



(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 38375 A1** (51) Cl. internationale : **B01J 23/72; B01J 21/16**
- (43) Date de publication : **28.04.2017**

-
- (21) N° Dépôt : **38375**
- (22) Date de Dépôt : **03.09.2015**
- (71) Demandeur(s) : **MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RUE MOHAMED ELJAZOULI, MADINAT ALIRFANE RABAT 10100 (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **BOUHfid RACHID ; QAISS ABOU EL KACEM ; MEKHZOUM MOHAMMED EL MEHDI ; ESSASSI ELMOKHTAR**
- (74) Mandataire : **ABDELHAQ AMMANI**

-
- (54) Titre : **MATERIAUX A BASE D'ARGILE ISSUS DE L'ECHANGE CATIONIQUE AVEC LE CUIVRE ET SON UTILISATION COMME CATALYSEUR**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne le domaine de la catalyse. En particulier elle concerne un matériau solide à base de la montmorillonite modifié par le cuivre en tant que catalyseur dans la synthèse organique. Le potentiel de ce matériau catalytique a été évalué dans la réaction cycloaddition dipolaire. Ce système catalytique a été examiné et avéré être un catalyseur hétérogène efficace pour ce type de transformation chimique. Le catalyseur utilisé peut être recyclé et réutilisé plusieurs fois sans perte de rendement.

**Matériaux à base d'argile issus de l'échange cationique avec le cuivre et son utilisation
comme catalyseur**

5 **Abrégé :**

La présente invention concerne le domaine de la catalyse. En particulier elle concerne un matériau solide à base de la montmorillonite modifié par le cuivre en tant que catalyseur dans la synthèse organique. Le potentiel de ce matériau catalytique a été évalué dans la réaction cycloaddition dipolaire. Ce système catalytique a été examiné et avéré être un catalyseur hétérogène efficace pour ce type de transformation chimique. Le catalyseur utilisé peut être recyclé et réutilisé plusieurs fois sans perte de rendement.

**Matériaux à base d'argile issus de l'échange cationique avec le cuivre et son utilisation
comme catalyseur**

5 **DOMAINE DE L'INVENTION**

Un matériau solide à base de la montmorillonite modifié par le cuivre a été étudié en tant que catalyseur dans la synthèse organique. Le potentiel de ce matériau catalytique a été évalué dans la réaction cycloaddition dipolaire [3+2]. Ce système catalytique a été examiné et avéré être un catalyseur hétérogène efficace pour ce type de transformation chimique. Le catalyseur
10 utilisé peut être recyclé et réutilisé plusieurs fois sans perte de rendement.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

1,2,3-triazoles sont une classe importante de composés hétérocycliques qui ont reçu une énorme attention de nombreuses chimistes en raison de son large spectre de propriétés
15 biologiques et pharmaceutiques. ¹ Bien que ces composés sont donc utilisés dans la fabrication de colorants, inhibition de la corrosion, des photostabilisants et des matériaux photographiques. ² En effet, la principale méthode pour la synthèse de 1,2,3-triazoles est la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre des alcynes et azotures, ³ de plus cette réaction a été connue comme l'une des outils de synthèse les plus intéressants essentiellement
20 en raison de la synthèse pratique et fiable des dérivés de 1,2,3-triazoles. ⁴ Toutefois, la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire nécessite une température élevée et conduit à un mélange d'isomères de triazoles 1,4- et 1,5-disubstitué avec une proportion de 1/1 lors de l'utilisation des alcynes asymétriques. ⁵ À cet égard, la cycloaddition 1,3-dipolaire classique échoue comme une véritable réaction de clic.

25 Certes, la chimie clic représente un ensemble idéal de réaction presque parfait. ⁶ Historiquement, la synthèse de composés triazolo conjugués par réaction de chimie clic a attiré l'attention dans de nombreux domaines et beaucoup d'intérêt ces dernières années. ^{7,8} la chimie clic a de nombreuses applications dans la synthèse chimique et médicale, ⁹ en bio-conjugaisons, ¹⁰ en science des matériaux, ¹¹ et également en chimie de polymère. ¹² elle est

utilisée de plus en plus dans la découverte de médicament.¹³ Parmi le nombre de réaction qui répondent aux critères de la chimie clic, la réaction de cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre(I) (CuAAC) a retenu l'attention et devenue à elle seule un synonyme de la chimie « clic ». ^{14,15} Dans ce cas, le catalyseur pourrait être Cu(I) ou Cu(II) généré in situ par la réduction de sels de Cu(II) généralement dans un milieu organo-aqueux. Ainsi, l'utilisation de ce catalyseur de cuivre (I) accélère la réaction conduisant à la formation du 1,2,3-triazole 1,4-disubstitué sélectivement. ^{16,17}

Ces dernières années ont connu une croissance phénoménale de l'utilisation de matières solides inorganiques comme milieu de réaction pour les transformations organiques. ¹⁸ Dans ce cas, nous vous proposons d'explorer l'utilisation de l'argile modifiée par le cuivre (I) pour une telle application catalytique. Les argiles et les argiles modifiées sont utilisées pour catalyser en raison de leur large surface spécifique ¹⁹ différents types de réactions organiques telles que l'addition, addition de Michael, addition de carbène et d'insertion, l'hydrogénation, allylation, alkylation, acylation, les réactions péricycliques, époxydation et plusieurs autres. ²⁰ Considérant Tous ces aspects, l'objectif de cette recherche est d'élaborer un catalyseur recyclable et peu coûteux à base d'argile modifiée par le cuivre à partir d'une simple et efficace méthode. Ce système catalytique a été utilisé en particulier dans la réaction de chimie clic avec de l'azoture et l'alcyne dans un milieu aqueux à température ambiante pour obtenir le triazole 1,4-disubstitué avec un excellent rendement.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES :

Fig. 1. XRD patterns of Na-MMT and Cu^I-MMT

Fig. 2. FTIR spectra of Na-MMT and Cu^I-MMT

Fig. 3. TGA and DTG curves of Na-MMT and Cu^I-MMT

Fig. 4: N₂ adsorption/desorption isotherm of both Na-MMT and Cu^I-MMT.

EXPOSE DE L'INVENTION:

Le catalyseur supporté sur la montmorillonite par le cuivre (I) a été préparé à partir de la Na-MMT comme suit: 2g de la Na-MMT a été dispersé dans 300 ml d'une solution aqueuse contenant 1 M de CuI pendant 24 heures à température ambiante sous agitation vigoureuse. Par la suite, La dispersion a été centrifugée à 10 000 tours par minute et lavée soigneusement et plusieurs fois avec de l'eau ultra pure, Ensuite, le catalyseur est séché à 80°C pendant une nuit avant d'être utilisé

Procédure expérimental de la synthèse de 1,2,3-triazoles

Dans un tube de verre, en ajouté un mélange d'alcyne (1 mmol), Cu^I-MMT (5 mg) et de l'azoture d'alkyle approprié (1,2 mmol) dans de l'eau (5 ml), le mélange réactionnel a été agité à température ambiante pendant 2 h. La réaction a été surveillée par Chromatographie en couche mince. Après achèvement de la réaction. Du chloroforme (25 ml) a été ajouté au mélange réactionnel. Le catalyseur a été éliminé par filtration et lavé avec du CHCl₃ (10 ml), séché sous vide à 80 ° C, puis stocké dans un dessiccateur avant d'être réutilisé dans les réactions de clic afin de démontrer son activité catalytique prolongée. Afin d'éliminer les traces d'eau restant dans le filtrat, le sulfate de sodium a été ajouté. Par la suite, le solvant est évaporé à sec sous pression réduite. Les produits ont été purifiés par recristallisation ou Chromatographie sur colonne et caractérisés par des techniques analytiques classiques telles que RMN (¹H et ¹³C), IRTF, spectroscopie de masse, et le point de fusion.

Dans un premier temps, le catalyseur est préparé par échange cationique des cations Na⁺ interfoliaire dans une solution saturée de CuI. La suspension a été agitée 24 h à température ambiante, suivie d'une centrifugation, puis un lavage avec de l'eau ultra pure, le catalyseur a ensuite séché pendant une nuit. Une fois que le matériau a été préparé, une analyse systématique et nécessaire afin de corrélérer ses propriétés structurales, texturales et morphologiques avec son activité catalytique. Une caractérisation complète du catalyseur a été effectuée en utilisant différentes techniques de caractérisations telles que XRD, IR-TF, BET et l'analyse thermique. Les diagrammes de diffraction des rayons X de la Na-MMT et Cu^I-MMT dans la région de 2,5 à 10° de (2 θ) ont été présentés en (Fig. 1). La Na-MMT montre le pic correspondant à la réflexion des plans (001) à 2 θ = 7,24°, la distance interfoliaire de cette argile

évaluée à 1,17 nm. Après traitement de la montmorillonite sodique avec le Cu^{I} les résultats de diffraction des rayons X du Cu^{I} -MMT ont montré que la structure en couches est retenue et la distance interfoliaire (d_{001}) a été estimée à 1,47 nm. D'autre part, le rayon ionique pour le Cu^{I} est de 0,96 Å qui est proche de celle de $\text{Na} \approx 0,95$ Å; il semblait que Cu^{I} entre dans l'espace interfoliaire du MMT comme cation hydratée ou cation composite qui fait augmenter la distance interfoliaire. L'augmentation de l'espace interfoliaire à partir de diffraction des rayons X peut être provoqué par intercalation de Cu^{I} ou par gonflement / hydratation de l'argile. En outre, l'incorporation de cuivre (I) dans les argiles n'a pas été beaucoup étudiée en raison de son instabilité relative et les phénomènes d'oxydo-réduction dépendant du pH qui se produisent à l'intérieur de la l'argile, même pour le cuivre (II). Les argiles que leur cations ont été échangés avec d'autres métaux ont généralement incubés/dispersés dans des solutions aqueuses de sel de métal pendant de longues périodes de temps.²¹ Dans notre cas, nous avons décidé de préparer le Cu^{I} -MMT et lavé avec de l'eau ultra pure à plusieurs reprises afin d'éliminer le cuivre physisorbé sur la surface de l'argile en gardant à l'esprit que le sel de cuivre peut être adsorbé ou partiellement échangé.

Les spectres IR-TF de Na-MMT et du catalyseur Cu^{I} -MMT sont présentées dans (Fig. 2). La plupart des changements dans le spectre de la montmorillonite modifiée par cuivre ont été remarqué dans la région 3700-3000 cm^{-1} , la partie restante du spectre est presque identique à la Na-MMT. Ces spectres présents trois bandes d'absorption dans la région 4000-1500 cm^{-1} . La bande à 3625 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement de la structure (octaédrique) des groupes hydroxyle (OH) lié soit à Al^{3+} ou Mg^{2+} . Les bandes à 3370 cm^{-1} et 1627 cm^{-1} sont affectés au groupe hydroxyle des molécules d'eau de l'espace interfoliaire. Les bandes d'absorption à 1118, 980 et 925 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de valence de Si-O, Si-O-Si et la déformation d'hydroxyle lié soit à Al^{3+} ou Mg^{2+} ou Fe^{3+} . D'autre part, comme le Cu^{I} est échangé avec Na dans le MMT, l'intensité de pic d'hydratation diminue en accord avec le fait que le cation Na^+ coordonne plus grande quantité d'eau que le cation échangé²².

Les courbes ATG et les dérivés des courbes ATG de Na-MMT et du Cu^I-MMT ont été utilisés pour mesurer la stabilité thermique (Fig. 4). Dans le cas de Na-MMT, deux étapes de décomposition thermique sont observées, une étape de déshydratation avec le pic maximum à 82 °C dans la région de 25-160 °C et la seconde étape à 663 °C dans la région de 300 à 720 °C qui proviennent de la déshydroxylation de montmorillonite. En outre, le catalyseur a montré une étape de déshydratation dans la région de 25 à 300 °C. Cependant, L'évolution de l'eau adsorbé et ce lui coordonné avec le cuivre est représenté par un pic centré à 65 °C et un épaulement à 160 °C, respectivement. Trois pics à 369, 577 et 630 °C dans la région de 300 à 870 °C indiquant le processus de déshydroxylation de Cu^I-MMT. ²³. Ainsi, le Na-MMT a montré plus d'absorption de l'eau que le Cu^I-MMT ceci peut être expliqué par l'échange de métal hydraté. Ainsi, de nombreux chercheurs déclarent que pour des températures jusqu'à 200 °C, les espèces de cuivre migrent dans les cavités hexagonales et au-dessus de 200 °C, ils pénètrent dans les feuilles octaédriques où ils saturent la charge de la feuille. ²⁴

Les isothermes d'adsorption N₂ de Na-MMT et celle du catalyseur sont présentés dans la (Fig. 4) tandis que les surface spécifiques, et les volumes /surfaces des pores sont élucidés dans le tableau 1. Certes, la forme de l'isotherme donne une évaluation qualitative de la structure poreuse des matériaux. Pour les deux isothermes, la forme est approximativement la même. L'isotherme représente un motif hystérésis significative, mais ne montre pas un plateau à haute P/Po comme l'isotherme de type IV. Ainsi, L'isotherme d'adsorption-désorption est de type-IIIB qui reflète la prédominance des macropores avec un motif hystérésis de type-H3 indique la présence de pores en forme de fente. La forme de l'isotherme indique que le matériau contient des mésopores fines et plus grandes, ce qui est responsable de l'hystérésis et de macropores, ce qui se traduit par l'absence du plateau. De plus, la forte adsorption à des pressions relativement basses (P/Po <0,01), caractéristique de matériaux microporeux, est, cependant, très faible indiquant que la substance a des micropores négligeables ou inexistantes. La surface spécifique et le volume des pores de Na-MMT sont de 18 m² g⁻¹ / 0,053 nm, Ainsi, celles du catalyseur sont de 42 m² g⁻¹ / 0,111 nm, respectivement. L'incorporation du cuivre dans les feuillets de la MMT est évidente, car elle conduit à une augmentation de 57% de

la surface ainsi que l'augmentation de 52% en volume de pores, ce qui indique une interaction chimique entre Cu^{I} et MMT. L'insertion des cations de cuivre dans la montmorillonite réduit le nombre de petits mésopores et par conséquent, les résultats des processus d'échange provoquent une augmentation significative dans la surface spécifique de Cu-montmorillonite par rapport à la Na- montmorillonite. Ces résultats suggèrent que l'ion cuivre est introduit à l'intérieur de l'espace interfoliaire du minéral argileux non seulement par échange de cations au niveau des sites planaires, mais aussi par l'interaction avec les feuilles d'aluminosilicate. Les résultats ci-dessus indiquent que l'échange d'ions affecte les caractéristiques de surface de MMT d'une certaine manière, ce qui semble être lié à la taille et la disposition/arrangement interfoliaire de l'ion échangés dans l'argile.

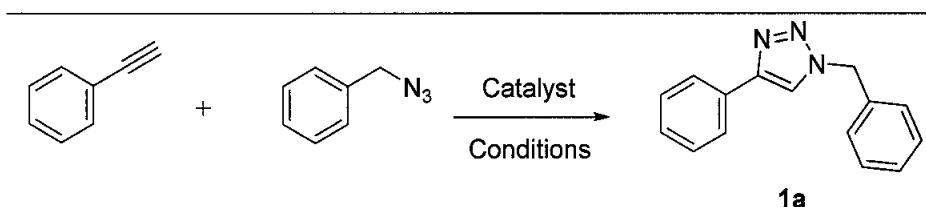
Table 1. Nitrogen physisorption data of both Na-MMT and Cu^{I} -MMT

	Surface area (BET) (m^2g^{-1})	BJH total pore volume (cm^3g^{-1})	BJH total pore Area (m^2g^{-1})
Na-MMT	18.9	0.053	30.92
Cu^{I}-MMT	42.6	0.111	55.78

Après avoir préparé et caractérisé le catalyseur Cu^{I} -MMT. Le modèle réactionnelle de la phénylacétylène et de l'azoture de benzyle a été utilisé afin d'étudier l'efficacité du catalyseur. Suite à de nombreuses expériences récentes, nous avons utilisé l'acétonitrile comme solvant pour la réaction de clic. Tout d'abord, il convient de noter que la réaction sans catalyseur, n'a pas eu lieu dans de l'acétonitrile à température ambiante, mais conduit à un mélange de régioisomères 1:1 après un temps de réaction prolongé à reflux (36 h; 70%). A température ambiante, en utilisant Cu^{I} seul comme catalyseur, la réaction était encore très lente, mais abouti à un seul régioisomère avec conversion incomplète (36h, 70%). D'autre part, la montmorillonite modifiée par le cuivre (I) a un effet significatif sur l'activité catalytique et donne le produit d'addition attendue **1a**, même à température ambiante (12h; 72% seulement

le 1,4-addition pur a été formé et isolé après conversion complète). Avec Le chauffage au reflux de l'acétonitrile, on a pu obtenir également le 1,4-addition avec un bon rendement (6h; 76%). Compte tenu des données expérimentales ci-dessus, l'activité catalytique de Cu^I a significativement augmenté en présence de motmorillonite modifié. Afin d'obtenir le meilleur résultat qui implique le rendement de la réaction, nous avons commencé à optimiser les conditions de réaction en gardant à l'esprit les conditions de « Chimie Verte». Différentes conditions de réaction ont été examinées à savoir: la quantité du catalyseur, le temps, et des différents solvants. Dans un premier temps, l'influence de la nature du solvant a été étudiée sur la modèle réactionnelle de **1a** afin d'ajuster les conditions de réaction, la réaction de modèle a été réalisée dans l'acétonitrile, acétonitrile / eau (1:1) ensuite avec de l'eau seul à température ambiante. En général, les rendements obtenus sont privilégié de 80 à 98% (tableau 2). L'utilisation de plusieurs solvant polaire tel que l'éthanol et le tétrahydrofurane, y compris l'augmentation de la quantité du catalyseur et la variation du temps de la réaction, conduit ainsi à la formation du composé correspondant **1a**, cependant, le rendement était inférieur à celui de l'eau. Toutefois, la réaction est susceptible à la formation de sous-produits²⁶ et, par conséquent, l'eau est avéré être le meilleur solvant.

Table 2. Screening of Catalyst optimization studies for the Cycloaddition of Phenylacetylene to Benzyl Azide



Entry	Solvent	Yield (%)
1	ACN	80
2	ACN: H ₂ O	86
3	H ₂ O	98

20 Reaction condition: [Cu^I-MMT] (5mg); stirred at room temperature; ACN/ H₂O (1:1); ACN; H₂O; 2 h.

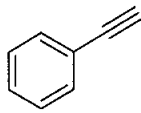
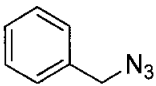
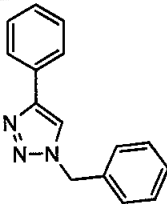
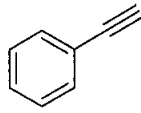
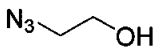
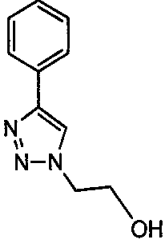
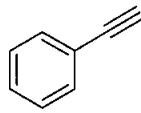
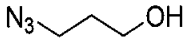
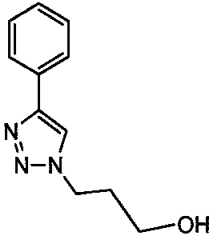
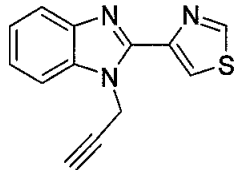
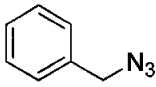
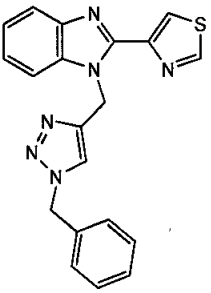
En prenant en considération l'ensemble de résultat ci-dessus, les meilleurs rendements ont été obtenus lorsque la réaction a été terminée après 2 heures. La prolongation de la durée de la réaction n'a eu aucun effet distingué sur l'état d'avancement de la réaction. Cependant, lorsque la réaction de clic a été réalisée à température ambiante, l'augmentation de la température jusqu'à le reflux a légèrement affecté le rendement de la réaction. Il a été approuvé que l'eau soit le solvant le plus approprié pour ce procédé de réaction. Parmi les solvants examinés, lorsque l'eau a été utilisée seule, le rendement augmente jusqu'à 98% pour **1a**. Selon une étude récente faisant appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)²⁷, la coordination de l'alcyne avec des espèces de Cu(I) a été calculée pour être légèrement endothermique dans l'acétonitrile. Cependant, avec de l'eau, le processus de déplacement devient exothermique. Ceci est en bon accord avec nos résultats expérimentaux révélant que la réaction se déroule beaucoup plus rapidement en solution aqueuse et ne nécessite pas une base amine pour former les produits triazoles correspondants en excellents rendements. De plus, il n'y avait aucune différence de rendement lors de la variation de la quantité de catalyseur allant de 30 :10 :5 mg. Par conséquent; nous avons décidé d'utiliser 5 mg de catalyseur en se basant sur d'autres études. D'autre part, en utilisant 5mg du catalyseur Cu^I-MMT, les résultats obtenus de **1a** ont été satisfaisants. Shabber et al.²⁸ ont élaborés un protocole efficace et économique pour la synthèse de 1,2,3-triazole 1,4-disubstitués à température ambiante en utilisant une argile hétérogène supporté par des nanoparticules de CuO qui est recyclable et respectueux de l'environnement. Un autre catalyseur a été utilisé tel que le chitosane à base de cuivre (I), dans ce cas. Nasir Baig et al.²⁹ ont présentés des conditions de la chimie verte pour la synthèse efficace de 1,2,3-triazole 1,4-disubstitués entre alcynes et les azotures terminaux.

Pour bien illustrer l'utilité de cette catalyseur, les conditions optimisé de la réaction pour les azides et d'autres alcynes ont été étendus afin d'obtenir des nouveaux dérivés de 1,2,3-triazole 1,4-disubstitués. Comme les résultats l'indiquent, le catalyseur a donné de bons rendements pour tous les triazoles synthétisés, qui ont été par la suite isolés par une simple filtration pour séparer le catalyseur et par évaporation du solvant. Les produits ont été purement isolés avec

sans traces de cuivre et donc le Cu^I-MMT est avéré être un catalyseur utile pour la cycloaddition dipolaire [3+2] de Huisgen entre azotures et des alcynes. Comme le montrent (Tableau 3), divers composés de **1a-i** ont été obtenus régiosélectivement sous la forme de 1,2,3-triazole 1,4-disubstitués avec un excellents rendements.

5

Table 3. Scope of the Catalytic System.

Entry	Alkyne	Azide	Product	Yield (%)
1			 1a	98
2			 1b	94
3			 1c	94
4			 1d	96

La recyclage de notre catalyseur a été étudiée dans la cycloaddition du phénylacétylène et benzyle azoture. Le catalyseur a été récupéré par une technique simple de filtration après chaque expérience. Le catalyseur récupéré a été lavé avec du chloroforme, séché dans un dessiccateur et réutilisé directement avec le mélange réactionnel sans autre purification pour la

5 synthèse du 1,2,3-triazole désiré jusqu'à la 5^{ème} cycle de recyclage. Le catalyseur a montré une activité catalytique dans cinq cycles consécutifs et on peut affirmer que, dans toutes les expériences y avait une petite perte dans les quantités de catalyseur initialement introduit dans la première réaction, les conversions obtenues pour les cinq essais successifs sont 97%, 96%,

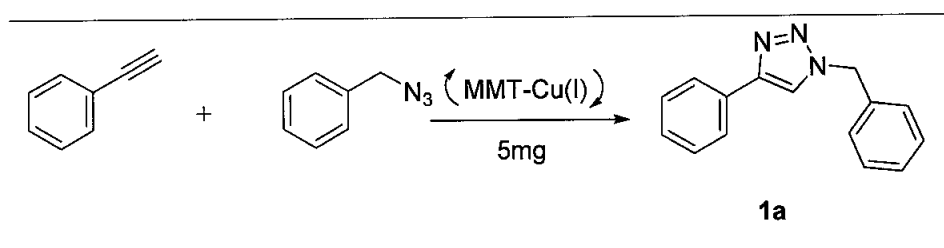
10 96%, 94% et 92% (tableau 4), respectivement. Le catalyseur réutilisé a été caractérisé après la fin de la réaction par la spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) afin d'évaluer le degré de lixiviation de catalyseur dans la réaction. La lixiviation de métaux a été étudiée sur le catalyseur avant et après le cinquième cycle de réaction. Les études de réutilisation montrent une légère

15 baisse des rendements de 97 à 92%, ce qui peut être dû à la lixiviation de Cu(I). D'autre part, Le pourcentage en poids de cuivre est de 28,89% en poids. Après la réaction, la concentration de Cu est devenu 27,75%, et donc on remarque que la quantité de cuivre présente dans le catalyseur usé après 5 réutilisations est presque identique à celle du catalyseur frais tel qu'estimé par l'ICP-AES, ce qui confirme encore l'hétérogénéité du catalyseur. Après 5

20 recyclages, une quantité négligeable de Cu lessive a été détecté par ICP-AES (3,9%). Les résultats ci-dessus et celles des expériences de recyclage suivis par l'analyse ICP-AES, ont confirmés la faisabilité de l'utilisation de la montmorillonite comme supports modifiée par le cuivre (I) dans la catalyse

Table 4. Recycling of Cu^I-MMT catalyst

25



No of cycles	Yield
1	97
2	96
3	96
4	94
5	92

Recycling experiments: 1.2 mmol of benzyl azide, 1 mmol of phenylacetylene, recovered Cu^I-MMT, H₂O, rt, 2h;

En résumé, nous avons expliqué la préparation et la caractérisation de la montmorillonite modifiée par le cuivre (I) comme un catalyseur hétérogène fortement actif, ce matériau a été trouvé efficace pour catalyser la formation de plusieurs 1,2,3-triazole 1,4-disubstitués à partir des azotures organiques et différents alcynes terminaux. Grâce à ce système catalytique, avec les meilleures conditions trouvées, spécialement l'eau comme solvant, les différents 1,2,3-triazole 1,4-disubstitués adduits sont principalement obtenus avec de bons à excellents rendements, ce résultat souvent se réfère à la "Chimie Verte". Le Cu^I-MMT a été approuvé comme un catalyseur stable qui peut être réutilisé pour de nombreux essais consécutifs sans une baisse significative de sa réactivité.

REFERENCES

1. Lee T., Cho M., Ko S.Y., Youn H.J., Baek D.J., Cho W.J., Kang C.Y., Kim S.J., *Medicinal Chemistry*, 2007, 50, 585–589.
2. Buckle D.R., Outred D.J., Rockell C.J.M., Smith H., Spicer B.A., *Journal of Medicinal Chemistry*, 1983, 26, 251–254.
3. Huisgen R., *Pure and Applied Chemistry*, 1989, 61, 613–628.
4. Huisgen, R., In *1,3-Dipolar Cycloadditional Chemistry*; Padwa, A., Ed.; Wiley: New York, 1984; pp 1-176.
5. Moses J.E., Moorhouse A.D., *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 1249–1262.
6. Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2001, 40, 2004.

7. Shi Q., Chen X., Lu T., Jing X., *Biomaterials*, 2008, 29, 1118–1126.
8. Sudhir, V. S.; Venkateswarlu, C.; Musthafa, O. T. M.; Sampath, S.; Chandrasekaran, S. *Eur. J. Org. Chem.* 2009, 2120–2129.
9. Zhou C. H., Wang Y., *Curr. Med. Chem.*, 2012, 19, 239-280.
- 5 10. Link A. J., Tirrell D. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 11164-11165.
11. Hawker C. J., Fokin V.V., Finn M. G., Sharpless K. B., *Aust. J. Chem.*, 2007, 60, 381-383.
12. Evans R. A., *Aust. J. Chem.*, 2007, 60, 384-395.
13. Kolb, H. C.; Sharpless, K. B. *Drug Discovery Today*, 2003, 8, 1128-1137
14. (a) Aucagne, V.; Leigh, D. A. *Org. Lett.* 2006, 8, 4505- 4507; (b) Parrish, B.; Breitenkamp, R.
10 B.; Emrick, T. J. *Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 7404- 7410; (c) Rodriguez-Loaiza, P.; Lo"ber, S.;
Hu"bner, H.; Gmeiner, P. J. *Comb. Chem.* 2006, 8, 252-261; (d) Cavalli, S.; Tipton, A. R.;
Ovarhand, M.; Kros, A. *Chem. Commun.* 2006, 3193-3195; (e) Oh, K.; Guan, Z. *Chem. Commun.*
2006, 3069-3071.
15. (a) Dichtel, W. R.; Miljanic, O. S.; Spruell, J. M.; Health, J. R.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.*
2006, 128, 10388-10390; (b) Bodine, K. D.; Gin, D. Y.; Gin, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126,
1638-1639. (c) Gallardo, H.; Ely, F.; Bortoluzzi, A. J.; Conte, G. *Liq. Cryst.* 2005, 32, 667-671; (d)
Parent, M.; Mongin, O.; Kamada, K.; Katan, C.; Blanchard-Desce, M. *Chem. Commun.* 2005,
2029- 2031; (e) Ryu, E.-H.; Zhao, Y. *Org. Lett.* 2005, 7, 1035-1037.
16. Hong, V.; Presolski, S. I.; Ma, C.; Finn, M. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009, 48, 9879– 9883.
- 20 17. López-Ruiz, H. de la Cerda-Pedro, J. E. Rojas-Lima S. , Pérez-Pérez I., Rodríguez-Sánchez B.
V., Coreño O. *ARKIVOC* 2013 (iii) 139-164
18. (a) Laszlo, P., *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*, Ed.; Academic: San Diego,
CA, 1987; (b) Clark, J. H., *Catalysts of Organic Reactions by Supported Inorganic Reagents*, Ed.;
VCH: New York, 1994; (c) Nikalze, M. D.; Phukan, P.; Sudalai, A. *Org. Prep. Proced. Int.* 2000, 32,
25 1; (d) Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M. *Zeolite, Clay and Heteropoly Acids in Organic Reactions*;
VCH, New York, 1992.
19. Nagendrappa, G. *Resonance* 2002, 64-77.
20. Nagendrappa, G. *Applied Clay Science*, 2011 , 53, 106-138.

21. (a) Carrado, K. A.; Wasserman, S. R. *Chem. Mater.* 1996, 8, 219–225; (b) Morillo, E.; Undabeytia, T.; Maqueda, C. *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 3588–3592; (c) Undabeytia, T.; Nir, S.; Rytwo, G.; Serban, C.; Morillo, E.; Maqueda, C. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 2677–2683; (d) Krishna, G. B.; Susmita, S. G. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 310, 411–424; (e) Krishna, G. B.; Susmita, S. G. *Chem. Eng. J.* 2008, 136, 1–13.
22. (a) J. Madejová, B. Arvaiová, P. Komadel. *Acta, Part A*, 1999, 55, 2467–2476; (b) L. Heller-Kallai, C. Mosser, *Clays Clay Miner.* 1995, 43, 738–743; (c) Van der Marel, H. W. and Beutelspacher, H. (1976) *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures*: Elsevier, Amsterdam; (d) Farmer, V. C. (1979) *Data Handbook for Clay Materials and Other Non-metallic Minerals*: H. Van Olphen and J. J. Fripiat, eds., Pergamon Press, 285-337.
23. (a) A. Tabak, B. Afsin, S.F. Aygun, H. Icbudak. *J. Therm. Anal. Cal.* 2005, 81, 311–314; (b) C.G. Olson, M.L. Thompson, M.A. Wilson, *Phyllosilicates*, in: M.E. Sumner (Ed.), *Handbook of Soil Science*, CRC, Boca Raton, 2000, pp. F77–F168.
24. (a) M. Stadler, P.W. Schindler, *Clays Clay Miner.* 1993, 41, 288–296; (b) C. Mosser, L.J. Michot, F. Villieras, M. Romeo, *Clays Clay Miner.* 1997, 45, 789–802; (c) J.T. Kloprogge, E. Mahmutagic, R.L. Frost, *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 296, 640–646.
25. P.G. Slade, P.A. Stone, E.W. Radoslovich, *Clays Clay Miner.* 1985, 33, 51–61.
26. D. Goyard, J.-P. Praly, and S. Vidal, *Carbohydr. Res.*, 2012, 362, 79–83.
27. F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 210-216.
28. Shabber Mohammed, Anil K. Padala , Bashir A. Dar , Baldev Singh , B. Sreedhar , Ram A. Vishwakarma, Sandip B. Bharate. *Tetrahedron*, 2012, 68, 8156-8162.
29. R. B. Nasir Baig and R. S. Varma, *Green Chemistry*, 2013, 15, 1839-1843

Revendications :

1. Matériau utilisé comme catalyseur dans les réactions de « cycloaddition 1,3-dipolaire » **caractérisé en ce qu'il est de formule chimique:**



2. Procédé d'obtention d'un matériau (Cu(I)-MMT) utilisé comme catalyseur dans les réactions de « cycloaddition 1,3-dipolaire » **caractérisé en ce que** la montmorillonite est modifiée par échange cationique avec du cuivre(I) selon la réaction:
 $(Na)_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O + Cu(I) \rightarrow (Cu)_x(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ (x compris entre 0.2 et 0.3)
3. Procédé d'obtention d'un matériau (Cu(I)-MMT) utilisé comme catalyseur dans les réactions de « cycloaddition 1,3-dipolaire » selon la revendication 2, caractérisé en ce que la réaction de l'échange cationique est effectuée en présence d'une solution aqueuse de l'iodure de cuivre avec la montmorillonite en agitation magnétique à une température comprise entre 50 à 80°C.
4. Procédé selon les revendications 2 et 3, **caractérisé en ce que** le pourcentage en cuivre(I) est compris entre 20 et 30%.
5. Utilisation d'un matériau (Cu(I)-MMT) utilisé comme catalyseur dans les réactions de « cycloaddition 1,3-dipolaire » **caractérisée en ce que** la quantité utilisée est comprise entre 5 à 30mg par rapport à 1 mmole de dérivé de l'acétylène.
6. Utilisation selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** la réaction de « cycloaddition 1,3-dipolaire » est effectuée entre une molécule ayant une fonction acétylène et une molécule ayant un groupement azide.
7. Utilisation selon les revendications 5 et 6, **caractérisée en ce que** la réaction de « cycloaddition 1,3-dipolaire » est effectuée en milieu aqueux et à température ambiante.
8. Utilisation selon les revendications 5 à 7, **caractérisée en ce que** le produit de la réaction est récupéré par une simple filtration.
9. Utilisation selon les revendications 5 à 8, **caractérisée en ce que** le matériau récupéré (Cu(I)-MMT) est recyclable jusqu'à 5 réactions successives sans perdre l'activité catalytique

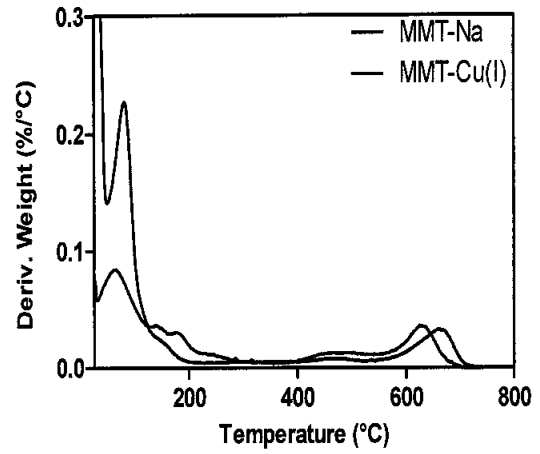
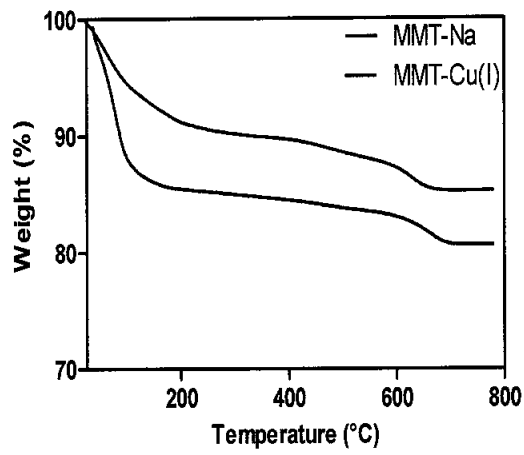


Fig. 3

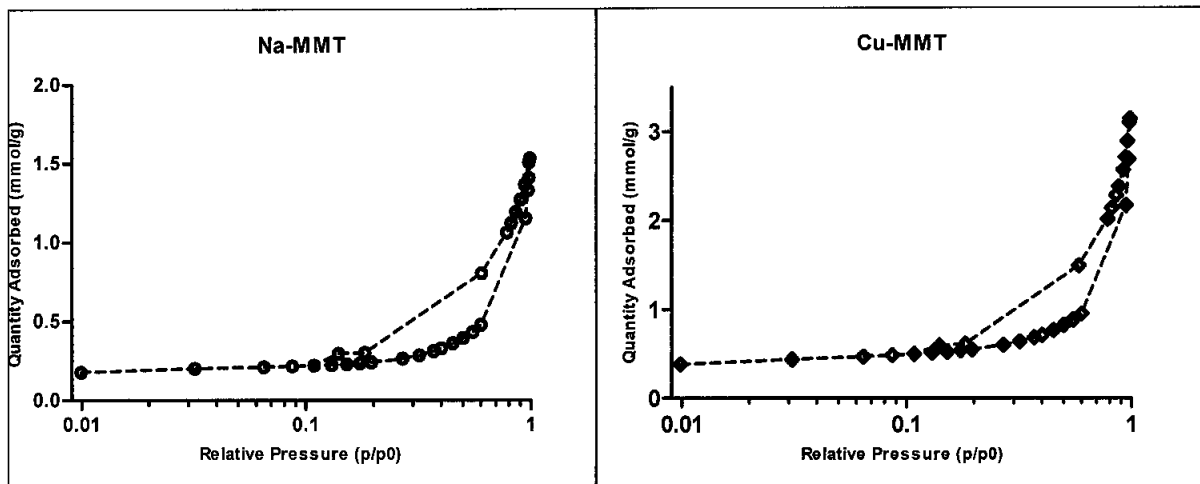
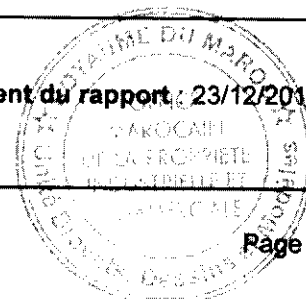


Fig. 4



**RAPPORT DE RECHERCHE
 AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
 (Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
 protection de la propriété industrielle)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 38375	Date de dépôt : 03/09/2015
Déposant : MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH)	
Intitulé de l'invention : MATERIAUX A BASE D'ARGILE ISSUS DE L'ECHANGE CATIONIQUE AVEC LE CUIVRE ET SON UTILISATION COMME CATALYSEUR	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents cités par l'examineur dans la partie rapport de recherche sont joints au présent document	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport: 23/12/2015
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	
Email: elkadiri@ompic.ma	



Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
14 Pages
- Revendications
9
- Planches de dessin
2 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : B01J23/72, B01J21/16

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
Y	US6274741; COUNCIL SCIENT IND RES; 14-08-2001 Abrégé WPI	1-9
Y	JPH09255605; MITSUI TOATSU CHEM INC ; 30-09-1997 Abrégé WPI	1-9
Y	CN102976465 ; XINJIANG TECH INST PHYSICS CAS ; 20-03-2013 Abrégé WPI	1-9
Y	CN104549200 ; UNIV SHAANXI NORMAL ; 29-04-2015 Abrégé	1-9
Y	IBTISSEM JLALIA et AL, « Copper (I)-doped Wyoming's montmorillonite for the synthesis of disubstituted 1,2,3-triazoles »; 24-11-2008	1-9
Y	TIENAN JIN et AL ; « Click Chemistry of Alkyne–Azide Cycloaddition using Nanostructured Copper Catalysts »; 07-08-2012	1-9

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité*Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle*

Nouveauté (N)	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-9	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : CN104549200

D2 : Tienan Jin et AL ; « Click Chemistry of Alkyne–Azide Cycloaddition using Nanostructured Copper Catalysts »; 07-08-2012

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents de l'art antérieur D1-D2 ne décrit les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-9, par conséquent l'objet des revendications 1-9 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue un catalyseur à base de montmorillonite comme support et un ingrédient actif qui peut être le cuivre et sa préparation. L'objet de la revendication 1 diffère de ce document en ce que la formule de ce catalyseur est : $(Cu)_x(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$. Le problème à résoudre est la mise à disposition d'un catalyseur alternatif. La solution proposée constitue une procédure de développement ordinaire qui n'implique pas une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Le document D2 considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 5 divulgue un catalyseur à base de cuivre sur un support solide de montmorillonite utilisée dans la catalyse des réactions de cycloaddition alkyne-azide. L'objet de la revendication 5 diffère de ce document en ce que la quantité utilisée du catalyseur est de 5 à 30 mg par une mole de dérivé d'acétylène. Cette différence ne constitue qu'une procédure de développement ordinaire qui ne nécessite pas un esprit inventif. Et par conséquent, l'objet de la revendication 5 manque d'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications dépendantes 2-4 & 6-9 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle se réfèrent, définit un objet qui satisfasse aux exigences de brevetabilité en ce qui concerne la nouveauté.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.