayant une très grande stabilité thermique qui ne se décompose qu'à partir de 500°C. [30] Il est aussi stable que le 1,3-thiazole, moins stable que le benzène, et plus stable que le 1,3-oxazole. [31] Parmi les 6 électrons délocalisés, figure une paire d'électrons fournie par un des deux atomes d'azote ($2\epsilon n$) comme dans le cas du pyrrole, et $4\epsilon\pi$. Les 6 électrons étant répartis sur 5 atomes, l'hétérocycle est dit « π -excédentaire ». Les structures de résonance de l'imidazole (forme limites) sont représentées dans le schéma ci-dessous. [32]

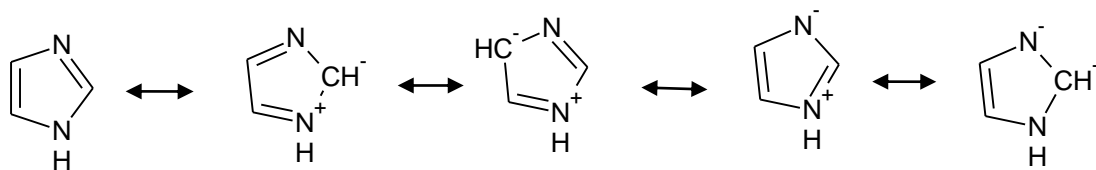


Figure 5. Les formes limites de l'imidazole.

Les imidazoles sont des bases assez fortes (pK_a de son acide conjugué = 7,00) et des acides faible ($pK_a = 14,52$). Cette propriété amphotère des imidazoles non substitués en position 1 (ou 3), se traduit par une transition très rapide d'un proton de la position 1 à la position 3 et inversement, entraînant un réarrangement d'un 4-imidazole substitué en un imidazole substitué en 5, et vice versa (tautomérie annulaire). Si le groupe substituant est un groupe alkyle tel que l'éthyle, le composé est alors appelé 4(5)-éthylimidazole. Ces charges se trouvent également dans les imidazoles qui sont disubstitués en positions 4 et 5, non substitués en position 1 (figure 6). [33]

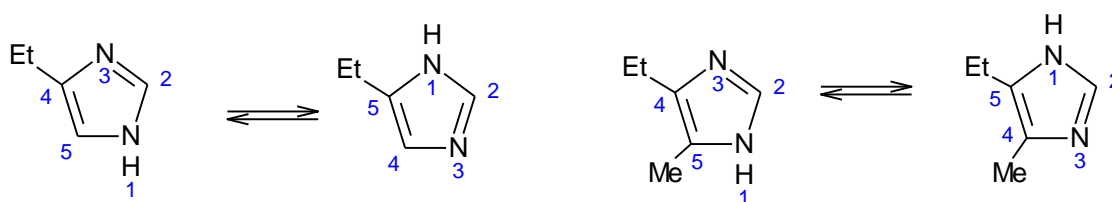


Figure 6. Tautomérie de l'imidazole éthylé et méthylé en 4 et 5.

Les déplacements chimiques de l'imidazole obtenus par spectrométrie de RMN (^1H et ^{13}C) sont expliqués par cette tautomérie en position 4 et 5 (7.14 ppm et 121.9 ppm) illustrée par la figure (figure 7). [34]

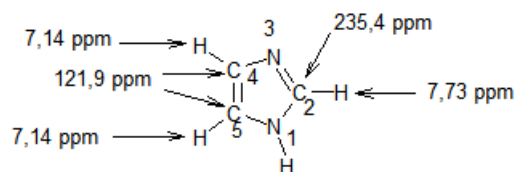


Figure 7. Déplacements chimiques de l'imidazole obtenus par RMN (^1H et ^{13}C).

II.3. Réactivité de l'imidazole

II.3.1. Réactions acido-basiques

De par son caractère amphotère, l'imidazole forme en présence d'acides forts des sels stables, avec protonation de l'azote en position 3 (figure 8). La valeur du pKa de l'acide conjugué de l'imidazole étant de 7,00, ceci veut dire qu'un peu moins de 50% de ses molécules sont celles de l'acide conjugué (forme protonée : imidazolium). L'ion imidazolium résultant présente alors une structure symétrique facilement observée par RMN. [33] Sa réactivité est plus lente que les imidazoles avec les électrophiles, et plus rapide avec les nucléophiles. [35]

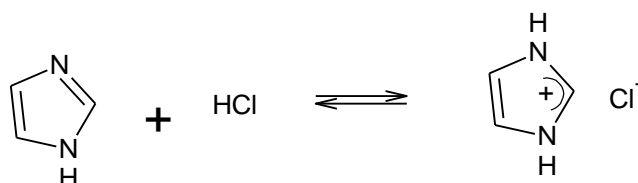


Figure 8. L'imidazole forme des sels avec les acides.

II.3.2. Réaction avec les réactifs électrophiles sur l'azote

L'ajout d'un halogénure d'alkyle à l'imidazole conduit d'abord à la formation d'un halogénure de N-alkylimidazolium selon le modèle de la pyridine. [33] Ce composé est ensuite déprotoné pour donner un 1-alkylimiazole avec élimination d'une molécule d'halogénure d'hydrogène (HX). Une seconde addition d'halogénure d'alkyle conduit à un sel de 1,3-dialkylimidazolium (Figure 9). [33] Des résultats semblables sont obtenus en utilisant les sulfates d'alkyles.

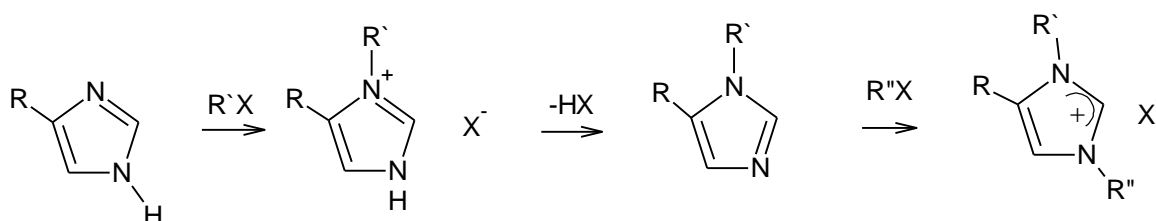


Figure 9. Alkylation des imidazoles.

II.3.3. Réactions électrophiles sur les carbones du cycle

▪ La réaction d'acylation

Les atomes d'azotes basiques interagissent avec les acides de Lewis qui rendent impossible la réaction de Friedel et Crafts avec les imidazoles. Les 1-alkylimidazoles peuvent être benzoylés en position 2 par le chlorure de benzoyle en présence de triéthylamine selon un mécanisme complexe (Figure 10). [33]

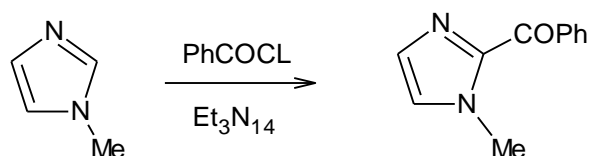


Figure 10. Benzoylation de l'imidazole.

▪ L'halogénéation

L'hypochlorite de sodium (NaClO) et le N-chlorosuccinimide (NCS) dans le chloroforme (CHCl_3) effectuent une chloration en position 4(5). [36] L'iode en milieu alcalin, à 0°C , conduit à la formation du 4,5-diiodo-imidazole, le 2,4,5-triiodo-imidazole qui est formé quant à lui à chaud. [37] Son traitement par le sulfite de sodium permet d'obtenir le 4(5)-iodoimidazole.

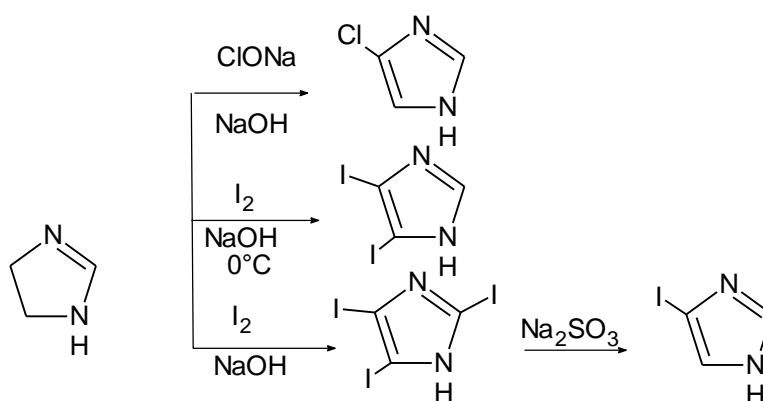


Figure 11. Chloration et iodation de l'imidazole.

Le brome substitue rapidement tous les atomes de carbone de l'imidazole et ses dérivés 1-méthylés, dans l'acide acétique en présence d'acétate de sodium. L'action d'une solution aqueuse de sulfite de sodium conduit à la formation du 4(5)-bromoimidazole (Figure 12). [2]

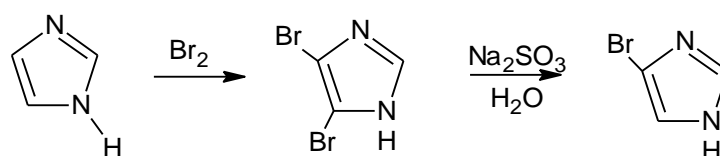


Figure 12. Bromation de l'imidazole.

II.3.4. Réactions avec les aldéhydes et cétones

Dans la plupart des cas, l'imidazole ne réagit pas avec les aldéhydes (à l'exception du formaldéhyde) et les cétones. Le formaldéhyde réagit avec l'imidazole pour former du 2-hydroxyméthylimidazole et de 2,4,5-trihydroxyméthylimidazole (figure13).

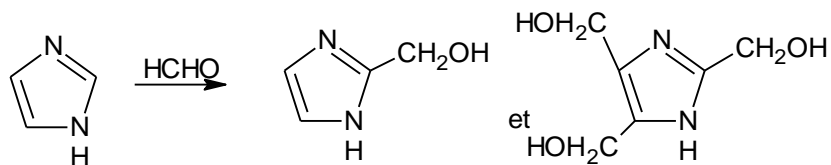


Figure 13. Réaction de l'imidazole avec le formaldéhyde.

Le formaldéhyde réagit à différentes positions du cycle, en fonction de la position occupée par un groupe alkyle. Les 4(5)-alkylimidazoles réagit en position 5(4), les 1,5-dialkylimidazoles réagit en position 2 (Figure 14). [33]

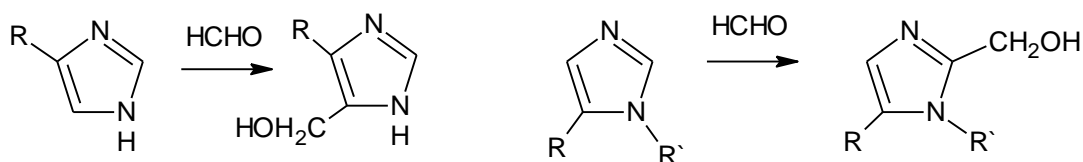


Figure 14. Réaction de l'imidazole substitué avec le formaldéhyde

II.3.5. La nitration et la sulfonation

L'imidazole réagit avec l'acide nitrique concentré, en présence de 1% d'oléum à 160°C, ce qui conduit à la formation du 4(5)-nitroimidazole avec un rendement de 90% (Figure 12). [38] La réaction est lente en raison de la formation d'un ion imidazolium ce qui engendre la diminution de la réactivité de l'hétérocycle. L'obtention du dérivé nitré nécessite un traitement par la soude à cause de la formation d'un ion imidazolium. [33] Une seconde nitration peut avoir lieu en position 5(4) (Figure 15).

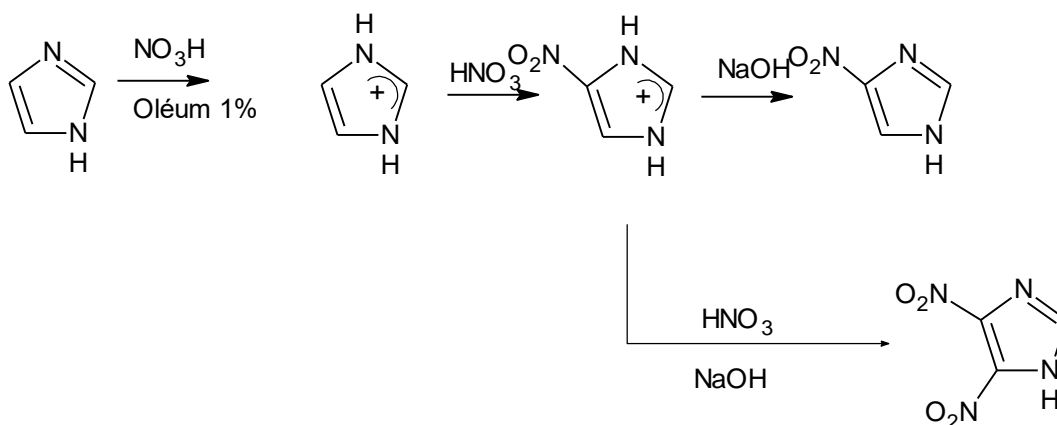


Figure 15. Nitration de l'imidazole

L'imidazole est sulfoné par l'oléum à 160°C en position 4(5) (Figure 16). [39]

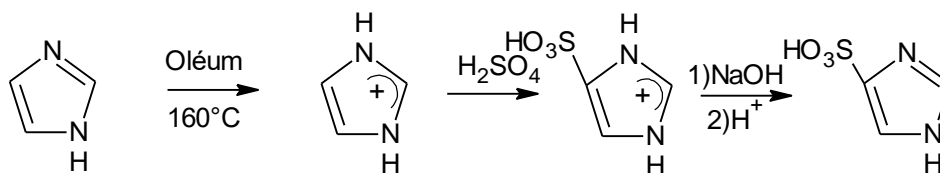


Figure 16. Sulfonation de l'imidazole

II.3.6. Réactions avec les réactifs nucléophiles

Ces réactions sont rares et difficiles. Le 4,5-diphénylimidazole réagit avec l'hydroxyde de sodium à 300°C, pour former le 4,5-diphénylimidazolin-2-one (figure 17). [33]

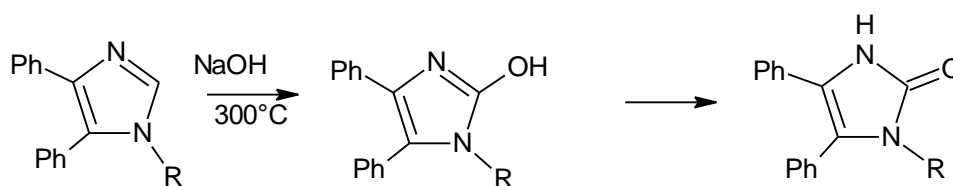


Figure 17. Hydroxylation directe des imidazoles.

II.4. Le noyau imidazole et la catalyse

Le noyau imidazole qui joue un rôle important en biologie, peut être également utilisé comme catalyseur dans la réaction d'hydrolyse des esters.

Deux mécanismes sont possibles, le premier fait intervenir le caractère basique de l'imidazole et, son action sur l'ester s'effectue via l'activation d'une molécule d'eau. Le second fait appel au caractère nucléophile de l'hétérocycle, qui consiste en une attaque directe de l'ester conduisant à la formation d'un acylimidazole, qui est ensuite hydrolysé en imidazole et acide carboxylique. [40]

II.5. Intérêt biologique des dérivés de l'imidazole

II.5.1. Imidazole en tant qu'agents anticancéreux

Les dérivés d'imidazole ont un grand potentiel en tant qu'agents anticancéreux. Ils peuvent en effet, interférer avec la synthèse d'ADN par des interactions telles que les liaisons hydrogène, les liaisons de coordination, et les interactions π - π , arrêtant ainsi la croissance et la division des cellules cancéreuses. De plus, il a été démontré que, par rapport à d'autres noyaux hétérocycliques, certains dérivés d'imidazole peuvent facilement se lier à des molécules protéiques, et à des concentrations plus élevées peuvent inhiber directement la synthèse des composants essentiels de la membrane cellulaire sans interférence avec les stérols. [41]

De nombreux agents anticancéreux dérivés de l'imidazole (Figure 18) tels que les 4-nitroimidazoles (dacarbazine et azathioprine), et autres acide zoledronic, tipifarnib, et nilotinib ont prouvé leur utilité en chimiothérapie. [42]

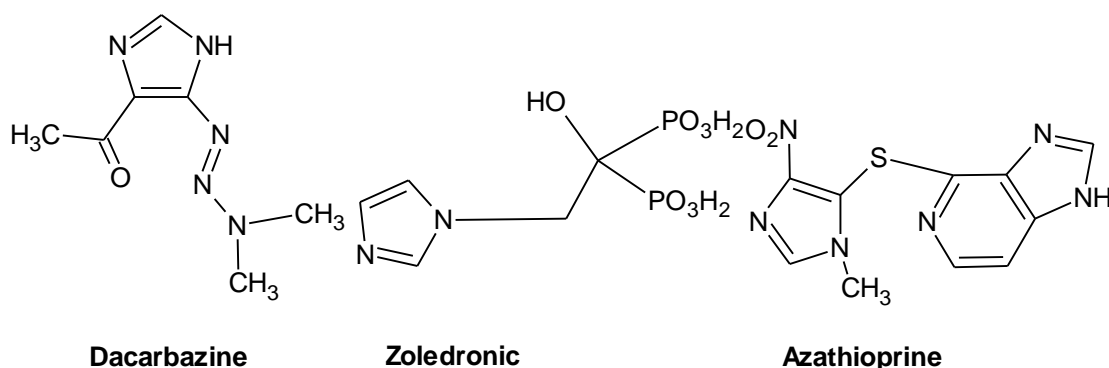


Figure 18. Dérivés de l'imidazole anticancéreux.

II.5.2. Imidazole en tant qu'agents anti fongiques

Parmi les azoles, les imidazoles et les triazoles représentent la première classe d'agents antifongiques synthétiques. [43,44] On considère généralement que le noyau imidazole peut se coordonner efficacement avec l'ion fer (II) de l'Hème pour inhiber la biosynthèse de l'ergostérol et ainsi inhiber la croissance des mycètes. Les structures de certains composés antifongiques imidazolés sont présentées dans la figure 19.

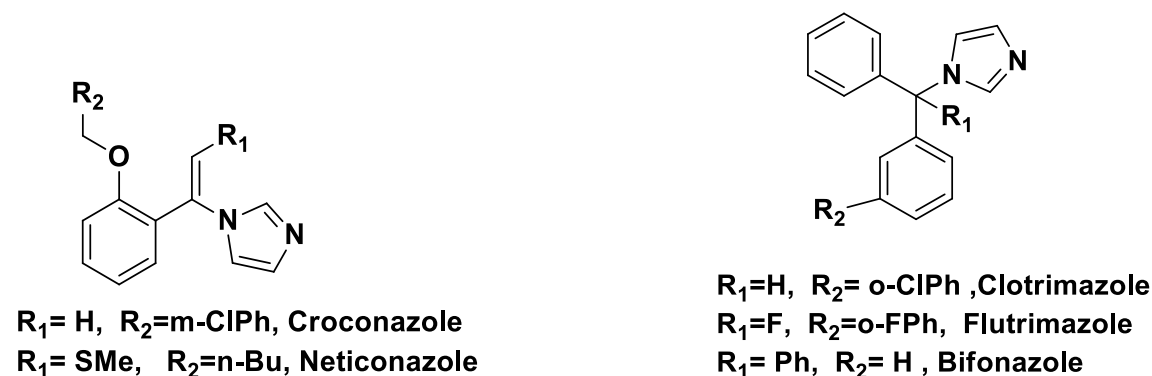


Figure 19. Structures de quelques composés antifongiques imidazolés

II.5.3. Imidazole en tant qu'agents antibactériens

Récemment, de nombreux efforts ont été faits pour concevoir de nouveaux agents antibactériens à base d'imidazole. Un grand nombre de composés antibactériens à large spectre ont été préparés. [45] Et il a été prouvé qu'il a un meilleur effet curatif, moins de toxicité et moins d'effets secondaires. Les structures de quelques agents antibactériens imidazolés sont présentées dans la figure 20.

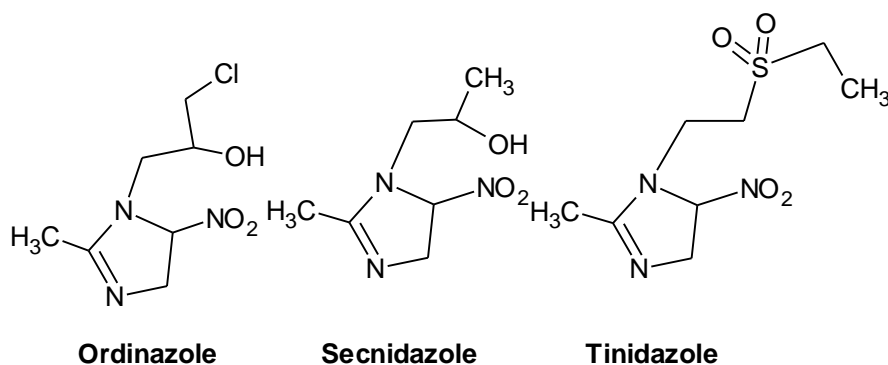


Figure 20. Les structures de quelques agents antibactériens imidazolés

II.5.4. Imidazole en tant qu'agents antihypertensif

L'hypertension est un facteur de risque majeur dans les attaques cardiaques, l'insuffisance cardiaque, ainsi que les maladies artérielles périphériques. Le Losartan, est le premier agent à base d'imidazole. C'est un composé à activité anti-hypertensive, et un antagoniste du récepteur de l'angiotensine II (type AT1). L'Eprosartan, présente une meilleure tolérance que d'autres antagonistes de récepteur de l'angiotensine II, il est en particulier prescrit pour les personnes âgées. L'Olmesartan, est également un type d'antagoniste de récepteur de l'angiotensine II, qui inhibe (bloque) l'action de certaines substances naturelles qui compriment les vaisseaux sanguins. Il est rapporté que ces trois médicaments anti-hypertensifs sont classés parmi les 200 médicaments les plus vendus ces dernières années. [46]

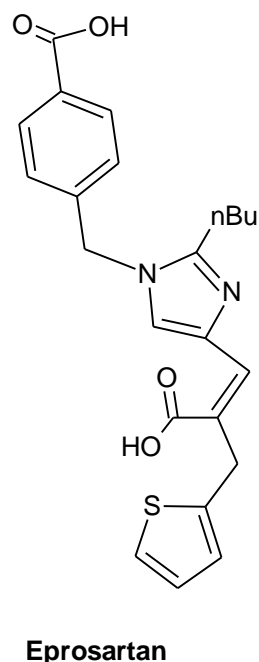
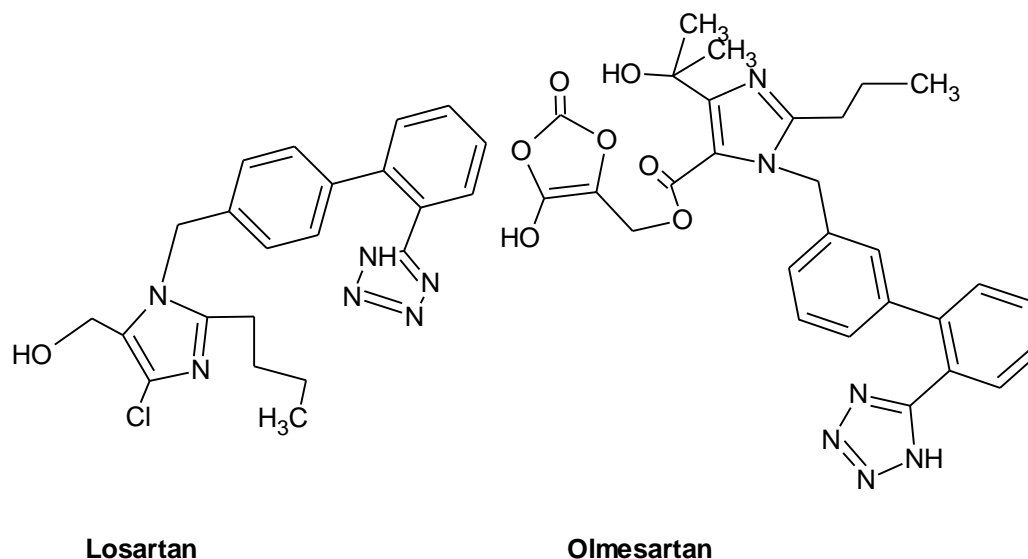


Figure 21. Médicaments anti-hypertensifs à base imidazole.

II.5.5. Imidazole en tant qu'agents anti-inflammatoire

Dans le traitement de la douleur aiguë et des maladies inflammatoires chroniques, les agents inhibiteurs sélectifs de la cyclooxygénase-2 (COX-2) se sont avérés remarquablement efficaces [46]. Les dérivés d'imidazole 1.R=F 2.R=Cl et 3.R=Br par exemple, ont montré un pouvoir inhibiteur élevé de la COX-2. L'étude de la relation structure-activité (SAR) a prouvé que la présence d'un atome d'halogène en position para sur le benzène exerce un impact positif sur la bioactivité, alors le composé dérivé d'halogène réduira son efficacité. [48]

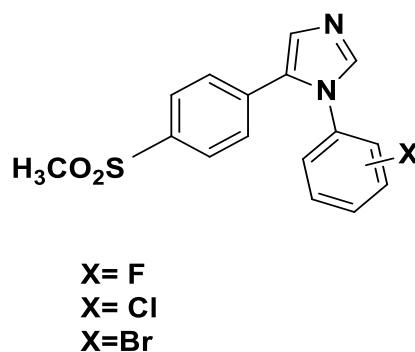


Figure 22. Dérivés d'imidazole (inhibiteur de la COX-2)

Les triarylimidazoles 1. $R^2=H$ et 2. $R^2=Cl$ ont également montré une activité anti-inflammatoire significative avec une activité inhibitrice de 59% et de 52% respectivement, en comparaison avec l'indométhacine 68% (un anti-inflammatoire non stéroïdien fréquemment utilisé pour réduire la fièvre, la douleur, la raideur et l'inflammation), ils ont également montré une excellente activité antifongique (agents bi-fonctionnels, anti-inflammatoires et antifongiques). [49]

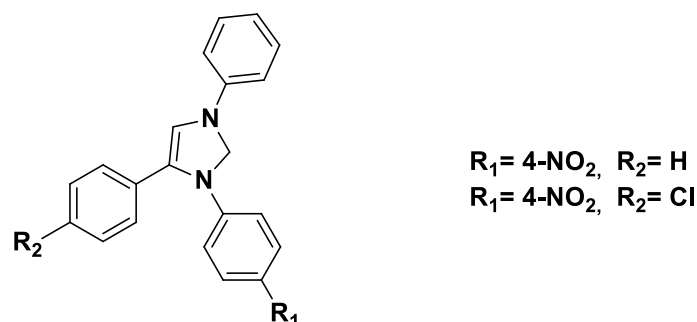


Figure 23. Triarylimidazole

II.5.6. Imidazoles en tant qu'agents antiviraux

Actuellement, un certain nombre d'analogues de nucléoside sont utilisés pour traiter les infections virales en bloquant la réplication du virus. Cependant, leur faible solubilité représente un obstacle majeur pour la synthèse de nouvelles structures de nucléosides. Par conséquent, l'exploration de nouveaux agents non nucléosides reste un objectif pour les chercheurs. [50,51]

II.5.7. Imidazoles en tant qu'agents antioxydants

Un antioxydant peut être défini comme toute substance qui est capable, à concentration relativement faible, d'entrer en compétition avec d'autres substrats oxydables et ainsi retarder ou empêcher l'oxydation de ces substrats. Cette définition fonctionnelle s'applique à un grand

nombre de substances, dont les imidazoles. En effets, beaucoup de travaux ont montré que ces molécules ont un effet antioxydant en utilisant la méthode du DPPH. [52,53]

II.6. Les méthodes de synthèse de l'imidazole

Debus [54] fut en 1858 le premier à avoir réalisé pour la première fois la synthèse d'un imidazole en faisant réagir un glyoxal, un aldéhyde et deux équivalents d'ammoniac. Cette synthèse a été par la suite illustrée par Radziszewski [55] à des imidazoles tri-substitués à savoir le 2,4,5-triphénylimidazole. [56]

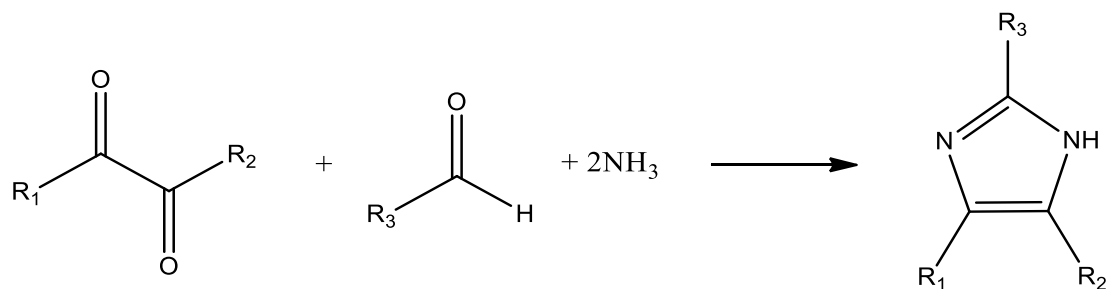


Figure 24. Réaction de Debus-Radziszewski

Dans un premier temps, la diimine est formée par réaction des deux groupements carbonyles du glyoxal avec les deux équivalents d'ammoniac, par la suite, la diimine se condense sur l'aldéhyde. Néanmoins, cette méthode de synthèse est limitée par les rendements obtenus et conduit à la formation de sous-produits. C'est ainsi qu'elle a été optimisée en présence d'acideacétique comme catalyseur et d'acétate d'ammonium comme source d'ammoniac. [57] Le 2,4,5-triphénylimidazole est donc le plus souvent préparé par la condensation d'un 1,2-dicétones (benzile) ou un α -hydroxycétone (benzoïne) qui sont les deux produits de départ les plus couramment utilisés avec un aldéhyde aromatique et de l'acétate d'ammonium. Cette réaction donne des bons rendements en présence de plusieurs catalyseurs.

II.7. Différentes méthodes de synthèse de 2,4,5-triphénylimidazole

Ces dernières années, différentes méthodes de synthèse d'imidazoles 2,4,5-trisubstitués catalysée par différents catalyseurs à savoir : I_2 , $ZrCl_4$, liquide ionique, L-proline, $Yb(OPf)_3$, $InCl_3 \cdot 3H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O/Al_2O_3$, DABCO, nanoparticules magnétiques de Fe_3O_4 , nano $MgAl_2O_4$, ZrO_2 - β -cyclodextrine, $[EMIM]OAc$, NaH_2PO_4 ... ont été rapportées. [58]

Le tableau ci-dessous illustre quelques synthèses d'imidazoles 2,4,5-trisubstitués en présence de différents catalyseurs.

Tableau 3. Synthèse des imidazoles 2,4,5-trisubstitués

Auteurs	Catalyseurs	Solvants et conditions	Rdt
Jaiprakas N et coll. [59]	Nitrate d'ammonium cérique (10 mol%)	Réactifs de départ : Benzile, benzoine Solvant : éthanol-eau 65°C	98%
Mohammad A et coll. [58]	BTPPC (15mol%)	Réactifs de départ : Benzile, benzoine Solvant : sans 100°C	92%
Masteri F et coll. [60]	Hétéropolyacide de type keggin (1mol%)	Solvant : éthanol	84%
Babasaheb P et coll. [61]	ZnO (5 mol%)	Solvant : acétonitrile Température ambiante	60 à 93%
Narasashetty J et coll. [62]	Tétraacétate de plomb	Réactifs de départ : Benzile, Solvant : éthanol 70°C	89%
Adel A et coll. [63]	Hydrogénophosphate de diéthylammonium sous forme de liquide ionique acide de Brønsted	Réactifs de départ : Benzile, Solvant : éthanol 100°C	98%

Références

- [1] Pope, M. T., & Müller, A., Polyoxometalate chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines. *Angewandte Chemie International Edition in English*, (1991), 30(1), 34-48.
- [2] Baker, L. C., & Glick, D. C., Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation. *Chemical Reviews*, (1998), 98(1), 3-50.
- [3] Berzelius, J., The preparation of the phosphomolybdate ion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. *Pogg. Ann*, (1826) ,6, 369-371,
- [4] Benlounes, O., Oxydation ménagée du méthane sur les hétéropolycomposés (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri), (2010).
- [5] Moffat, J. B., A Brief Look at the Early History of Heteropoly Oxometalates. *Metal-Oxygen Clusters: The Surface and Catalytic Properties of Heteropoly Oxometalates*, (2002), 1-2.
- [6] Miolati, A., & Pizzighelli, R., Zur Kenntnis der komplexen Säuren I. 1. Über die Leitfähigkeit von molybdänsäurehaltigen Gemischen. *Journal für Praktische Chemie*, (1908), 77(1), 417-456.
- [7] Cheknoun, S., valorisation de CO_2 : étude de la réaction CO_2/H_2 et $\text{CO}_2/\text{Hydracarbures}$ sur les polyoxométallates (thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri), (2019).
- [8] Keggin, J. F. Structure of the molecule of 12-phosphotungstic acid. *Nature*, 131(3321), (1933), 908-909.
- [9] Bradley, A. J., & Illingworth, J. W., The crystal structure of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, (1936), 157(890), 113-131.
- [10] Belaidi, A., & Boumghar, A., Préparation et caractérisation des POMs silicomolybdiques de type Keggin. Proposition du système vert (POM- H_2O_2) pour la réaction de synthèse de l'acide adipique (thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri),(2017).
- [11] Bossoh, A. M., Caractérisation électrochimique de nouvelles molécules de polyoxométallates: application à l'électrocatalyse (Doctoral dissertation, Université Paris Saclay (COMUE); Université Félix Houphouët-Boigny (Abidjan, Côte d'Ivoire)), (2017).
- [12] Misono, M., *Proc. 10th Int. Congr. Catal. Budapest*, (1992), 69-103.
- [13] Weakley, T. J. R., Some aspects of the heteropolymolybdates and heteropolytungstates. In *Large Molecules* (pp. 131-176). Springer, Berlin, Heidelberg, (1974).

- [14] Fournier, M., Feumi-Jantou, C., Rabia, C., Hervé, G., & Launay, S. (1992). Polyoxometalates catalyst materials: X-ray thermal stability study of phosphorus-containing heteropolyacids $H_{3+x}PM_{12-x}V_xO_{40} \cdot 13-14H_2O$ (M= Mo, W; x= 0–1). *Journal of Materials Chemistry*, 2(9), 971-978.
- [15] Andrien, I., Thèse de Doctorat, Université de Lille (1997).
- [16] Choueib, M., Etude des propriétés physiques de nanofils individuels de Carbure de Silicium par émission de champ (thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I), (2009).
- [17] Bar-Nahum, I., & Neumann, R. (2003). Synthesis, characterization and catalytic activity of a Wilkinson's type metal-organic–polyoxometalate hybrid compound. *Chemical Communications*, (21), 2690-2691.
- [18] Ammam, M., Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing. *Journal of Materials Chemistry A*, (2013), 1(21), 6291-6312.
- [19] Marcoux, P. R., Hasenknopf, B., Vaissermann, J., & Gouzerh, P. (2003). Developing remote metal binding sites in heteropolymolybdates. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003(13), 2406-2412.
- [20] Han, J. W., Hardcastle, K. I., & Hill, C. L. (2006). Redox-Active Coordination Polymers from Esterified Hexavanadate Units and Divalent Metal Cations.
- [21] Proust, A., Matt, B., Villanneau, R., Guillemot, G., Gouzerh, P., & Izzet, G. (2012). Functionalization and post-functionalization: a step towards polyoxometalate-based materials. *Chemical Society Reviews*, 41(22), 7605-7622.
- [22] Berardi, S., Carraro, M., Iglesias, M., Sartorel, A., Scorrano, G., Albrecht, M., & Bonchio, M. (2010). Polyoxometalate-Based N-Heterocyclic Carbene (NHC) Complexes for Palladium-Mediated C–C Coupling and Chloroaryl Dehalogenation Catalysis. *Chemistry–A European Journal*, 16(35), 10662-10666.
- [23] Pradeep, C. P., Misrahi, M. F., Li, F. Y., Zhang, J., Xu, L., Long, D. L., ... & Cronin, L. (2009). Synthesis of modular “inorganic–organic–inorganic” polyoxometalates and their assembly into vesicles. *Angewandte Chemie*, 121(44), 8459-8463.
- [24] Boudjema, S., Synthèse des polyoxométallates à base de Vanadium et/ou de Ruthénium. Application aux réactions d'oxydations (thèse de doctorat, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid), (2015).
- [25] Ai, M., Characteristics of heteropoly compounds as catalysts for selective oxidation. *Journal of Catalysis*, (1981). 71(1), 88-98.

- [26] Bayer, R., Marchal, C., Liu, F. X., Tézé, A., & Hervé, G. (1996). ESR characterization of V^{4+} as a counter-ion of the 12-molybdophosphate. Influence of thermal treatments. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 110(2), 65-76.
- [27] Sato, Y., Onozaki, Y., Sugimoto, T., Kurihara, H., Kamijo, K., Kadowaki, C., ... & Iwasawa, Y. (2009). Imidazopyridine derivatives as potent and selective Polo-like kinase (PLK) inhibitors. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 19(16), 4673-4678.
- [28] Benhassine ép Lifa, A., & Belfaitah, A. (2018). Préparation de nouveaux matériaux à base de (benz) imidazole et bio-activité (thèse de doctorat, université des frères Mentouri, Constantine).
- [29] Lipscomb, W. N., & Sträter, N. (1996). Recent advances in zinc enzymology. *Chemical Reviews*, 96(7), 2375-2434.
- [30] Schmidtchen, F. P. (Ed.). (2000). *Bioorganic chemistry: models and applications*. Springer Science & Business Media.
- [31] (a) Lakhan, R., Ternai, B., *Adv. Heterocycl. Chem.* 1974, 17, 99-213; (b) Turchi, I. J., Dewar, M. J. S., *Chem. Rev.* 1975, 75, 389-437; (c) Hassner, A., Fischer, B., *Heterocycles*, 1993, 35, 1441-1465.
- [31] Bhatnagar, A., Sharma, P. K., & Kumar, N. (2011). A review on "Imidazoles": Their chemistry and pharmacological potentials. *Int J PharmTech Res*, 3(1), 268-282.
- [32] Milcent, R., & Chau, F. (2012). *Chimie organique hétérocyclique (Structures fondamentales)*. EDP sciences.
- [33] Eicher, T., Hauptmann, S., & Speicher, A. (2013). *The chemistry of heterocycles: structures, reactions, synthesis, and applications*. John Wiley & Sons.
- [34] Naidu, M. S. R., & Bensusan, H. B. (1968). Reinvestigation of the orientation of halogen substitution in imidazoles by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *The Journal of Organic Chemistry*, 33(3), 1307-1309.
- [35] (a) Pauly, H., Arauner, E., *Prakt. Chem.* 1928, 118, 33-47; (b) Groziak, M. P., Wei, L. J., *Org. Chem.* 1991, 56,4296-4300.
- [36] Djerdir, D., & Khelili, S. R. (2011). *Synthèse et étude de quelques dérivés substitués de l'imidazole (Doctoral dissertation)*.
- [37] D. Voet, J. Voet, « *Biochimie* »; 2ème édition. Ed. ; De Boeck Université: Bruxelles, 1998.
- [38] Shalini, K., Sharma, P. K., & Kumar, N. (2010). Imidazole and its biological activities: A review. *Der Chemica Sinica*, 1(3), 36-47.

- [39] Saadeh, H. A., Mosleh, I. M., & El-Abadelah, M. M. (2009). New synthesis and antiparasitic activity of model 5-aryl-1-methyl-4-nitroimidazoles. *Molecules*, *14*(8), 2758-2767.
- [40] Kathiravan, M. K., Salake, A. B., Chothe, A. S., Dudhe, P. B., Watode, R. P., Mukta, M. S., & Gadhwe, S. (2012). The biology and chemistry of antifungal agents: a review. *Bioorganic & medicinal chemistry*, *20*(19), 5678-5698.
- [41] Nikalje, A. P. G., Tiwari, S. V., Sarkate, A. P., & Karnik, K. S. (2018). Imidazole-thiazole coupled derivatives as novel lanosterol 14- α demethylase inhibitors: Ionic liquid mediated synthesis, biological evaluation and molecular docking study. *Medicinal Chemistry Research*, *27*(2), 592-606.
- [42] Svizhak, V. K., Dejneka, S. E., Chornous, V. A., & Svizhak, V. J. (2017). Antimicrobial action of 1-aryl-4-chloro-5-difluoro (trifluoro) methyl-1H-imidazoles. *The Unity of Science*, 70-73.
- [43] Baumann, M., Baxendale, I. R., Ley, S. V., & Nikbin, N. (2011). An overview of the key routes to the best selling 5-membered ring heterocyclic pharmaceuticals. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, *7*(1), 442-495.
- [44] Bergh, M. S., & Budsberg, S. C. (2005). The coxib NSAIDs: potential clinical and pharmacologic importance in veterinary medicine. *Journal of veterinary internal medicine*, *19*(5), 633-643.
- [45] Che, H., Tuyen, T. N., Kim, H. P., & Park, H. (2010). 1, 5-Diarylimidazoles with strong inhibitory activity against COX-2 catalyzed PGE2 production from LPS-induced RAW 264.7 cells. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, *20*(14), 4035-4037.
- [46] Husain, A., Drabu, S., & Kumar, N. I. T. I. N. (2009). Synthesis and biological screening of di-and trisubstituted imidazoles. *Acta Pol. Pharm*, *66*(3), 243-248.
- [47] Basu, A., Jasu, K., Jayaprakash, V., Mishra, N., Ojha, P., & Bhattacharya, S. (2009). Development of CoMFA and CoMSIA models of cytotoxicity data of anti-HIV-1-phenylamino-1H-imidazole derivatives. *European journal of medicinal chemistry*, *44*(6), 2400-2407.
- [48] Edwards, T. G., Koeller, K. J., Slomczynska, U., Fok, K., Helmus, M., Bashkin, J. K., & Fisher, C. (2011). HPV episome levels are potently decreased by pyrrole-imidazole polyamides. *Antiviral research*, *91*(2), 177-186.
- [49] Laraba, M., Serrat, A., & Ouassaa, G. (2016). Etude in vitro de l'activité antioxydante des polyphénols isolés à partir d'une plante médicinale. *Mémoire de Master en Sciences Biologiques*. Université des Frères Mentouri, Constantine.

- [50] Brahmabhatt, H., Molnar, M., & Pavić, V. (2018). Pyrazole nucleus fused tri-substituted imidazole derivatives as antioxidant and antibacterial agents. *Karbala International Journal of Modern Science*, 4(2), 200-206.
- [51] Javid, A., Heravi, M. M., Bamoharram, F. F., & Nikpour, M. (2011). One-pot synthesis of tetrasubstituted imidazoles catalyzed by preyssler-type heteropoly acid. *E-Journal of Chemistry*, 8(2), 547-552.
- [52] Radziszewski, B. (1882). Ueber glyoxalin und seine homologe. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 15(2), 2706-2708.
- [53] Radziszewski, B. (1882). Ueber die Constitution des Lophins und verwandter Verbindungen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 15(2), 1493-1496.
- [54] Brackeen, M. F., Stafford, J. A., Feldman, P. L., & Karanewsky, D. S. (1994). An efficient and mild synthesis of highly substituted imidazoles. *Tetrahedron letters*, 35(11), 1635-1638.
- [55] Alikarami, M., & Amozad, M. (2017). One-pot synthesis of 2, 4, 5-trisubstituted imidazole derivatives catalyzed by btppc under solvent-free conditions. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 31(1), 177-184.
- [56] Alikarami, M., & Amozad, M. (2017). One-pot synthesis of 2, 4, 5-trisubstituted imidazole derivatives catalyzed by btppc under solvent-free conditions. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 31(1), 177-184.
- [57] Masteri-Farahani, M., Ezabadi, A., Mazarei, R., Ataeinia, P., Shahsavarifar, S., & Mousavi, F. (2020). A new nanocomposite catalyst based on clay-supported heteropolyacid for the green synthesis of 2, 4, 5-trisubstituted imidazoles. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(8), e5727.
- [58] Bahrami, K., Khodaei, M. M., & Nejati, A. (2011). One-pot synthesis of 1, 2, 4, 5-tetrasubstituted and 2, 4, 5-trisubstituted imidazoles by zinc oxide as efficient and reusable catalyst. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 142(2), 159-162.
- [59] Jagadishbabu, N., & Shivashankar, K. (2017). One-Pot Synthesis of 2, 4, 5-Triphenyl Imidazoles from 1, 2-Diols as Key Reagents. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 64(5), 474-480.
- [60] Marzouk, A. A., Abbasov, V. M., Talybov, A. H., & Mohamed, S. K. (2013). Synthesis of 2, 4, 5-triphenyl imidazole derivatives using diethyl ammonium hydrogen phosphate as green, fast and reusable catalyst. *World Journal of Organic Chemistry*, 1(1), 6-10.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both with rounded ends and a slight shadow effect.

Chapitre II : Partie expérimentale

I.2. Synthèse du produit de départ (benzile)

La synthèse s'est faite à partir de la benzoïne en suivant la procédure décrite par Caqueret. C et coll. [1]

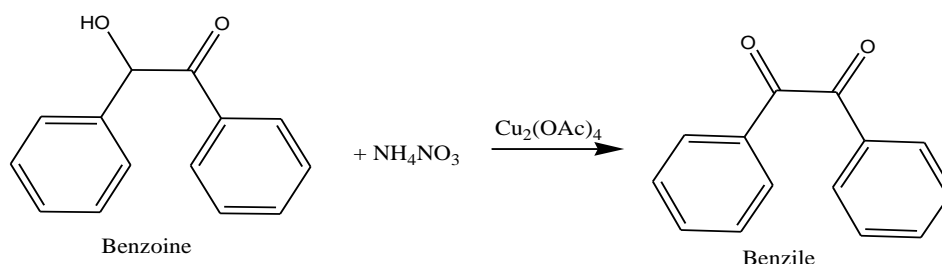


Figure 26. Synthèse du benzile par oxydation de la benzoïne

La synthèse s'est faite dans un ballon tricol de 100 mL surmonté d'un réfrigérant à boules, le tout étant disposé au-dessus d'un agitateur magnétique chauffant. Un thermomètre est placé sur l'un des cols du ballon afin de contrôler la température du milieu réactionnel.

Dans ce ballon sont ajoutés :

- 0,2 g d'acétate de cuivre ($n = 0,5$ mmol),
- 10,0 g de nitrate d'ammonium ($n = 62,5$ mmol),
- 21,2 g de benzoïne ($n = 50$ mmol),
- 70 mL d'un mélange acide acétique/eau (80 : 20) (v/v).

La solution de couleur bleu clair est mise sous agitation et portée à reflux pendant une heure. Assez rapidement, au bout de 10 min, le milieu réactionnel devient vert, couleur due à la formation du benzile.

Le contenu du ballon est alors transféré dans un erlenmeyer préalablement placé à l'étuve afin qu'il n'y ait pas de changement trop brutal de température lors du transfert, l'erlenmeyer est ensuite placé dans un bain d'eau froide puis dans un bain de glace. La formation des cristaux est complète en moins de 10 min. Les cristaux sont récupérés par filtration sur büchner et sont rincés avec une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, séché puis recristallisé dans de l'éthanol.

Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques du produit obtenu.

Tableau 4. Caractéristiques physico-chimiques du benzile préparé.

Aspect	Rendement (%)	P. de fusion (°C)	Phase mobile
Solide jaune	68	95°C	Heptane /acétate d'éthyle 75 :25 v/v

La pureté du produit obtenu a été vérifiée par la mesure de son point de fusion (95°C) et par l'enregistrement de son spectre IR (figure 27) qui met en évidence les bandes de vibrations

situées vers 2964 cm^{-1} , 1691 et 1660 cm^{-1} (bandes intenses), 1598 et 1420 cm^{-1} correspondant respectivement aux liaisons (C-H_{Ar}), (C=O), (C=C aromatique) caractéristique du produit pur.

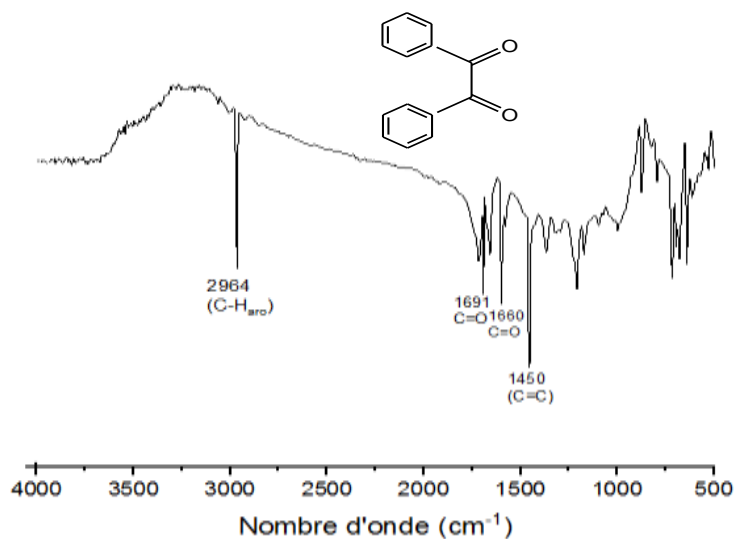


Figure 27. Spectre IR du benzile préparé.

Partie II. Techniques de caractérisation

II.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, qui permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et qui comporte actuellement les données de 69500 composés. La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ connue sur un échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques pour lesquelles la relation de BRAGG est vérifiée : $2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda$

- λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.
- θ : Angle de diffraction.
- d_{hkl} : Distance inter-réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.
- n : nombre entier. [2]

L'appareil de diffraction des rayons X utilisés dans le cadre de ce travail est un D8 Advane fourni par BRUKER.

II.2. Surface spécifique BET

Cette méthode, développée par Brunauer, Emmett et Teller (BET) permet de mesurer la surface spécifique d'un solide par adsorption-désorption d'azote à 77°K . Le principe de la méthode est basé sur l'adsorption physique d'un gaz N_2 par un solide avec une augmentation progressive de

la pression de ce gaz en isotherme jusqu'à la pression de saturation, suivi par une désorption. Le calcul de la surface spécifique se fait par détermination du volume d'azote adsorbé nécessaire pour former une monocouche. [2]

La caractérisation texturale des matériaux préparés a été réalisée au moyen d'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à la température de l'azote liquide (-196°C) sur un appareil de type ASAP 2020 Micrometrics

II.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption non destructives les plus utilisées. Cette technique de caractérisation permet d'obtenir des informations sur les modes vibratoires de molécules, et, en particulier sur la chimie des surfaces des catalyseurs hétérogènes. [3] Les spectres ont été enregistrés dans le domaine spectral (4000 à 500 cm^{-1}) sur spectromètre FT-IR IRTracer-100 fourni par Shimadzu.

II.4. Chromatographie sur couche mince

La chromatographie est un procédé physico-chimique de séparation des constituants d'un mélange liquide. Elle permet l'identification des composés présents. Elle repose sur les équilibres de concentration des composées entre deux phases non miscibles dont l'une, dite stationnaire, est emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support (silice de la plaque CCM) et l'autre dite mobile, se déplace au contact de la première. Nos CCM ont été réalisées sur des plaques en aluminium recouvertes de gel de silice. Les plaques ont été révélées sous une lampe UV. La présence d'une seule tâche confirme la pureté des composés préparés.

II.5. Point de fusion

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil de type SPM30 équipé d'un microscope du laboratoire pédagogique de chimie pharmaceutique du département de chimie de l'UMMTO.

Références

- [1] TP réalisé par Clémentine Caquert et al, Etudiants en deuxième année de BTS au lycée Pierre-Gilles de Gennes ; ENCPB (Paris 13e), encadrés par Xavier BATAILLE, 2017-2018.
- [2] Cheballah, S., & Dahmani, M. S., Etude comparative des systèmes : Hétéropolyanionique et pérovskite dans la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone (Doctoral dissertation, UMMTO), (2018).

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both ending in small circular curls.

***Chapitre III : Préparation et
caractérisation des polyoxometallates***

Les propriétés acide et redox d'un hétéropolyacide peuvent être modulées en substituant par exemple un atome de molybdène de l'unité de Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ par un autre élément de transition ou par substitution des protons par des contre ions métalliques ou alcalin. L'objectif de ce travail a été de préparer et caractériser par différentes techniques physico-chimiques différentes séries de catalyseurs à base d'argent, à savoir :

- L'hétéropolyacide : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
- Les hétéropolysels de formule $\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{AgMPMo}_{12}\text{O}_{40}$ avec $\text{M} : \text{Co}^{\text{II}}$
- Les sels acides de formule $\text{Ag}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($x=1$ et 2)
- Les sels acides à base de césium de formule $\text{CsA}_{0,5}\text{H}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{A} : \text{Co}, \text{Mn}$ avec $y=1$ et Sb avec $y = 0,5$) ont quant à eux été préalablement préparés et caractérisés dans un précédent travail.

Nous avons ensuite évalué leurs performances catalytiques dans la synthèse des imidazoles 2,4,5-trisubstitués.

I. Synthèse des polyoxometallates

I.1. Synthèse de l'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

La synthèse est basée sur la réaction de Copeaux améliorée par Rocchiccioli-Deltcheff et coll [1,2]. La réaction de formation de l'anion de Keggin s'écrit :



Cette synthèse nécessite les 2 étapes suivantes :

Étape 1 : Préparation du sel dissodique $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$

150g de molybdate de sodium Na_2MoO_4 sont dissous dans le mélange constitué de 217mL d'eau distillée et de 3,5mL d'acide orthophosphorique H_3PO_4 à 85% et laissé sous agitation pendant quelques minutes. Ensuite, 146,7mL d'acide perchlorique HClO_4 à 60% sont ajoutés. La précipitation est immédiate, la solution devient jaune : le sel dissodique se forme. Le mélange est laissé sous agitation puis filtré. Un précipité de couleur jaune est obtenu.

Étape 2 : Extraction de l'hétéropolyacide à l'éther.

60g du sel dissodique $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ préparé sont dissous dans 75ml d'eau acidifiée par 18,8ml d' HCl 37% concentré (2M). L'hétéropolyacide est extrait par addition d'éther. Trois phases sont alors observées : une phase supérieure qui est l'excès d'éther, une phase médiane aqueuse de couleur jaune clair qui contient le reste des phosphomolybdates et une phase dense inférieure contenant l'éthérate de l'hétéropolyacide. Après décantation, la phase lourde du complexe éther-acide-eau est récupérée, on lui ajoute la moitié de son volume en eau. Cette dernière est

eau. Cette dernière est mise à cristalliser à 4°C. Des cristaux jaunes translucides de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ sont récupérés et séchés. Ils s'effleurissent en donnant l'hydrate à $13H_2O$.

I.2. Synthèse du sel d'argent et du sel d'argent substitué de formule $AgMPMo_{12}O_{40}$

La préparation des hétéropolysels se fait par voie aqueuse, [1] elle est réalisée en solution par échange des protons solvatés avec les cations désirés. Le sel insoluble précipite alors lors de l'ajout du composé contenant le cation d'argent.

a. Synthèse du sel d'argent $Ag_3PMo_{12}O_{40}$

Le sel $Ag_3PMo_{12}O_{40}$ est obtenu par précipitation à partir de l'acide phosphomolybdique $H_3PMo_{12}O_{40}$ selon l'équilibre suivant :



Une solution mère d'acide $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$ (0,1M) constituée de 5,15g d'acide phosphomolybdique dans 25 ml d'eau distillée est préparée. A cette solution est ajoutée une solution aqueuse de $AgNO_3$ (0,04M) versée goutte à goutte dans les rapports stœchiométriques. Une fois le précipité formé, le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1h. Le précipité blanc formé est ensuite filtré sous vide, lavé et séché à l'étuve à 50°C pendant une nuit.

b. Synthèse du sel d'argent substitué de formule $AgMPMo_{12}O_{40}$ (M : Co)

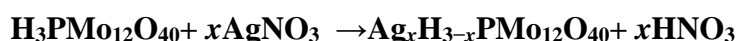
La méthode consiste à précipiter l'hétéropolysel $AgMPMo_{12}O_{40}$ (M^{n+} : Co^{II}) à partir de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$, selon l'équilibre suivant :



La synthèse s'est faite en utilisant une solution mère d'acide $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$ (0,1M), une solution de $CoCl_2 \cdot 4H_2O$ à 0,2M et une solution de $AgNO_3$ (0,04M) mélangés dans les rapports stœchiométriques. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant une heure puis filtré sous vide et lavé à l'eau distillé. Le produit récupéré est séché à l'étuve à 50°C pendant une nuit.

I.3. Synthèse des sels acides de formule $Ag_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ (x=1 et 2)

Les sels acides de type Keggin de formule $Ag_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ont été préparés par précipitation à partir de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$ selon le protocole décrit par Zieba et coll. [3]



A 10 ml d'une solution aqueuse de $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$ (0,1M), une solution de $AgNO_3$ (0,04M) est ajoutée dans les rapports stœchiométriques. Le mélange est vigoureusement agité durant une heure puis séché à l'étuve à 80°C pendant une nuit.

II. Caractérisation physico-chimique des hétéropolysels

II.1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier IR-TF

1200 à 400 cm^{-1} est le domaine spectral où sont situées les bandes de vibration caractéristiques des polyoxometallates de type Keggin. Les spectres obtenus sont illustrés par les figures 28 et 29 ci-dessous.

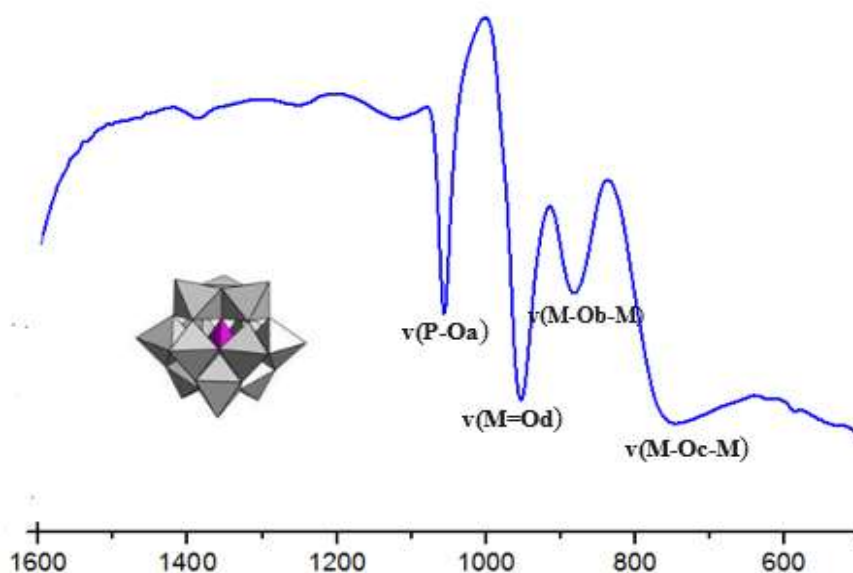


Figure 28. Spectre FT-IR de l'acide 12-phosphomolybdique.

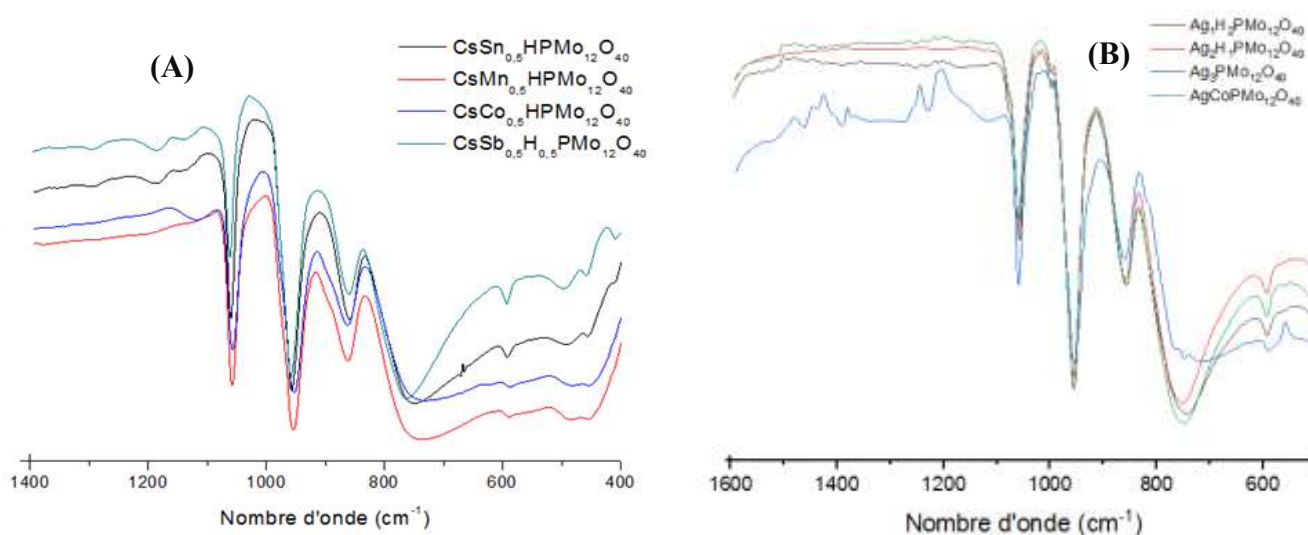


Figure 29. Spectres FT-IR de (A) : des sels acides à base de césium de formule $\text{CsA}_{0,5}\text{H}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (A : Co, Sn, Mn avec $y=1$ et Sb avec $y = 0,5$) et (B) : des sels acides à base d'argent de formule $\text{Ag}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($x= 1$ et 2) et $\text{AgCoPMo}_{12}\text{O}_{40}$.

L'ensemble des spectres obtenus présentent tous les 4 bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Keggin liées aux 4 types d'oxygènes de la structure [4-5]. Avec :

- $\nu_{as}(P-O_a)$: correspond à la vibration asymétrique de la liaison phosphore-oxygène observée à 1065cm^{-1} (bande intense).
- $\nu_{as}(M-O_t)$: attribuée à la vibration asymétrique de la double liaison métal-oxygène terminal observée à 960cm^{-1} (bande intense).
- $\nu_{as}(M-O_b-M)$: attribuée à la vibration des liaisons métal-oxygène de jonction par sommets de deux groupements trimétalliques observées à 875cm^{-1} .
- $\nu_{as}(M-O_c-M)$: se rapporte à la vibration des liaisons métal-oxygène liant deux octaèdres à l'intérieur du même groupement trimétalliques observées à 785cm^{-1} (bande large).

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des fréquences des bandes de vibrations obtenues.

Tableau 5. Fréquences des bandes des vibrations IR des polyoxometallates préparés.

POMs	Fréquences de vibration IR (cm^{-1})			
	$\nu_{as}(P-O_a)$	$\nu_{as}(M-O_t)$	$\nu_{as}(M-O_b)$	$\nu_{as}(M-O_c)$
CsSn_{0,5}HPMo₁₂O₄₀	1055	953	865	755
CsMn_{0,5}HPMo₁₂O₄₀	1056	954	864	749
CsCo_{0,5}HPMo₁₂O₄₀	1057	956	862	750
CsSb_{0,5}H_{0,5}PMo₁₂O₄₀	1058	957	863	760
Ag₁H₂PMo₁₂O₄₀	1064	955	850	743
Ag₂H₁PMo₁₂O₄₀	1064	955	850	754
Ag₃PMo₁₂O₄₀	1066	955	855	754
AgCoPMo₁₂O₄₀	1064	955	850	754

II.2. Surface spécifique BET

Les surfaces spécifiques des catalyseurs préparés sont répertoriées dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6. Surfaces BET des catalyseurs préparés.

Catalyseurs	Surface spécifique (m^2/g)
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	5,00
Ag ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	4,94
Ag ₁ H ₂ PMo ₁₂ O ₄₀	3,40
Ag ₂ H ₁ PMo ₁₂ O ₄₀	4,84
AgCoPMo ₁₂ O ₄₀	28,00
CsSn _{0,5} HPMo ₁₂ O ₄₀	28,00
CsMn _{0,5} HPMo ₁₂ O ₄₀	19,00
CsCo _{0,5} HPMo ₁₂ O ₄₀	37,00
CsSb _{0,5} H _{0,5} PMo ₁₂ O ₄₀	17,00

D'après les résultats obtenus, la surface spécifique enregistrée dans le cas de l'hétéropolyacide H₃PMo₁₂O₄₀ est très faible, et ce, en raison de la présence d'eau d'hydratation ($5\text{m}^2/\text{g}$).

Comme le montre les résultats du tableau 6, les surfaces spécifiques obtenues pour l'ensemble des sels d'argent sont très faibles ne dépassant pas $5\text{m}^2/\text{g}$. La surface spécifique du $\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ obtenue correspond quant à elle à celle décrite par la littérature dans le cas où AgNO_3 est utilisé comme précurseur. [6]

Comme cela a également été décrit dans la littérature [7,8] de petites surfaces ont été mesurées pour les sels d'argent préparés selon la procédure que nous avons suivie. Selon Parent et Moffat, [8] la précipitation des sels en présence d'un déficit en cation Ag^+ (par rapport à la composition stœchiométrique de $\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) devrait vraisemblablement piéger les protons résiduels dans la structure cristallographique, conduisant ainsi à un blocage des micropores et donc à une diminution des surfaces.

Dans le cas des hétéropolysels de formule $\text{CsA}_{0,5}\text{H}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (A: Co, Mn, Sb ou Sn), les surfaces obtenues sont relativement faibles variant de 17 à $37\text{m}^2/\text{g}$. Cette diminution peut être due à l'occupation des pores par le Co^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} et Sb^{3+} entraînant ainsi un entassement de la structure. [9] La stœchiométrie de l'agent précipitant a probablement eu elle aussi une influence considérable sur la surface des solides.

II.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme des rayons X du $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est représenté par la figure ci-dessous.

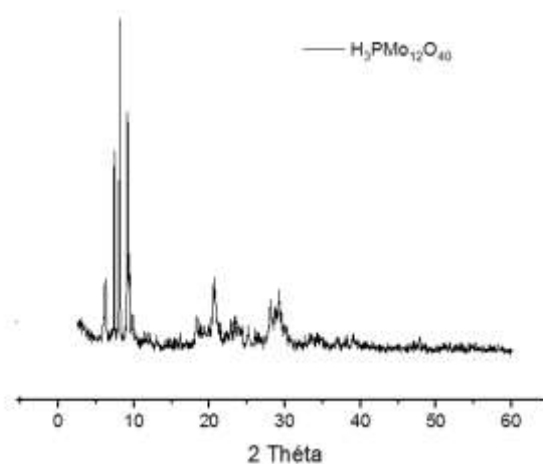


Figure 30. Diffractogramme des RX de l'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Il ressort de ce résultat que le $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ cristallise dans un système cristallin triclinique caractéristique du POM cristallisé à $13\text{-}14\text{H}_2\text{O}$. [1]

Les diffractogrammes des rayons X des sels d'argent sont illustrés par la figure 31.

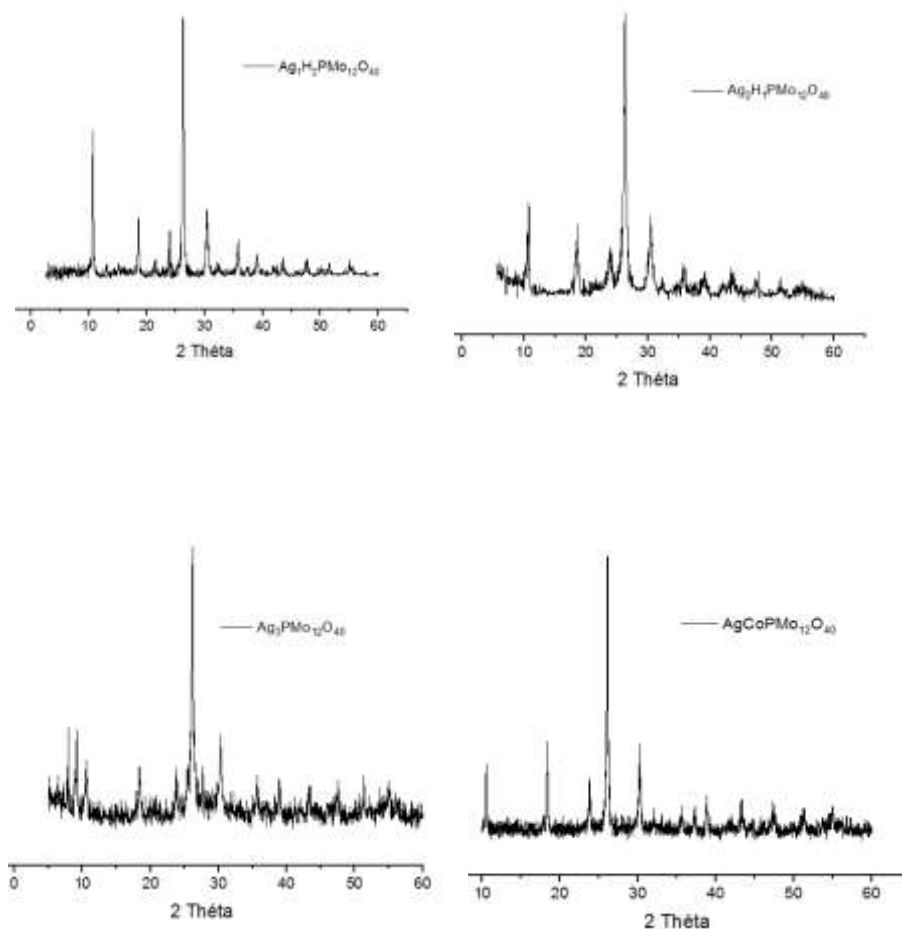


Figure 31. Diffractogrammes des RX des sels acides de formule $Ag_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ($x= 1,2$) et $AgCoPMo_{12}O_{40}$

On observe sur celui du sel d'argent $Ag_3PMo_{12}O_{40}$ les raies caractéristiques du système cristallin cubique. Dans notre cas, le sel d'argent a été préparé à partir d'une solution d' $AgNO_3$, ce résultat confirme ce qui a été décrit dans la littérature [10] et prouve donc l'effet du précurseur utilisé sur la cristallinité des matériaux préparés.

Les sels acides à base d'argent ($Ag_1H_2PMo_{12}O_{40}$ et $Ag_2H_1PMo_{12}O_{40}$) et le sel à base de cobalt ($AgCoPMo_{12}O_{40}$) sont isotypes de celui du sel d'argent $Ag_3PMo_{12}O_{40}$. Les diffractogrammes montrent la présence d'une seule phase de structure cubique. A titre d'exemple, il a été établi qu'avec l'augmentation de la teneur en Ag, les paramètres de réseau diminuent progressivement de $a_0 = 12,5 \text{ \AA}$ pour $H_3PW_{12}O_{40}$ à $a_0 = 11,8 \text{ \AA}$ pour le sel d'argent pur $Ag_3PMo_{12}O_{40}$. [3] Ainsi, ces résultats sont cohérents avec les données précédentes montrant une seule phase de sels Ag avec une bonne cristallinité lorsque la teneur en argent $x > 1$.

Enfin, les sels acides à base de césium de formule $CsA_{0,5}H_yPMo_{12}O_{40}$ ($A : Co, Sn, Mn$ avec $y=1$ et Sb avec $y = 0,5$) dont les diffractogrammes sont illustrés par la figure 32 cristallisent

également dans un système cubique, ce qui est connu dans le cas de la présence de gros cations comme le Cs^+ comme contre ion. [7] Ces résultats suggèrent que la structure cubique, attribuée aux sels de gros cation tel que Cs, est conservée après la substitution partielle des ions césium par les ions Sb, Co, Mn et Sn.

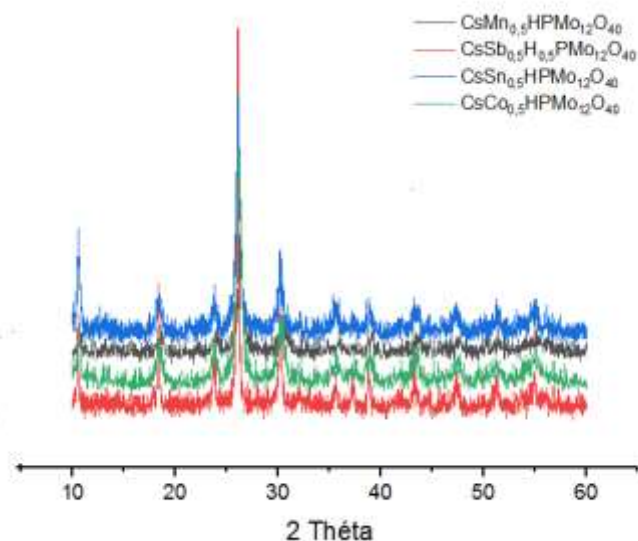


Figure 32. Diffractogrammes des RX des sels acides de formule $\text{CsA}_{0.5}\text{H}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (A : Co, Sn, Mn avec $y=1$ et Sb avec $y = 0,5$)

Références

- [1] Copaux, H., *Annales de Chimie*, (1909), 17, 217.
- [2] Rocchiccioli-Deltcheff, C., (1976). *Spectro chimica. Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 32(3), 587-597.
- [3] Zieba, A., Matachowski, L., Gurgul, J., Bielańska, E., & Drelinkiewicz, A. (2010). Transesterification reaction of triglycerides in the presence of Ag-doped $H_3PW_{12}O_{40}$. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 316(1-2), 30-44.
- [5] Deltchef, C.R. (1983). *Inorg. Chem.*, 22,207.
- [6] Javidi, J., Esmailpour, M., Rahiminezhad, Z., & Dodeji, F. N. (2014). Synthesis and characterization of $H_3PW_{12}O_{40}$ and $H_3PMo_{12}O_{40}$ nanoparticles by a simple method. *Journal of Cluster Science*, 25(6), 1511-1524.
- [7] Amitouche, D., Mazari, T., Rekhila, G., Rabia, C., & Trari, M. (2020). Preparation and Characterization of $Ag_3PMo_{12}O_{40}$: Application to Photocatalytic Rhodamine B Oxidation Under Solar Light. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(4), 1404-1411.
- [8] Okuhara, T., Mizuno, N., & Misono, M. (1996). Catalytic chemistry of heteropoly compounds. In *Advances in catalysis* (Vol. 41, pp. 113-252). Academic Press.
- [9] Parent, M. A., & Moffat, J. B. (1996). Metal– Oxygen Cluster Compounds (Heteropoly Oxometalates) of 1B and 3B Monovalent Cations and Their Micropore Structure. *Langmuir*, 12(15), 3733-3739.
- [10] Bouzid Chelighèm, Thèse de doctorat Université de Paris 6 (1997).

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both with rounded ends and small circular details at the corners.

Chapitre IV : Résultats et discussion

Ce dernier chapitre décrit l'étude des propriétés catalytiques des polyoxometallates préparés dans la synthèse des imidazoles 2, 4, 5-trisubstitués.

I. Optimisation des paramètres de la réaction

L'optimisation des paramètres de la réaction est une étape indispensable à réaliser avant de pouvoir entamer les tests catalytiques. Ainsi, il est possible de comparer les différents polyoxometallates préparés dans des conditions opératoires identiques. Pour cela, l'hétéropolyacide $H_3PMO_{12}O_{40}$ a été choisi comme catalyseur de référence.

I.1. Tests préliminaires

I.1.1. Effet du temps de réaction

L'influence du temps sur le rendement en produit de la réaction a été étudiée en présence de benzile (0,5mmol), de benzaldéhyde (0,5mmol), d'acétate d'ammonium (0,5mmol) et d'hétéropolyacide (1mol%) à reflux sans solvant sous agitation vigoureuse à 100°C. Le suivi de la réaction s'est fait par CCM. A la fin de la réaction, le mélange a été refroidi à température ambiante et mélangé avec 10cm³ d'eau glacée puis filtré. Le produit solide récupéré a par la suite été purifié par recristallisation en utilisant de l'éthanol comme solvant puis séché à l'air libre.

Les résultats obtenus sont illustrés par la figure ci-dessous.

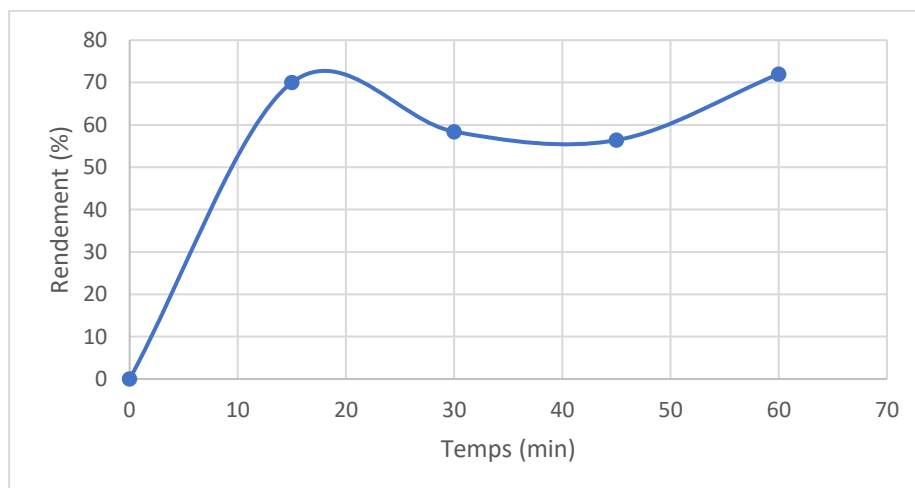


Figure 33. Rendements obtenus en fonction du temps

Selon les résultats de cette étude, 15 minutes de réactions conduisent à un rendement de 70%. Le rendement diminue par la suite au cours du temps en passant de 70% à 58 et 56% quand le temps de réaction est de 30 et 45 min respectivement. Au-delà, le rendement augmente de nouveau et atteint 72% au bout d'une heure de réaction.

Ce résultat montre que dans le cadre de notre étude, 15 min de réaction est le temps optimal qu'il faut pour obtenir le maximum de rendement en imidazole 2,4,5-tri substitués en une courte durée.

I.1.2. Effet de la nature du solvant

Le même protocole que celui décrit précédemment a été utilisé en présence de 1 mol% de catalyseur à reflux en utilisant un volume de 0,5cm³ de différents solvants. Le suivi des réactions s'est fait par CCM jusqu'à épuisement totale du produit de départ.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 7.

Tableau 7. Effet de la nature du solvant sur le rendement en produit de la réaction.

Solvant	Temps (min)	T (°C)	Rendement (%)
Sans	60	100	55
Ethanol	15	78	68
Ethanol	18	78	67
Chloroforme	20	61	64
Acétone	15	56	45

D'après les résultats obtenus, la nature du solvant influence les rendements de la réaction. Le meilleur rendement (68%) est obtenu après 15 minutes de réaction avec l'éthanol.

L'utilisation du chloroforme a conduit à un rendement de 64%, tandis que le rendement le plus faible est obtenu en présence de l'acétone comme solvant.

I.1.3. Effet de la masse du catalyseur

Les tests catalytiques ont été réalisés en utilisant différentes masses de catalyseur à reflux dans 0,5cm³ d'éthanol sous agitation vigoureuse à 78°C.

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 8. Effet de la masse du catalyseur sur les rendements.

% mol du catalyseur	m _{exp} du produit (mg)	Rendement (%)
0	30	20
0,1	86	58
1	100,6	68
2	100,8	68
3	100,7	68
4	100,7	68
5	89	60
6	78	53

Une augmentation des rendements avec l'augmentation du % en mol de catalyseur est observée (figure 34). Travailler sans catalyseur a conduit à un rendement de 20%, tandis

que des rendements de 58 et 68% sont obtenus avec un % de catalyseur de 0,1 et 1 respectivement. Puis, à partir d'1mol % jusqu'à 4 mol %, un palier est observé à 68% de rendement pour ensuite diminuer à partir de 5 mol %.

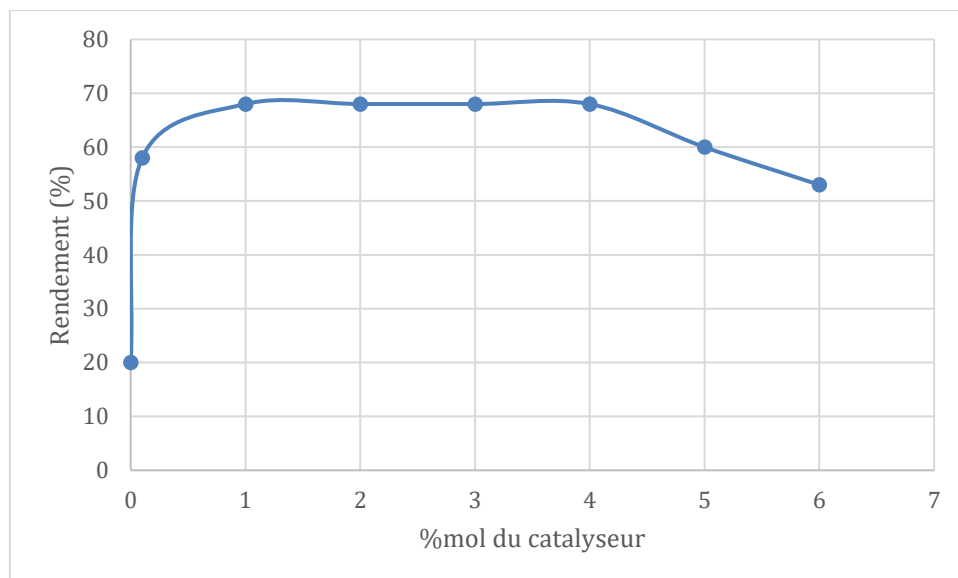


Figure 34. Rendements obtenus en fonction de la quantité du catalyseur

A cet effet, l'ensemble de ces résultats montrent que les meilleurs rendements sont obtenus dans les conditions opératoires suivantes :

- Une durée de réaction de 15min
- Une masse de catalyseur de 10,3mg (1mol%)
- L'éthanol comme solvant à 78°C.

Ce sont ces résultats que nous allons appliquer pour la suite des tests catalytiques.

II. Performances catalytiques des matériaux préparés

II.1. Effet de la composition chimique du catalyseur

L'influence de la nature du catalyseur sur le rendement en produit de la réaction a été étudiée dans les conditions préalablement définies selon le protocole décrit dans le chapitre II. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 9.

Tableau 9. Effet de la nature du catalyseur sur le rendement en 2,4,5-triphenylimidazole

Entrée	Catalyseurs	Rdt (%)	P _{fusion} obtenu (°C)	P _{fusion} litterature
1	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	68	274	272–273 [1]
2	Ag ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	22	273	
3	AgCoPMo ₁₂ O ₄₀	74	274	
4	Ag ₁ H ₂ PMo ₁₂ O ₄₀	39	271	
5	Ag ₂ H ₁ PMo ₁₂ O ₄₀	64	271	
6	CsMn _{0,5} HPMo ₁₂ O ₄₀	64	272	
7	CsCo _{0,5} HPMo ₁₂ O ₄₀	68	272	
8	CsSb _{0,5} H _{0,5} PMo ₁₂ O ₄₀	73	274	

Conditions : benzile (0,5mmol), benzaldéhyde (0,5mmol), NH₄OAc(0,5mmol), POMs (1mol%), 0,5cm³ d'EtOH, 78°C durant 15 min.

On constate une baisse significative du rendement qui passe de 64 à 22% quand les protons de l'hétéropolyacide sont complètement substitués par les ions Ag⁺. Ce résultat suggère donc que la présence des ions Ag⁺ seuls dans le POM ne favorise pas la formation du 2,4,5-triphénylimidazole.

D'autre part, on constate que la substitution partielle des protons par l'argent améliore le rendement, en effet il augmente de 22% à 39 et 64% en présence des sels acide d'argent de formule Ag₁H₂PMo₁₂O₄₀ et Ag₂H₁PMo₁₂O₄₀ respectivement.

La même observation est faite en présence des sels acides de césium de formule CsA_{0,5}H_yPMo₁₂O₄₀ (A : Co, Mn avec y=1 et Sb avec y = 0,5).

Enfin, la substitution partielle des protons du H₃PMo₁₂O₄₀ par l'argent et le cobalt mais aussi par le césium et l'antimoine semble favoriser la formation du produit de la réaction. En effet, les sels AgCoPMo₁₂O₄₀ et CsSb_{0,5}H_{0,5}PMo₁₂O₄₀ conduisent aux meilleurs rendements de l'ordre de 74 et 73% respectivement.

L'utilisation d'un catalyseur ayant une acidité de Bronsted seule ne semble pas être suffisant pour atteindre un maximum de rendement en 2,4,5-triphenylimidazole. Par contre, l'emploi d'un catalyseur ayant une acidité mixte de Bronsted-Lewis associée à un pouvoir redox modéré, apporté dans notre cas par la présence du cobalt et de l'antimoine, conduit à un meilleur rendement.

II.2. Effet de la nature de l'aldéhyde

La portée du substrat de la réaction a été évaluée en utilisant une variété d'aldéhydes avec le meilleur catalyseur.

Afin de mener à bien cette étude, le $\text{AgCoPMo}_{12}\text{O}_{40}$ a été sélectionné en raison de sa meilleure activité catalytique. Le $\text{CsSb}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ n'a pas été testé ici en raison de la faible quantité disponible.

II.2.1. Synthèse à partir du benzile

La réaction a été réalisée dans les conditions optimisées selon le protocole décrit dans le chapitre II et les résultats obtenus sont portés dans le tableau 10.

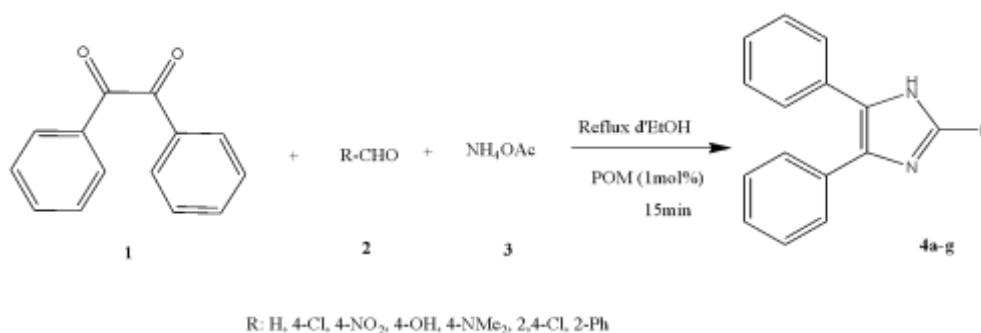
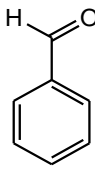
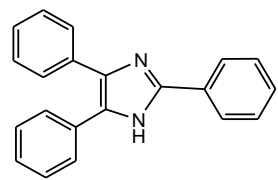
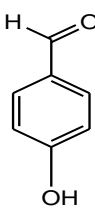
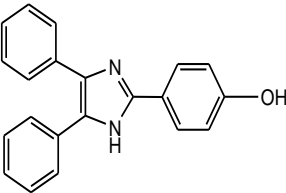
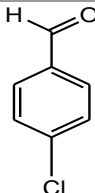
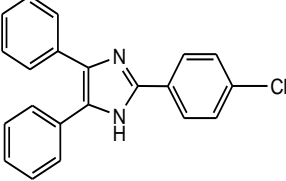
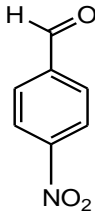
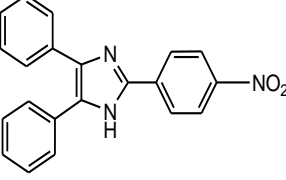
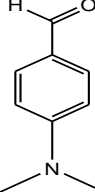
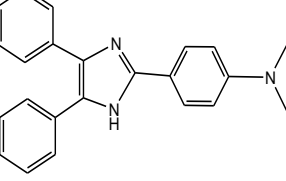
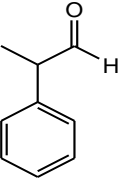
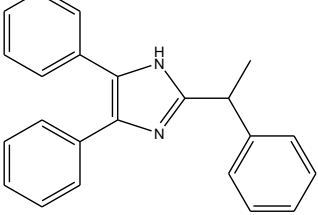
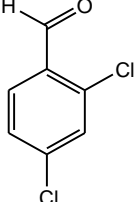
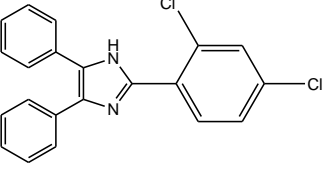


Figure 35. Synthèse des imidazoles 2,4,5-trisubstitués en variant les aldéhydes (4a-g)

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la majorité des réactions ont bien fonctionné. Les aldéhydes ayant conduit aux meilleurs rendements sont le benzaldéhyde, le 4-chlorobenzaldéhyde et le 4-nitrobenzaldéhyde avec des rendements de 74, 71 et 87% respectivement. Des rendements modérés sont obtenus en présence du 4-hydroxybenzaldéhyde et du 2-phénylpropanal avec 47 et 50% respectivement tandis que le 2,4-dichlorobenzaldéhyde conduit au rendement le plus faible (5%).

Tableau 10. La variation des aldéhydes avec le meilleur catalyseur.

Produit	Aldéhyde	Produits	Nom IUPAC	Rendement (%)
4a			2,4,5-triphenyl-1H-imidazole	74
4b			4-(4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl)phenol	47
4c			2-(4-chlorophenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazole	71
4d			2-(4-nitrophenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazole	87
4e			N,N-dimethyl-4-(4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl)benzenamine	22
4f			4,5-diphenyl-2-(1-phenylethyl)-1H-imidazole	50
4g			2-(2,4-dichlorophenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazole	05

Conditions : benzile (0,5mmol), aldéhyde (0,5mmol), NH₄OAc (0,5mmol), POM (1mol%), 0,5cm³ d'EtOH, 78°C durant 15 min.

Le 4-nitrobenzaldéhyde est l'aldéhyde qui présente la meilleure activité catalytique (87%), car le groupement NO_2 est plus attracteur par rapport aux autres groupements du 4-hydroxybenzaldéhyde, 4-(diméthylamino) benzaldéhyde, et du 2,4-dichlorobenzaldéhyde [1] qui conduisent à la diminution des rendements passant à 47, 22 et 5% respectivement.

Une faible augmentation est observée pour le 2-phénylpropanal à 50%, cela est peut-être dû à leurs faibles effets attracteurs. [1]

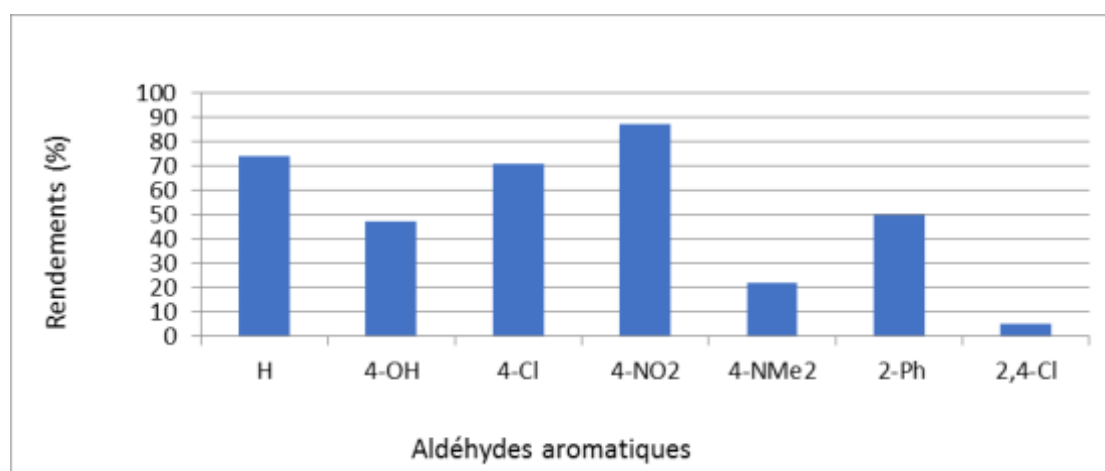


Figure 36. Rendements en fonction de la variation des aldéhydes.

Le tableau ci-dessous décrit les différents produits obtenus.

Tableau11. Propriétés physico-chimiques des imidazoles 2,4,5-trisubstitués obtenus (4a-g).

Produit	P _{fusion} obtenu (°C)	P _{fusion} litterature (°C)	v IR (cm ⁻¹)
4a	272-274	272-273 [2]	3400 (N-H), 3050 (C-H), 1650 (C=C), 1570 (C=N), 1220 (C-N).
4b	254-256	256-257 [2]	3409 (N-H), 3260 (O-H), 1596 (C=C), 1510 (C=N), 1219 (C-N)
4c	261-262	262-263[2]	3450 (N-H), 1600 (C=C), 1580 (C=N), 1345 (C-N)
4d	233-234	232-233 [3]	3422 (N-H), 1593 (C=C), 1517 (C=N), 1515 (NO ₂), 1335 (NO ₂)
4e	255-257	257-259 [4]	3050 (C-H), 2850 (C-H), 1615 (C=C), 1600 (C=N), 1360 (C-N)
4f	274-276	276-277[5]	3449 (N-H), 3130 (C-H), 1621 (C=C), 1596 (C=N), 1201 (C-N)
4g	173-175	174-176 [6]	3415 (N-H), 1620 (C=C), 1581 (C=N), 1330 (C-N)

II.2.2. Synthèse à partir l'isatine

Les résultats catalytiques portés dans le tableau 12 représentent les rendements en imidazole 2,4,5-trisubstitués obtenus par variations des aldéhydes en utilisant comme réactif de départ l'isatine, en utilisant les conditions réactionnelles préalablement établie.

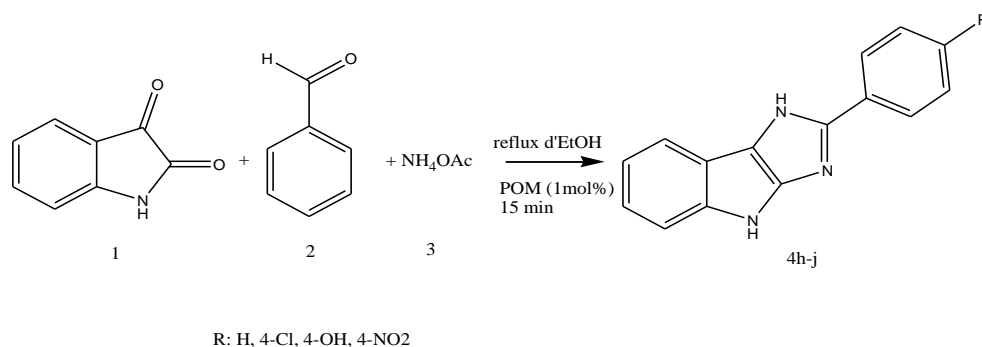


Figure 37. Synthèse des imidazoles 2,4,5-trisubstitués en variant les aldéhydes (4h-j)

Comme indiqué dans la figure ci-dessous, les aldéhydes aromatiques portant des groupes donneurs d'électrons ou attracteurs d'électrons ainsi que les aldéhydes hétérocycliques ont réagi avec succès et nous donnent des rendements élevés. [7]

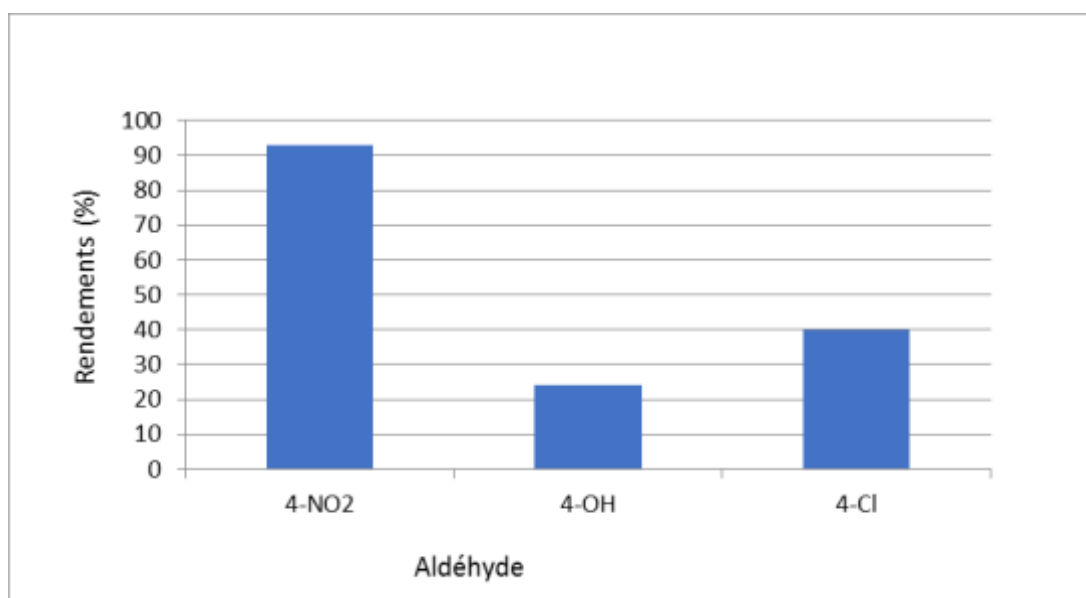
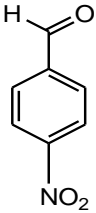
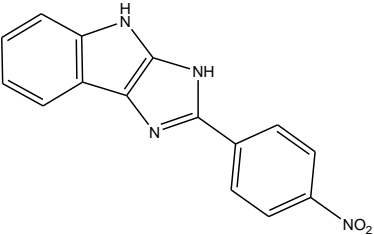
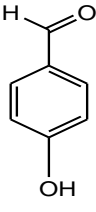
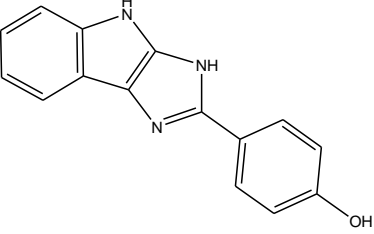
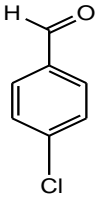
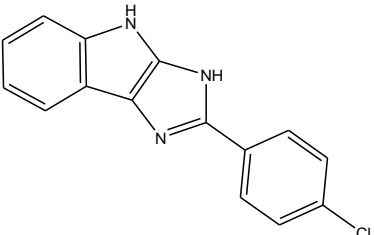


Figure 38. L'évaluation des rendements par variations des aldéhydes en utilisant l'Isatine.

En effet, le 4-nitrobenzaldehyde nous conduit à un excellent rendement (92%) par rapport aux autres aldéhydes où une diminution des rendements est observée avec le 4-chlorobenzaldéhyde et le 4-hydroxybenzaldehyde (40 et 24% respectivement).

A la lumière de ces résultats, on conclut que le 4-nitrobenzaldehyde est l'aldéhyde le plus performant qui conduit à un maximum de rendement en produit de la réaction à partir de l'isatine comme produit de départ. Le tableau ci-dessous résume les différentes molécules obtenues.

Tableau 12. Variation des aldéhydes en utilisant Isatine

Produit	Aldéhyde	Produit	Nom IUPAC	Rdt (%)
4h			3,4-dihydro-2-(4-nitrophenyl)imidazo[4,5-b]indole	93
4i			4-(3,4-dihydroimidazo[4,5-b]indol-2-yl)phenol	24
4j			2-(4-chlorophenyl)-3,4-dihydroimidazo[4,5-b]indole	40

Conditions : isatine (0,5mmol), aldéhyde(0,5mmol), NH₄OAc (0,5mmol), POM (1mol%), 0,5cm³ d'EtOH, 78°C durant 15 min.

Tableau 13. Propriétés physico-chimiques des imidazoles 2,4,5-trisubstitués obtenus (4h-j).

Produit	P _{fusion} obtenu (°C)	P _{fusion} litterature (°C)
4h	106-108	108-110 [8]
4i	107-109	-
4j	111-113	112-114 [8]

III.3. Recyclage et réutilisation du catalyseur $\text{AgCoPMo}_{12}\text{O}_{40}$

La réutilisation du catalyseur a été étudiée dans les conditions optimisées selon la réaction ayant donné le composé 4a. Pour cela, une méthode simple et rapide a été suivie. Cette dernière consiste à récupérer le filtrat qui contient le catalyseur soluble dans le premier cycle de la réaction et le réutiliser dans un second cycle de réaction sans rajouter de catalyseur. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau 14.

Tableau 14. Les rendements obtenus durant le recyclage de catalyseur.

Cycle	Rendement (%)	Point de fusion (°C)
1	74	274
2	70	273
3	57	273

Le processus de réutilisation du catalyseur a été réalisé 3 fois. On constate une très légère diminution des rendements entre le premier et le deuxième cycle passant de 74 à 70%. C'est au bout du troisième cycle qu'une baisse significative du rendement est observée (57%). Cette diminution de l'activité catalytique est probablement due à la diminution de l'acidité du milieu réactionnel, ce dernier est en effet encore plus dilué après le second cycle. (figure 39)

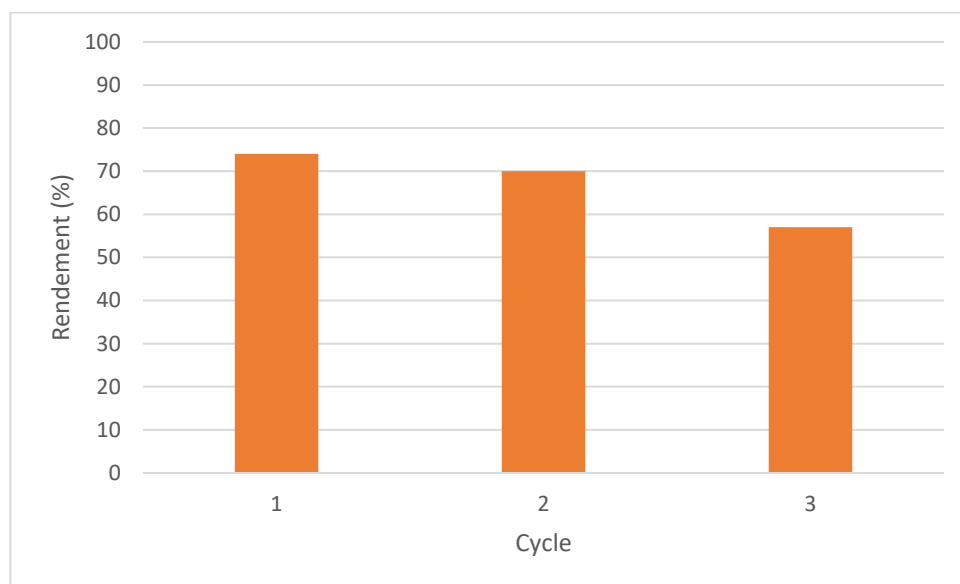


Figure 39. L'évaluation des rendements en fonction des réactions faites pour le recyclage des catalyseurs

III.4. Proposition de mécanisme pour la synthèse d'imidazoles 2,4,5-trisubstitués

Le mécanisme le plus probable pour la synthèse des imidazoles 2,4,5-trisubstitués est présenté dans la figure 40. Initialement, le catalyseur acide peut activer les groupes carbonyle de l'aldéhyde 2 et du benzile 1 pour diminuer l'énergie de l'état de transition. Puis l'attaque nucléophile de l'azote de l'ammoniac, obtenu à partir de NH_4OAc sur le groupement carbonyle protoné 7, conduit à la formation de l'intermédiaire diamine 8. Cet intermédiaire en présence de POM, se condense avec le benzile 9 pour former l'intermédiaire 11 qui dans son tour se réorganise en imidazoles trisubstitués 4a-g par un [1,5]-H shift. [1]

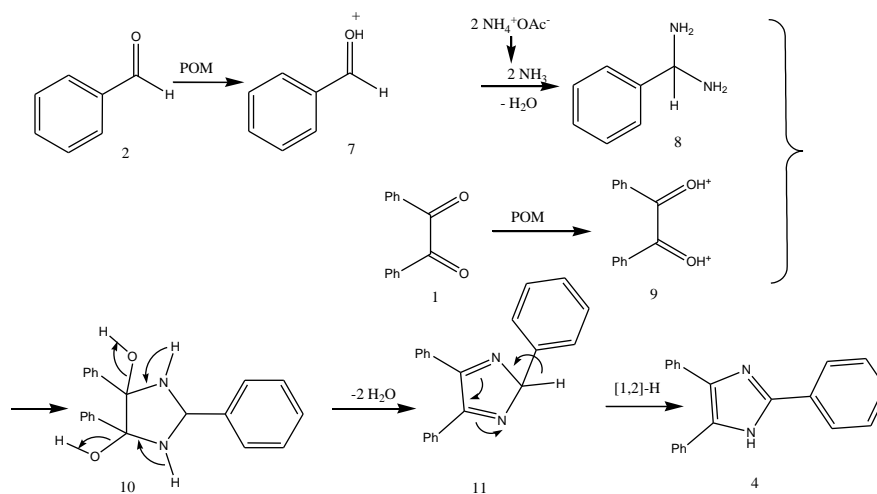


Figure 40. Mécanisme proposé pour la synthèse d'imidazoles 2,4,5-trisubstitués

Références

- [1] Ghodsi Mohammadi Ziarani a, Alireza Badiei b, Negar Lashgari a,b, Zahra Farahani a ,a Department of Chemistry, Alzahra University, Vanak Square, P.O. Box 1993893973, Tehran, Iran,b School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran, Received 4 November 2012; accepted 18 January 2013
- [2] Kidwai M, Mothsra P, Bansal V, Somvanshi RK, Ethayathulla AS, Dey S, Singh TP (2007) *J Mol Catal A Chem* 265:177
- [3] J. Sangshetti, N. Kokare, A. Kotharkar, D. Shinde, *Mont. Fur. Chemie* 139, 125 (2008)
- [4] Wang, L. M., Wang, Y. H., Tian, H., Yao, Y. F., Shao, J. H., & Liu, B. (2006). Ytterbium triflate as an efficient catalyst for one-pot synthesis of substituted imidazoles through three-component condensation of benzil, aldehydes and ammonium acetate. *Journal of Fluorine Chemistry*, 127(12), 1570-1573.
- [5] (a) Davidson, D.; Weiss, M.; Jelling, M. *J. Org. Chem.* 1937, 2, 319;
- [6] 12. Lombardino JG (1972) DE 2155558 [(1973) US 3772441]
- [7] Saman Damavandi a, Reza Sandaroos b, a Department of Chemistry, Sarvestan Branch, Islamic Azad University, Sarvestan, Iran, b Department of Chemistry, Faculty of Science, Birjand University, Birjand, Iran, Received 23 July 2011; accepted 10 December 2011
- [8] Kumar, N., Sharma, P. K., Garg, V. I. K., & Singh, P. (2011). Synthesis and Anticonvulsant Activity of Novel Substituted Phenyl. *Current Research in Chemistry*, 3(2), 114-120.



Conclusion

Conclusion

L'objectif de ce travail a été d'étudier l'activité catalytique des polyoxometallates de type Keggin dans la réaction de synthèse des imidazoles 2,4,5-trisubstitués selon une stratégie simple et efficace. Dans ce contexte, différents polyoxometallates de formule $H_3PMo_{12}O_{40}$, $Ag_3PMo_{12}O_{40}$, $Ag_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ($x= 1$ et 2) et $AgCoPMo_{12}O_{40}$ ont été synthétisés, caractérisés et testés dans la réaction de synthèse d'imidazoles trisubstitués. D'autre part, une série de polyoxometallates de type $CsA_{0,5}H_yPMo_{12}O_{40}$ ($A : Co, Mn$ avec $y=1$ et Sb avec $y = 0,5$) a également été testé dans la même réaction de synthèse.

Les caractérisations physico-chimiques des polyoxometallates synthétisés ont permis de vérifier qu'ils sont de structure Keggin et que la méthode de synthèse utilisée est fiable.

L'analyse IR a montré que tous les POMs préparés et testés présentent les bandes de vibrations caractéristiques de l'anion de Keggin et que la substitution des protons de l'hétéropolyacide par les ions Co^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} et Sb^{3+} ne modifie pas la structure de cet anion.

La diffraction des RX a confirmé que la structure de $H_3PMo_{12}O_{40}$ est triclinique et que les hétéropolysels préparés sont de structure cubique. Les raies supplémentaires observées sur les diffractogrammes de l'ensemble des hétéropolysels ($5 < 2\theta < 10$), sont probablement dues à la présence de trace de l'hétéropolyacide non substitué imprégné sur l'hétéropolysel.

Du point de vue texturale, nous avons remarqué que les propriétés de surface dépendent de la nature du contre-ion mais aussi du précurseur utilisé dans le cas des sels d'argent.

Les résultats des effets des paramètres de la réaction de synthèse du 2,4,5-triphenylsubstitué ont permis de cerner les conditions optimales favorables à leurs formations.

Les principaux résultats obtenus des différents tests catalytiques effectués montrent que la présence de l'argent seul ne favorise pas la formation du produit de la réaction. La substitution partielle des protons de l'hétéropolyacide est la combinaison favorable, en effet, la présence de cobalt associé à l'ion Ag^+ a conduit au meilleur rendement en présence du 4-nitrobenzaldéhyde avec :

- 0,5mmol de benzile et d'isatine
- 1mol % de catalyseur
- Un temps de réaction de 15min
- Une température de 78°C dans de l'éthanol comme solvant.

Pour finir, il a été démontré que la présence d'une acidité bi fonctionnelle (Lewis et Bronsted) est nécessaire.

Résumé

L'objectif de ce travail a été d'évaluer l'activité catalytique des polyoxometallates de type Keggin dans la réaction de synthèse des imidazoles 2,4,5-trisubstitués selon une stratégie simple et efficace. Dans ce contexte, différents polyoxometallates de formule $H_3PMo_{12}O_{40}$, $Ag_3PMo_{12}O_{40}$, $Ag_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ($x= 1$ et 2) et $AgCoPMo_{12}O_{40}$ ont été synthétisés, caractérisés et testés dans la réaction de synthèse d'imidazoles trisubstitués. Une série de polyoxometallates de formule $CsA_{0,5}H_yPMo_{12}O_{40}$ ($A : Co, Mn$ avec $y=1$ et Sb avec $y = 0,5$) a également été testé dans la même réaction de synthèse.

L'analyse IR a montré que tous les POMs préparés et testés présentent les 4 bandes de vibrations caractéristiques de l'anion de Keggin. La diffraction des RX a confirmé que le $H_3PMo_{12}O_{40}$ cristallise dans un système triclinique tandis que les sels acides de formule $Ag_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ($x= 1,2$) et $AgCoPMo_{12}O_{40}$, et les sels acides à base de césium de formule $CsA_{0,5}H_yPMo_{12}O_{40}$ ($A : Co, Sn, Mn$ avec $y=1$ et Sb avec $y = 0,5$) cristallisent dans un système cubique. Du point de vue texturale, il été constaté que les propriétés de surface dépendent de la nature du contre-ion mais aussi du précurseur utilisé dans le cas des sels d'argent.

Les résultats des effets des paramètres de la réaction de synthèse des imidazoles 2,4,5-trisubstitués ont permis de cerner les conditions optimales favorables à leurs formations. Les principaux résultats obtenus des différents tests catalytiques effectués montrent que la présence de l'argent seul ne favorise pas la formation du produit de la réaction. La substitution partielle des protons de l'hétéropolyacide est la combinaison favorable avec la présence d'une acidité bi-fonctionnelle de Lewis-Bronsted. En effet, la présence de cobalt associé à l'ion Ag^+ a conduit au meilleur rendement en présence du 4-nitrobenzaldéhyde avec : 0,5mmol de benzile et d'isatine et 1mol % de catalyseur durant 15min à 78°C dans l'éthanol comme solvant.

Mots clés : polyoxometallates, Keggin, imidazoles 2,4,5-trisubstitués.

Abstract

The aim of this work was to study the catalytic activity of Keggin-type polyoxometallates in the synthesis reaction of 2,4,5-trisubstituted imidazoles using a simple and effective strategy. In this context, different polyoxometallates of formula $H_3PMo_{12}O_{40}$, $Ag_3PMo_{12}O_{40}$, $Ag_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ($x= 1$ and 2) and $AgCoPMo_{12}O_{40}$ have been synthesized, characterized and tested in the synthesis reaction of trisubstituted imidazoles. A series of polyoxometallates of formula $CsA_{0.5}H_yPMo_{12}O_{40}$ (A : Co, Mn with $y=1$ and Sb with $y=0.5$) was also tested in the same synthesis reaction.

IR analysis showed that all the prepared and tested POMs exhibit the 4 characteristic vibration bands of the Keggin anion.

XRD analysis confirmed that $H_3PMo_{12}O_{40}$ crystallizes in a triclinic system while the acidic salts of formula $Ag_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ ($x= 1,2$) and $AgCoPMo_{12}O_{40}$, and the cesium-based acidic salts of formula $CsA_{0.5}H_yPMo_{12}O_{40}$ (A : Co, Sn, Mn with $y=1$ and Sb with $y = 0.5$) crystallizes in a cubic system. From the textural point of view, it was found that the surface properties depend on the nature of the counterion but also on the precursor used in the case of silver salts.

The results of the effects of the reaction parameters for the synthesis of 2,4,5-trisubstituted imidazoles allowed to identify the optimal conditions favorable to their formation. The main results obtained from the different catalytic tests carried out show that the presence of silver alone does not favour the formation of the reaction product. Partial proton substitution of the heteropolyacid is the favorable combination with the presence of a bi-functional Lewis-Bronsted acidity. Indeed, the presence of cobalt associated with the Ag^+ ion led to the best yield in the presence of 4-nitrobenzaldehyde with: 0.5mmol of benzil and isatin and 1mol % of catalyst during 15min at $78^\circ C$ in ethanol as solvent.

Keywords: polyoxometalates, Keggin, 2,4,5-trisubstituted imidazoles