

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CENTRE UNIVERSITAIRE BELHADJ BOUCHAIB D'AIN-TEMOUCHENT



Institut des Sciences

Département de sciences de la Matière

Filière : Chimie

Mémoire

Pour l'Obtention du Diplôme de Master

Spécialité Chimie Macromoléculaire

Thème :

***Optimisation Des Conditions de Synthèse de Propargylamine par un
Catalyseur à Base de Fer***

Présenté par :

M^{elle}. DJEMAI Meriem

Mr. SEMMAR Mohamed Abdel khalek

Soutenu le : 16/06/2022.

Devant le jury composé de :

Dr. KIBOU Zahira MCA UAT.B.B (Ain Témouchent) Présidente.

Dr. BAILICHE Zohra MCA UAT.B.B (Ain Témouchent) Examinatrice.

Dr. BERRICHI Amina MCA UAT.B.B (Ain Témouchent) Encadrant.

Année universitaire : 2021/2022

Dédicace

A mes très chères parents : mon père et ma mère qui étaient

Toujours une grande source d'amour, de tendresse et

D'encouragements, ceux qui ont attendu avec patience les fruits de

Leur bonne éducation

A mes très chers soeurs nassima et souhila ,nahir

Et mes petits anges louay et iyad , abdel madjid

Période de joie et de bonheur que ce travail soit l'accomplissement de
vos

Vœux tant allégués, et le fruit de votre

A tous ce qui m'aiment et que j'aime

Et enfin à toute la promotion de chimie macromoléculaire 2021/2022

Abdel khalek

Dédicace

Toutes les lettres ne sauront trouver les mots qu'il faut...

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude,

L'amour, le respect, la reconnaissance.

Je dédie ce modeste travail à :

A ma maman qui ma donner la vie qui a toujours été la pour moi pour son amour et ses
encouragements.

A mon papa pour son amour et son sacrifice et la confiance qu'il m'a accordé Aucune dédicace ne
pourrait exprimer la profondeur des sentiments que j'éprouve pour vous.

A mon cher frère et mes chères sœurs qui ont été près de moi en toute.

A mes beaux neveux Yahya & Douaa

A toute ma famille Djemai et Jghmour

A mes proches, mes amis et à ceux qui me donnent de l'amour

Enfinement à tous ceux qui me sont chers

Meriem

Remercîment

Nous tenons à remercier Dieu qui nous a offert la force et la patience pour accomplir ce présent travail.

*On a l'honneur de remercier notre encadreur **M^{me}BERRICHI** Amina, Maitre de conférences « A » à l'université d'Ain Témouchent, pour nous avoir proposé ce sujet, pour sa disponibilité, ses précieux conseils, son assistance, sa patience et sa gentillesse. Nous la remercions pour la confiance qu'elle nous a accordée pendant toute la réalisation de ce travail.*

Nous voudrions adresser nos vifs remerciements aux membres du jury qui ont accepté de jury ce modeste travail

*Mme **BAILICHE Zahra** Maitre de conférences « A » à l'université d'Ain Témouchent.*

*Mme **KIBOU Zahira** Maitre de conférences « A » à l'université d'Ain Témouchent.*

*Nous remercions les ingénieures de laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique à Tlemcen « **LCSCO** » en particulier **Dr.MERIEM** et toute personne qui a pris la peine de nous aider et nous conseiller.*

*Nous remercier les ingénieures de laboratoire d'université d'Ain Témouchent en particulier **Dr.BENDJILALI** et **M^{me}BEKADDA OUAHIBA**.*

*A nos **AMIS** et toute la promo 2021/2022, avec qui on a crée de réels liens d'amitié on les remercie pour leur présence et leur amitié.*

Nos sincères remerciement revirent naturellement à nos familles, et plus particulièrement à nos parents pour leur amour et leur soutien le plus sincère

Pour finir, nous tenons également à remercier tous les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.	<i>Introduction</i>	3
II.	<i>Le propargylamine</i>	3
	II.1. <i>Définition</i>	3
III.	<i>Méthode de synthèse de propargylamine</i>	4
	III.1. <i>couplage A3</i>	4
	III.2. <i>couplage AHA</i>	5
IV.	<i>Les catalyseurs utilisés pour la synthèse de propargylamine</i>	5
	IV.1. <i>Les catalyseurs à base de Fe₂O₃</i>	5
	IV.2. <i>Les catalyseurs à base d'or</i>	8
	IV.2.1. <i>Les nanoparticules d'or pour la catalyse</i>	8
V.	<i>Méthode de préparation des catalyseurs à base d'or</i>	10
	V.1. <i>dépôt-précipitation à l'urée (DPU)</i>	11
VI.	<i>Méthode de préparation des Fe₂O₃</i>	11
	VI.1. <i>Méthode de sol-gel</i>	12
	VI.2. <i>Méthode de précipitation</i>	12
	VI.3. <i>Méthode hydrothermal</i>	13
VII.	<i>Conclusion</i>	14
VIII.	<i>Référence bibliographique</i>	15

Chapitre II : Partie Expérimental

I.	<i>Introduction</i>	18
II.	<i>Propriétés de produits</i>	18
III.	<i>Réaction de couplage AHA</i>	18
	<i>III.1.Le couplage AHA dans les conditions ordinaire</i>	18
	<i>III.1.1.Mode opératoire générale</i>	19
	<i>III.1.2.Choix de catalyseur</i>	20
	<i>III.1.3.Effet de solvant</i>	21
	<i>III.2.Le couplage AHA sous irradiation UV-Visible</i>	21
IV.	<i>Les méthodes de caractérisations</i>	21
	<i>IV.1.Caractérisation par UV-Visible</i>	22
	<i>IV.2.Caractérisation par RMN¹³C et Hydrogène</i>	22
	<i>IV.2.1.Caractérisation par RMN¹³C</i>	23
	<i>IV.2.2Caractérisation par RMN¹H</i>	23
	<i>IV.3.Spectroscopie Infrarouge</i>	23
	<i>IV.4.Chromatographie</i>	24
	<i>IV.4.1.Chromatographie sur couche mince</i>	24
	<i>IV.5.Chromatographie sur colonne</i>	25
V.	<i>Référence</i>	27

Chapitre III : Résultats et Discussions

I.	<i>Introduction</i>	28
II.	<i>Synthèse de propargylamine sous les conditions ordinaires</i>	28
	<i>II.1.Effet de la méthode de préparation de catalyseur</i>	28
	<i>II.2.Effet de solvant</i>	29
III.	<i>Synthèse de propargylamines sous irradiation UV-Visible</i>	30
IV.	<i>Conclusion</i>	33
V.	<i>Référence</i>	33

Les listes des schémas

Chapitre I: Etude bibliographique

<i>Schéma 01: Structure générale du propargylamine</i>	3
<i>Schéma 02 : Structure des propargylamines utilisés en médecine</i>	3
<i>Schéma 03 : Couplage A3 d'un aldéhyde, d'un alcyne et d'une amine</i>	4
<i>Schéma 04 : Couplage AHA entre un alcyne, un halogène et une amine</i>	4
<i>Schéma 05 : Réaction de couplage A3 pour la synthèse de propargylamine par catalyseur a base de Fe₂O₃</i>	6
<i>Schéma 06 : Réaction de couplage A3 pour la synthèse de propargylamine par catalyseur a base de h- Fe₂O₃@SiO₂-IL/Ag</i>	7

Chapitre II : Partie Expérimentale

<i>Schéma 01 : Synthèse de propargylamine par couplage AHA</i>	18
<i>Schéma 02 : Synthèse de propargylamine par couplage AHA</i>	18
<i>Schéma 03 : Synthèse de propargylamine sous irradiation UV-Visible</i>	20

Chapitre III : Résultat et discussion

<i>Schéma 01 : Synthèse de propargylamine par couplage AHA</i>	27
<i>Schéma 02 : Synthèse de propargylamine sous irradiation UV-Visible</i>	29

Les listes des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

<i>Figure 1 : Catalyseur à base des nanoparticules magnétique de Fer</i>	5
<i>Figure 2 : catalyseur constitué de nanoparticules d'or métalliques sur poudre d'oxyde de fer</i>	9

Chapitre II : Partie Expérimentale

<i>Figure 1 : montage pour couplage AHA</i>	19
<i>Figure 2 : Spectrophotomètre UV-Visible</i>	21
<i>Figure 3: appareil de spectroscopie infrarouge</i>	23
<i>Figure4 : montage d'une chromatographie sur couche mince</i>	24
<i>Figure5 : chromatographie sur colonne</i>	25

Chapitre III : Résultats et Discussions

Figure 1 : Optimisation des conditions de couplage AHA.....	28
Figure 2 : Spectres UV-Vis de (a) CH ₂ Cl ₂ sous irradiation à 250 et 350 nm, (b) solution de réaction de couplage AHA et (c) spectres déconvolués de la solution de réaction de couplage AHA.....	31

Les listes des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau 1 : Synthèse de propargylamine par couplage A3 et AHA en présence de catalyseur à Base d'or.....	9
---	---

Chapitre II : Partie Expérimentale

Tableau 01 : les produits utilisés dans la préparation de propargylamine.....	17
Tableau 2 : Les catalyseurs à base d'or utilisés dans le couplage AHA.....	19

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau 1 : activité des catalyseurs en couplage AHA.....	27
Tableau 2 : effet de la longueur d'onde sur le couplage AHA.....	29

Abréviatin

LCOSCO : Laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique

MCR : Réaction Multicomposante

A3 : Alcyne+ Aldéhyde+Amine

AHA : Alcyne+ Haloalcane+Amine

DPU : Dépôt précipitation à l'urée

h : Heure

°C : Degré Celsius

Rdt : Rendement

mg : Milligramme

mL : Millilitre.

nm : Nanomètre

mol : Mole

M : masse molaire

g : Gramme

Cm : Centimètre

NPs : Nanoparticules

CCM : Chromatographie sur couche mince

IR : Infrarouge

UV : Ultra violé

Rf : Rétention frontale

PH : Potentiel hydrogène

T_f : Température de fusion

T_{éb} : Température d'ébullition

RMN¹H : Résonance Magnétique Nucléaire du proton

RMN¹³C : Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13

Cat : catalyseur

La chimie organique est un domaine très large, qui étudie la synthèse des molécules et leurs transformations. C'est une branche de la chimie concernant la description et l'étude d'une grande classe de molécules à base de carbone. Ces dernières sont utilisées dans l'industrie comme la fabrication des médicaments, agroalimentaires....etc.

Les réactions multicomposantes^[1] sont définies comme étant des processus permettant d'assembler au moins trois réactifs qui vont participer à la structure du produit final. Ces réactions sont des procédés très efficaces qui réunissent rapidité elle permet d'économiser du temps et diminue ainsi sensiblement son impact sur l'environnement. De nombreux composés organiques pourraient être produits via les MCR, par exemple les propargylamines.

La spectroscopie UV-Visible est la plus ancienne et la plus utilisée des méthodes d'analyse dans les laboratoires. Elle permet notamment des applications quantitatives par application de la loi de Beer-Lambert^[2]. Les irradiations UV-Visible ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur nature de recyclage facile et traitement chimique simple. Récemment, ils ont également capté beaucoup d'attention dans la synthèse en raison du manque d'absorbance de la lumière visible par les composés organiques, réduisant les réactions secondaires souvent associées aux réactions photochimiques menées avec une lumière UV à haute énergie^[3].

Les propargylamines sont une classe polyvalente de composés qui trouvent une large application dans de nombreux domaines de la chimie. Ce sont des précurseurs importants pour la synthèse de nombreuses molécules. Elles sont des intermédiaires largement utilisées pour la préparation de produits biologiquement actifs et des produits à usage thérapeutique^[4].

La synthèse à trois composants du propargylamine a été abordée par Germent et ses collègues en utilisant un alcyne, une amine secondaire et un aldéhyde. Cette méthode présente les avantages évidents d'être une réaction en une seule étape et ne nécessite pas réactifs organométalliques puissants^[5]. en fait, il peut être catalysé par divers complexes de métaux de transition Cu, Ru, Ag, Ir, Fe, Au^[6].

La catalyse par les métaux de transition est un outil puissant pour les chimistes^[7]. L'utilisation des catalyseurs à base de Fer dans la synthèse organique a attiré l'attention des chercheurs. C'est le métal le plus abondant dans la croûte terrestre après l'aluminium et moins cher que les métaux précieux qui sont souvent appliqués^[8]. Il est non toxique et il a une grande capacité spécifique^[9].

Dans le cadre de ce travail, nous présenterons la synthèse du propargylamine par couplage AHA d'un alcyne, une amine et un halogène en présence d'un catalyseur à base de fer dans des conditions ordinaire et irradiation UV-Visible.

Notre mémoire est présenté sous forme de trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les propargylamines et les catalyseurs utilisés.
- Le second chapitre décrit la partie expérimentale et les méthodes de caractérisations ainsi le mode opératoire.
- Le dernier chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus.

On termine ce manuscrit par une conclusion générale.

Référence :

- [1] M. Jiang, K. Hu, Y. Zhou, Q. Xiong, W. Cao, X. Feng, *Organic letters* **2021**, 23, 5261-5265.
- [2] S. Duckett, B. Gilbert, M. Cockett, in *Les fondements de la détermination des structures moléculaires*, EDP Sciences, **2021**, pp. 55-70.
- [3] C. Lefebvre, L. Fortier, N. Hoffmann, *L'Actualité Chimique* **2020**.
- [4] K. Lauder, A. Toscani, N. Scalacci, D. Castagnolo, *Chemical reviews* **2017**, 117, 14091-14200.
- [5] M. Giguère-Bisson, **2011**.
- [6] T. K. Saha, R. Das, *ChemistrySelect* **2018**, 3, 147-169.
- [7] D. Hueber, Strasbourg **2015**.
- [8] I. Bauer, H.-J. Knölker, *Chemical reviews* **2015**, 115, 3170-3387.
- [9] B. Nouria, A. FZ, université de jijel **2020**

I. Introduction :

Ce chapitre présente des rappels bibliographiques sur la synthèse des propargylamines par différents types de couplage, les catalyseurs déjà utilisés ainsi que la méthode de leur préparation.

II. Les propargylamines :

II.1. Définition :

Le terme « propargylamine » désigne tout composé organique qui a une fonction amine en β d'un alcyne. Elles ont un potentiel synthétique très important à cause de la présence de cinq radicaux (de R1 à R5) d'une part et la triple liaison d'autre part^[1] (Schéma 1).

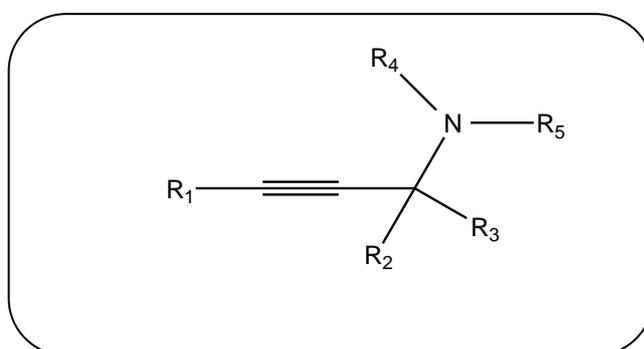


Schéma 1 : Structure générale du propargylamine.

Les propargylamines représentent une classe extrêmement intéressante dans la synthèse organique et qui peuvent être exploités comme des éléments de base pour la préparation de différentes molécules organiques comme les hétérocycles, les produits pharmaceutiques et les polymères^[2]. Les propargylamines asymétriques sont des précurseurs importants pour la synthèse de nombreuses molécules médicamenteuses^[3].

Elles sont aussi utilisées dans les traitements de maladies de démence comme la maladie du Parkinson et la maladie d'Alzheimer^[1]. Schéma 2 représente des exemples de propargylamines utilisés en médecine comme les drogues, les médicaments^[3] et les intermédiaires^[1].

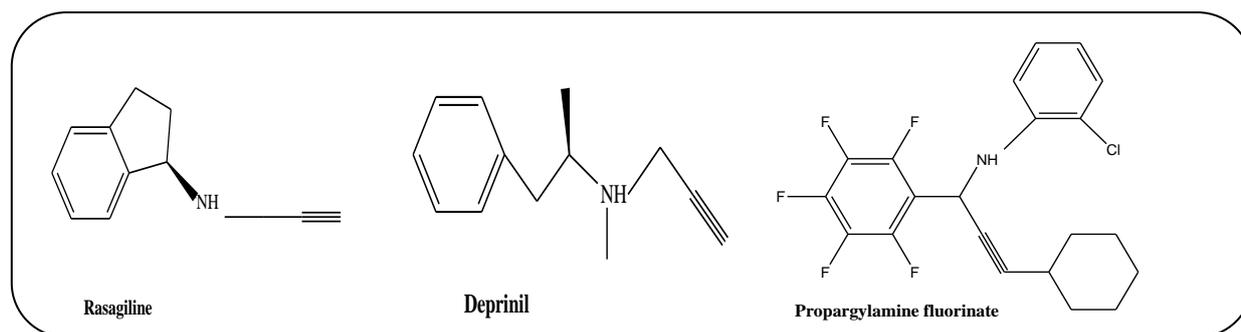


Schéma 2 : Structure des propargylamines utilisées en médecine.

III. Méthode de synthèse de propargylamine :

Les procédures de synthèses classiques étaient l'amination de propargyle électronique^[4], ou l'addition directe d'un alcyne terminal sur une imine catalysée par un métal^[5]. Une méthode de synthèse a été décrite qui permet de réagir trois composés en « one pot »^[6]. Cette méthode présente deux types de couplages qui sont le A3 et couplage AHA^[7].

III.1. Couplage A3 :

Le couplage A3 consiste à réagir trois composés d'un alcyne, une amine et un aldéhyde en présence d'un catalyseur. C'est une méthode facile, efficace et rapide pour la préparation des propargylamines^[8] (schéma 3).

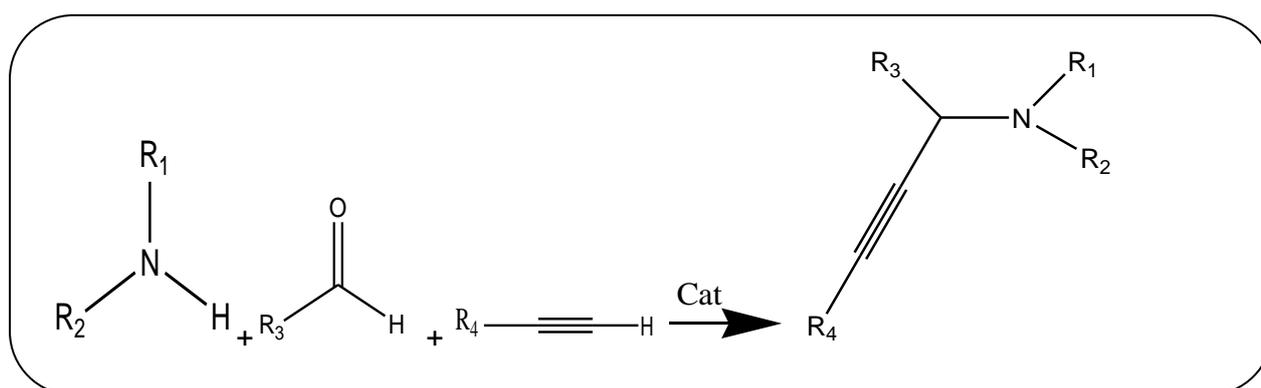


Schéma 3 : couplage A3 d'un aldéhyde, d'un alcyne et d'une amine.

III.2. Couplage AHA :

Il a été décrit par plusieurs chercheurs comme étant la réaction entre un halogène comme source de méthylène actif, un alcyne et une amine^[9].

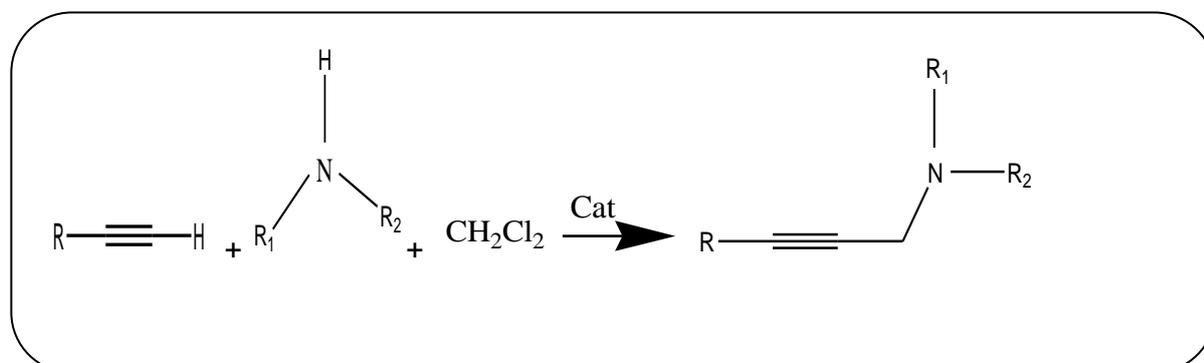


Schéma 4 : couplage AHA entre un alcyne, un halogène et une amine.

IV. Les catalyseurs utilisés pour la synthèse de propargylamines :

IV.1. Les catalyseurs à base de Fe_2O_3 :

Le trioxyde de fer est un composé chimique de formule Fe_2O_3 et se présente sous la forme d'une poudre cristalline brun rougeâtre. C'est le composant principal de l'acier. Il est connu beaucoup plus par ses propriétés catalytiques uniques (Figure 1)^[10].

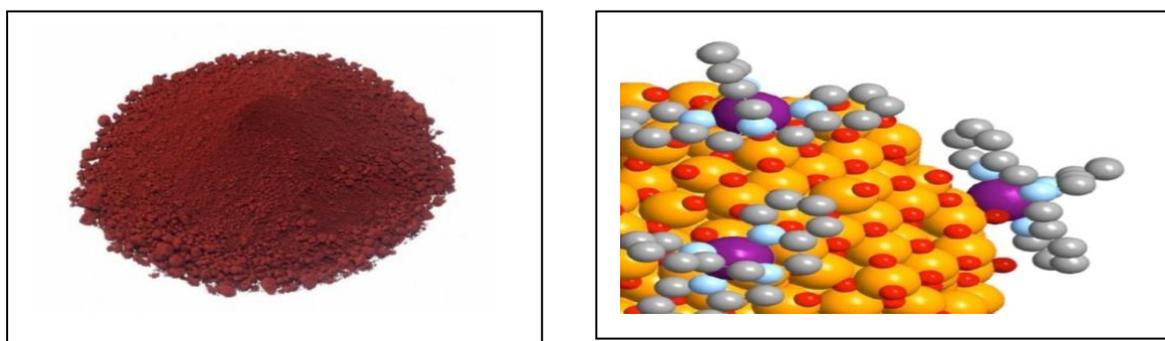


Figure1 : Catalyseur à base des nanoparticules magnétique de Fer

Les nanoparticules d'oxyde de fer magnétique ont attiré l'attention en raison de leurs caractéristiques physicochimiques idiosyncratiques et de leur vaste gamme d'applications telles que les séparations de protéines, la catalyse, l'imagerie par résonance magnétique (IRM), les capteurs magnétiques, l'administration de médicaments et la réfrigération magnétique. L'activité du catalyseur dépend de la composition chimique, de la taille des particules, de la morphologie mais aussi des arrangements atomiques à la surface^[11]. Les propriétés catalytiques

des nanoparticules d'oxyde de fer peuvent être facilement modifiées en contrôlant la forme, la taille, la morphologie et la modification de surface des nanomatériaux.

Les catalyseurs à base de Fe_2O_3 ont été aussi utilisés dans la synthèse des propargylamine par différents types de couplage.

◆ $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Les NPs de $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ^[12] se sont révélées d'être des nanocatalyseurs robustes, verts et durables pour la synthèse de propargylamines trisubstituées par la réaction d'acide propiolique, d'amines secondaires et d'aldéhydes via une réaction de couplage A3 décarboxylative dans des conditions sans solvant. Initialement, une réaction modèle a été réalisée entre le benzaldéhyde (1a), la morpholine (2a) et l'acide phénylpropiolique (3a) en utilisant 5 mg de $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ comme catalyseur en présence de divers solvants et dans des conditions à 110 °C (schéma 5). Le produit (4aa) a été obtenu avec un rendement de 92% en présence d'eau, tandis que dans d'autres solvants verts tels que l'éthylène glycol, ils ont obtenu un rendement de 78%. De plus, les solvants organiques polaires tels que le DMF et le DMSO ont permis d'obtenir le produit (4aa) avec des rendements de 85% et 82% respectivement.

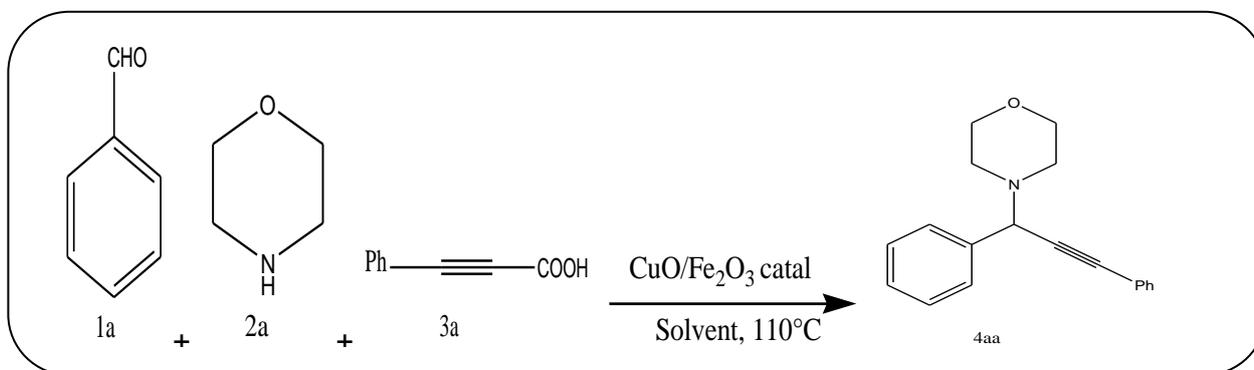


Schéma 5 : Réaction de couplage A3 pour la synthèse de propargylamine par catalyseur à base de Fe_2O_3 .

◆ $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-IL}/\text{Ag}$

Un nouveau système hybride magnétique contenant des sphères nanomagnétiques de Fe_2O_3 , enveloppé par la silice, un liquide ionique [pmim]Cl et des nanoparticules d'argent a été synthétisé et caractérisé ^[13]. Les nanoparticules d'argent ont été préparées par biosynthèse en utilisant la fleur d'Achillea millefolium comme agent réducteur et stabilisateur. Le système hybride a été utilisé avec succès comme catalyseur efficace et réutilisable pour les réactions de

couplage A3 et KA2 sous ultrasons ainsi que la synthèse du benzo[b]furane. Ils ont constaté que la décoration du noyau magnétique avec des fragments non magnétiques diminuait la magnétisation maximale à saturation. Cependant, le catalyseur était toujours superparamagnétique et pouvait être simplement séparé du mélange réactionnel en utilisant un aimant externe. La nature hétérogène du catalyseur a également été confirmée par l'étude de sa réutilisation, de sa stabilité et de la lixiviation de l'argent ^[13].

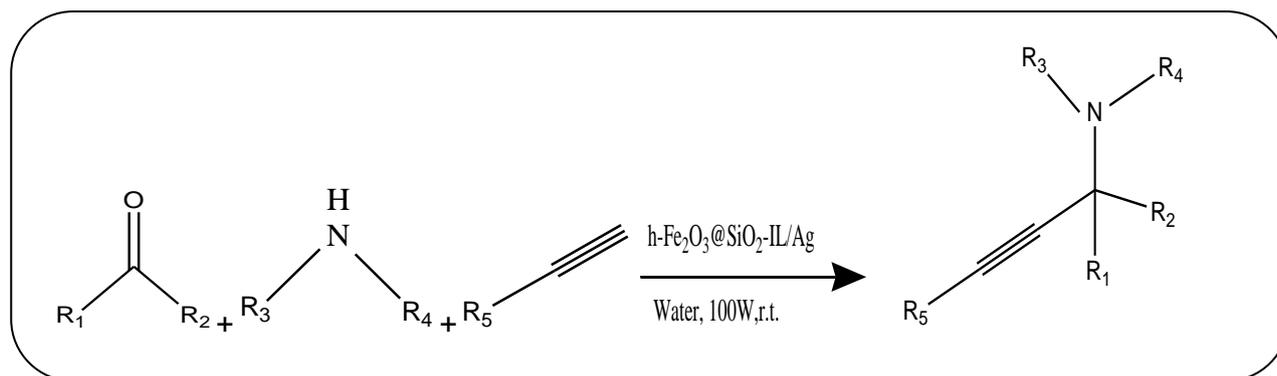


Schéma 6 : Réaction de couplage A3 pour la synthèse de propargylamine par catalyseur à base de $h\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2\text{-IL/Ag}$

◆ $Fe_2O_3@polymère\text{-Pd/Cu}$

Des nano-composites cœur-enveloppe magnétiques $Fe_2O_3@polymère\text{-Pd/Cu}$ ont été développés en tant que nano-catalyseurs efficaces et durables pour les réactions de couplage croisé. Les NC conçues se composaient de trois composants: (1) un noyau magnétique (nanoparticule de Fe_2O_3), qui permettait la récupération et la réutilisation des NC, améliorant ainsi leur attrait en tant que catalyseurs verts (2) un revêtement polymère à base de catéchol, choisi en raison de sa forte capacité de chélation vis-à-vis des ions métalliques, et de son potentiel à être obtenu à partir de la biomasse (dépolymérisation de la lignine) ; et (3) des nanoparticules métalliques catalytiquement actives (NPs de Pd et Cu) immobilisées via leur formation in situ sur la coque polymère. De même, les NC à base de Cu ont montré une bonne efficacité catalytique (> 80%) dans la synthèse des propargylamines via le couplage du phénylacétylène avec divers aldéhydes et amines. Ces NC ont présenté une bonne réutilisabilité, sans diminution significative de l'efficacité après plusieurs cycles. Cependant, le principal avantage des NC conçus est la teneur plus faible en Pd ou Cu (1,5 % en poids et 2,6 % en poids, respectivement) par rapport à la plupart des catalyseurs similaires signalés (entre 3 et 6 % en

poids pour le Pd et > 5 % en poids pour Cu), ce qui est un défi majeur en vue de développer des catalyseurs rentables et respectueux de l'environnement tout en maintenant un rendement élevé [14].

◆ h-Fe₂O₃@DA/Ag

Un protocole efficace a été démontré pour la fabrication de sphères enveloppe nanomagnétique γ -Fe₂O₃@DA dopées à l'Ag (h-Fe₂O₃@DA/Ag) par une méthode hydrothermique simple. La structure noyau-enveloppe synthétisée a été caractérisée avec succès en termes de composition chimique, de morphologie de surface et de propriétés magnétiques [15]. Le mécanisme de formation possible de cette structure de sphère creuse magnétique γ -Fe₂O₃@DA/Ag est décrit sur la base des résultats expérimentaux. De plus, en tant que propriété physique, la densité apparente de la coque a été déterminée à l'aide de la surface spécifique et de l'épaisseur de la coque. Ce catalyseur a montré une activité catalytique élevée dans les réactions de couplage A3 et KA2 pour la synthèse propargylamine avec plusieurs cycles de recyclage [16].

IV.2. Les catalyseurs à base d'or :

L'or est un élément chimique de numéro atomique 79 et de symbole Au, est un métal jaune, noble, stable, ductile, malléable et inaltérable. En effet, ce métal est plus actif s'il est utilisé sous forme de NPs, et cela a été confirmé par plusieurs études [17].

Les nanoparticules d'or sont des assemblées de quelques atomes à quelques milliers atomes de tailles comprises entre 1 et 100 nm [18]. Les propriétés des nanoparticules d'or dépendent de leur forme, de leur taille, de leurs défauts cristallins et de la nature de leur surface. Il est donc essentiel de contrôler ces paramètres lors des synthèses de nanoparticules [19].

IV.2.1 Les nanoparticules d'or pour la catalyse :

Il est nécessaire de savoir que la réactivité de surface de métaux vis-à-vis de molécules (en phase liquide ou gazeuse) et leur capacité à catalyser des réactions chimiques (catalyse hétérogène) résultent d'un équilibre subtil entre différentes étapes élémentaires, comme l'adsorption des réactifs sur la surface métallique, leur capacité à réagir et la désorption des produits formés [20]. L'intérêt d'utiliser des particules métalliques de taille nanométrique plutôt que de plus grosses particules ou des métaux massifs est lié à leur grande surface utile par rapport à leur volume [21]. L'augmentation du rapport surface-volume lorsque la taille des Particules diminue, s'accompagne de changements structuraux qui affectent directement la

réactivité : plus les particules sont petites, plus la proportion d'atomes « sous-coordonnés, atomes d'arêtes et de coin », plus réactifs que les atomes de surface augmente. Une particularité de l'or par rapport aux autres métaux est que ses propriétés catalytiques n'ont été découvertes que tardivement, à la fin des années 80, grâce à la mise au point de méthodes de synthèse de nanoparticules d'or de taille inférieure à 5 nm stabilisées sur des supports d'oxydes ^[22].

Ainsi, en 1987, l'équipe du Professeur Haruta au Japon découvre que les nanoparticules d'or supportées sur oxyde de titane présentent des propriétés catalytiques remarquables dans la réaction d'oxydation de CO₂ et que l'or s'avère être l'unique métal capable de catalyser cette réaction à température ambiante ou même plus basse (Figure 4). Cette découverte est à l'origine de nombreux travaux de recherche sur des catalyseurs à base d'or pour de multiples réactions chimiques ^[23].



Figure 2 : catalyseur constitué de nanoparticules d'or métalliques sur poudre d'oxyde de fer

Le catalyseur à base d'or a été utilisé sous forme de nanoparticules supportées ou non dans la synthèse des propargylamine ^[24] par différents types de couplage, le tableau 1 montre quelques résultats obtenus avec ces catalyseurs dans les couplages A3 et AHA.

Tableau 1: Synthèse de propargylamine par couplage A3 et AHA en présence de catalyseur à

Base d'or.

<i>Catalyseur</i>	<i>Type de couplage</i>	<i>Conditions opératoires</i>	<i>Rendement (%)</i>	<i>Réf</i>
Au/ZrO₂	A3	Sans solvant 80°C, 4h	70-97	[25]
Au/Br₃	A3	H ₂ O, 60°C, 8h	55-99	[26]
2% Au/CeO₂	AHA	CH ₃ CN, DABCO 65°C, 24h	53-60	[9]
Au/HS-MCM	A3	H ₂ O, 80°C, 24h	49-94	[27]
Au/SH-MCM	A3	H ₂ O, 80°C, 24h	73-96	[28]
AuCl₃	AHA	50°C, 24h	95	[29]
Au/ZnO	A3	Sous lumière(530 nm) acétonitrile, N ₂ . 2h	95	[30]
Au/MgO	A3	à 100°C, Toluène	96	[31]
NaAuCl₄	A3	H ₂ O, 60°C	28-98	[32]
Au Nps HAuCl₄	A3	H ₂ O, 80°C, 24h	>99	[33]

V. Méthode de préparation des catalyseurs à base d'or :

L'or est utilisé comme catalyseur pour faciliter des réactions chimiques, contrôler la pollution et d'autre applications [34]. Il existe plusieurs protocoles expérimentaux pour la préparation des catalyseurs à base d'or. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer :

- L'imprégnation
- Le dépôt-précipitation.
- Le dépôt-précipitation à l'urée.

Et la méthode par dépôt-précipitation à l'urée (DPU) reste la plus adaptée pour préparer des nanoparticules d'or [35]. La préparation des catalyseurs performants à base de NPs d'or très bien dispersées a eu un grand intérêt dans le domaine de la catalyse. A cet effet, beaucoup de méthodes ont été proposées dans la littérature. Nous présentons ici celle que nous avons utilisée dans ce travail.

◆ Dépôt-précipitation à l'urée (DPU)

Cette méthode a été développée par C. Louis et al^[36]. C'est un dépôt précipitation classique la différence est l'utilisation de l'urée comme base retard à la place de NaOH (classiquement utilisé pour le dépôt)^[37]. En effet, l'urée s'hydrolyse à température supérieure à 60°C selon la réaction :



Cette méthode permet de déposer l'or avec des tailles réduites (environ 1,5 nm) pour des teneurs en or 7% pds^[38].

Les processus de cette méthode ont également été étudiés par Zanella^[38] et al, Premièrement, ils observent que le dépôt de l'or est quantitatif durant la première heure, alors que le pH est encore acide (environ 3). Deuxièmement, le précipité est orange, alors que le Au/TiO₂ obtenu par dépôt précipitation à la soude est violet^[39].

En 2015, Berrichi et al^[9]. Ont préparé le x% Au/CeO₂ par cette méthode les nanoparticules obtenus sont de taille 5 nm. Cette méthode permet de déposer toutes l'or avec une bonne dispersion.

VI. Méthode de préparation des Fe₂O₃ :

Les oxydes de fer existent sous de nombreuses formes. La magnétite (Fe₂O₄), la maghémite (γ-Fe₂O₃) et l'hématite (α-Fe₂O₃) sont les plus courantes^[40].

Le premier oxyde de fer découvert dans le sol est l'hématite qui est très stable thermodynamiquement sous les conditions atmosphériques et est la forme finale de nombreuses transformations d'autres types d'oxydes de fer. L'hématite peut être synthétisée et les méthodes les plus utilisées sont^[41] :

- La décomposition thermique d'un hydroxyde de fer (FeOOH) ou d'un sel de fer à une température entre 500 et 600°C.
- L'hydrolyse forcée d'une solution d'un sel de fer^{III} tel que Fe(NO₃)₃, Fe(ClO₄)₃, ou FeCl₃ en milieu acide (pH 1-2) ou à une température supérieure à 100°C.

Ils existent plusieurs méthodes de synthèse de nanoparticules d'hématite

- La précipitation
- La voie hydrothermale
- Le sol-gel

VI.1. Méthode de sol-gel :

Le terme sol-gel^[42] a été décrit pour la première fois par un chimiste français, Ebelmen. Vers la moitié du **XIX**^{ème} siècle. Il a décrit une méthode à basse température qui utilise les précurseurs chimiques^[43].

L'appellation « sol-gel »^[44] est une concentration des termes « solution-gélification ». La méthode « sol-gel » implique la transition d'un système de l'état liquide « sol » à l'état solide « gel ». Le mot « sol » est défini comme une suspension de particules colloïdales dans un liquide et le mot « gel » signifie un solide semi rigide de viscosité infinie ou le solvant est emprisonné dans le réseau du solide^[45].

Le principe de base du procédé Sol-gel^[46] est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques, le plus souvent à basses températures, d'où le terme de chimie « douce ». Il existe deux voie de synthèse Sol-gel « **Voie inorganique ou colloïdale** »^[47].

Dans le cas de la synthèse de nanoparticules d'hématite, le sol est constitué d'un ensemble d'ions de fer (issus du nitrate de fer nonahydraté ou du chlorure de fer **II** tétrahydraté comme précurseur) dispersés dans un solvant (tel que l'eau ou l'éthanol) dans lequel on ajoute une molécule organique (par exemple l'acide citrique). Le sol subit une évaporation. Le gel obtenu par cette méthode est généralement traité thermiquement à des températures supérieures à 150°C pour former de l'hématite^[48].

VI.2.Méthode précipitation :

Le principe de cette méthode repose sur la formation d'une phase solide au sein d'une solution liquide. Différents protocoles ont été proposés dans la littérature pour former des nanoparticules d'hématite, dans lesquels un agent du type solution de soude, de potasse, de carbonate d'ammonium est additionné à une solution aqueuse d'un précurseur du type de sel de fer ^[49] (nitrate de fer nonahydraté, chlorure de fer hexahydraté ou sulfate de fer monohydraté). Lors

de l'ajout de cet agent, le changement de pH induit un état de sursaturation dans lequel la concentration en soluté (sel de fer) est supérieure à la limite de la solubilité. Cet état de sursaturation est la force motrice de la précipitation. Dans cette étape, le cristal tend vers un état de plus grande stabilité en augmentant sa taille. La croissance s'arrête lorsque l'équilibre est atteint. L'opération est menée pendant quelques minutes à une température variant de l'ambiante à 80°C. Le précipité formé par cette méthode^[50] est ensuite filtré par centrifugation pour être récupéré. Puis, il est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée ou de l'éthanol. Finalement, il est séché à basse température (inférieure à 90°C) pendant une longue durée qui peut atteindre 12h. Cette méthode de synthèse permet de former un produit intermédiaire qui est ensuite calciné pour obtenir de l'hématite. Cette étape de calcination est effectuée sous air à une température supérieure à 300°C pendant une durée de deux à cinq heures^[51].

A titre d'exemple, Abdulkadir et Aliyu^[52] ont proposé les réactions suivantes à partir du chlorure de fer hexahydraté et de soude :



VI.3. Méthode hydrothermal :

La méthode hydrothermale^[53] met en jeu des réactions chimiques entre un précurseur pouvant être du chlorure de fer hexahydraté ou du nitrate de fer nonahydraté dissous dans de l'eau distillée d'une part et une solution aqueuse de soude, d'ammoniaque ou d'acide acétique d'autre part. Après agitation, l'ensemble est placé dans un réacteur ou un autoclave (de volume variant entre 30 ml et 1L), entre 110 et 220°C et pendant une durée allant de 1 à 24h. De l'hématite est alors formée, puis filtrée, lavée plusieurs fois par de l'eau distillée ou de l'éthanol et séchée sous air à des températures inférieures à 100°C pendant une durée qui peut atteindre 12 heures^[54]. Par contre, lorsque les conditions opératoires citées ci-dessus ne sont pas respectées (valeurs inférieures), la voie hydrothermale ne permet pas d'obtenir directement de l'hématite.

Le produit intermédiaire formé est alors calciné à une température supérieure à 300°C [55]. La température et temps de réaction, la nature et la concentration du précurseur, la présence de tensioactif et la température de la calcination peuvent être ajustés pour le contrôle la taille, la cristallinité et les propriétés magnétiques des produits formés [56].

La synthèse hydrothermale permet d'obtenir des nanoparticules présentant différentes morphologies et une distribution de taille resserrée, en ajustant les conditions expérimentales.

Cependant, cette technique n'est pas simple à mettre en œuvre car elle implique plusieurs opérations discontinues ou semi-continues nécessitant des durées assez longues. De plus, pour obtenir de l'hématite pure, le produit solide formé doit être soumis à un traitement thermique supplémentaire dans certains cas [57].

VII. Conclusion:

Cette partie bibliographique a montré les différentes méthodes de synthèse des propargylamines, et les catalyseurs utilisés.

On a conclu que:

- Les méthodes les plus connus pour la synthèse de propargylamine est AHA, A3 et KA2.
- Les différents catalyseurs en homogène et hétérogène ont été largement utilisés pour la synthèse des propargylamines.
- Les catalyseurs à base de fer et d'or ont été largement utilisés pour la synthèse des propargylamine par couplage A3
- L'utilisation des catalyseurs à base de fer et d'or reste limitée dans la synthèse de propargylamines par couplage AHA.
- L'utilisation de l'activation de la réaction sous irradiation UV Visible n'est pas décrite en synthèse de propargylamine par couplage AHA.

IX. Référence :

- [1] T. K. Saha, R. Das, *ChemistrySelect* **2018**, 3, 147-169.

- [2] K. Lauder, A. Toscani, N. Scalacci, D. Castagnolo, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 14091-14200.
- [3] M. BERRICHI, M. CHIKH, A. HADDAD, F. ALLAM, M. GUEFFAR, Y. BELKHODJA.
- [4] C. Gronnier, F. Gagosz, *Ecole Polytechnique X* **2013**.
- [5] M. Syamala, *Organic Preparations and Procedures International* **2009**, *41*, 1-68.
- [6] V. A. Peshkov, O. P. Pereshivko, E. V. Van der Eycken, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 3790-3807.
- [7] D. Aguilar, M. Contel, E. P. Urriolabeitia, *Chemistry—A European Journal* **2010**, *16*, 9287-9296.
- [8] M. Nasrollahzadeh, M. Sajjadi, F. Ghorbannezhad, S. M. Sajadi, *The Chemical Record* **2018**, *18*, 1409-1473.
- [9] A. Berrichi, R. Bachir, M. Benabdallah, N. Choukchou-Braham, *Tetrahedron Letters* **2015**, *56*, 1302-1306.
- [10] M. Koefoed, C. Buckley, *Journal of Cleaner Production* **2008**, *16*, S78-S84.
- [11] T. Ahmad, R. Phul, H. Khan, *Current Organic Chemistry* **2019**, *23*, 994-1004.
- [12] U. Gulati, U. C. Rajesh, D. S. Rawat, *Tetrahedron Letters* **2016**, *57*, 4468-4472.
- [13] S. Sadjadi, M. M. Heravi, M. Malmir, *Applied Organometallic Chemistry* **2018**, *32*, e4029.
- [14] H. Veisi, L. Mohammadi, S. Hemmati, T. Tamoradi, P. Mohammadi, *ACS omega* **2019**, *4*, 13991-14003.
- [15] S. Sadjadi, T. Hosseinejad, M. Malmir, M. M. Heravi, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 13935-13951.
- [16] A. Elhampour, M. Malmir, E. Kowsari, F. Nemati, *RSC Advances* **2016**, *6*, 96623-96634.
- [17] L. McEwan, M. Julius, S. Roberts, J. C. Fletcher, *Gold Bull* **2010**, *43*, 298-306.
- [18] S. Ni, **2021**.
- [19] G. Senanayake, *Hydrometallurgy* **2012**, *115*, 1-20.
- [20] A. Ali, F. Amiard, S. Piogé, M. L. de la Chapelle, *Livret des résumés* **2021**.
- [21] S. Boujday, M. Salmain, *Photoniques* **2021**, 39-43.
- [22] R. Bouhalata, H. Ghouar, L. Aouar, **2021**.
- [23] T. Le Neel, Nantes **2021**.
- [24] B. Zhu, R. J. Angelici, *Chemical communications* **2007**, 2157-2159.
- [25] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *RSC Advances* **2012**, *2*, 16-58.
- [26] G. Bosica, R. Abdilla, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2017**, *426*, 542-549.
- [27] D. Yang, H. Liu, D.-L. Wang, Y. Lu, X.-L. Zhao, Y. Liu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *424*, 323-330.
- [28] A. Feiz, A. Bazgir, *Catalysis Communications* **2016**, *73*, 88-92.
- [29] D. Aguilar, M. Contel, E. P. Urriolabeitia, **2010**.
- [30] M. González-Béjar, K. Peters, G. L. Hallett-Tapley, M. Grenier, J. C. Scaiano, *Chemical communications* **2013**, *49*, 1732-1734.

- [31] K. Layek, M. L. Kantam, M. Shirai, D. Nishio-Hamane, T. Sasaki, H. Maheswaran, *Green chemistry* **2012**, *14*, 3164-3174.
- [32] R. Skouta, C.-J. Li, *Tetrahedron* **2008**, *22*, 4917-4938.
- [33] L. Arab, M. Boutahala, B. Djellouli, T. Dintzer, V. Pitchon, *Applied Catalysis A: General* **2014**, *475*, 446-460.
- [34] É. du CO dans l'hydrogène, *L'actualité chimique* **2005**, 49.
- [35] N. D. Tran, Université Claude Bernard-Lyon I **2008**.
- [36] D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, A. Naydenov, D. Mehanjiev, M. Abrashev, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *209*, 291-300.
- [37] N. Potrzebowska, Lyon **2020**.
- [38] R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C. R. Henry, C. Louis, *Journal of Catalysis* **2004**, *222*, 357-367.
- [39] L. Tinat, Sorbonne université **2019**.
- [40] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses, Vol. 2*, Wiley-vch Weinheim, **2003**.
- [41] Y. Li, Z. Zhu, X. Wei, Y. Kuzyakov, B. Li, P. J. Kim, J. Wu, S. Liu, T. Ge, *Biology and Fertility of Soils* **2022**, 1-11.
- [42] A. Bazine, M. S. Ferah, 2017 جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
- [43] E. Paulson, M. Jothibas, *Surfaces and Interfaces* **2021**, *26*, 101432.
- [44] S. Demirci, M. Yurddaskal, T. Dikici, C. Sarioğlu, *Journal of hazardous materials* **2018**, *345*, 27-37.
- [45] D. Kubániová, P. Brazda, K. Závěta, T. Kmječ, M. Klementova, J. Kohout, *Journal of magnetism and magnetic materials* **2019**, *472*, 96-103.
- [46] J. Livage, *VERRE-PARIS THEN VERSAILLES-* **2000**, *6*, 12-16.
- [47] O. Varnier, Montpellier 2 **1992**.
- [48] I. Khan, S. Morishita, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, Y. Aoki, E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Katalin, L. Pavić, S. Kubuki, *Journal of magnetism and magnetic materials* **2021**, *538*, 168264.
- [49] M. Yakob, R. A. Putra, *Jurnal Neutrino: Jurnal Fisika dan Aplikasinya* **2019**, *11*, 52-56.
- [50] J. Fernández Reynes, Doctorat en sciences de la terre **2020**.
- [51] J. Jacob, M. A. Khadar, *Journal of magnetism and magnetic materials* **2010**, *322*, 614-621.
- [52] I. Abdulkadir, A. B. Aliyu, *African Journal of pure and applied Chemistry* **2013**, *7*, 114-121.
- [53] A. S. Eddine, A. Rayane, B. Sara, **2021**.
- [54] S.-B. Wang, Y.-L. Min, S.-H. Yu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 3551-3554.
- [55] X. Gou, G. Wang, J. Park, H. Liu, J. Yang, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 125606.
- [56] Z. Li, X. Lai, H. Wang, D. Mao, C. Xing, D. Wang, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 245603.
- [57] B. Soerya, J. Edianta, S. Lailaturfi'ah, A. Ningtyas, F. S. Arsyad, D. Setiabudidaya, S. Sailah, *Indonesian Physical Review* **2022**, *5*, 36-56.

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous présenterons les produits utilisés dans la synthèse de propargylamine dans les conditions ordinaire et sous irradiation UV-Visible ainsi on présente les méthodes de caractérisation qui ont été utilisées dans le cadre de ce travail.

II. Propriétés de produits :

Nous avons utilisé différents solvants et réactifs pour la synthèse de propargylamine.

Les propriétés des produits utilisés, sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau 01 : les produits utilisés dans la préparation de propargylamine.

Produits	Formule	M (g/mol)	Tf (C°)	Teb (C°)
Acétate d'éthyle	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	-83,6	77,1
Acétonitrile	C ₂ H ₃ N	41,0519	-46	82
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	84,933	-95,1	40
Diethylamine	C ₄ H ₁₁ N	73,13	-50	55,5
Hexane	C ₆ H ₁₄	86,17	-95,35	68,73
Phénylacétylène	C ₈ H ₆	102,13	-44,8	142 -144
dibutylmaine	C ₄ H ₁₁ N	73.14	-50	55.5
morpholine	C ₄ H ₉ NO	87.1	-5	129
pyrolidine	C ₄ H ₉ N	71.12	-63	89

III. Réaction de couplage AHA :**III.1. Le couplage AHA dans les conditions ordinaire :**

Dans notre étude, La réaction de propargylamine (N,N-diethyl-3-phenylprop-2-yn-1-amine) a été réalisée par la réaction de couplage AHA d'un halogène comme source de méthylène actif, un alcyne et une amine (schéma1).

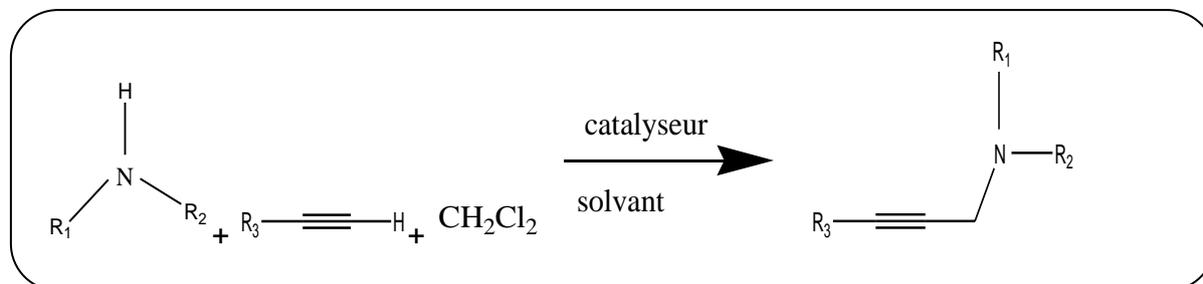


Schéma 1 : synthèse de propargylamine par couplage AHA.

Dans cette réaction nous avons utilisé les conditions opératoires. La réaction de propargylamine a été réalisée par la réaction de couplage AHA du phénylacétylène, diéthylamine et du dichlorométhane (schéma 2).

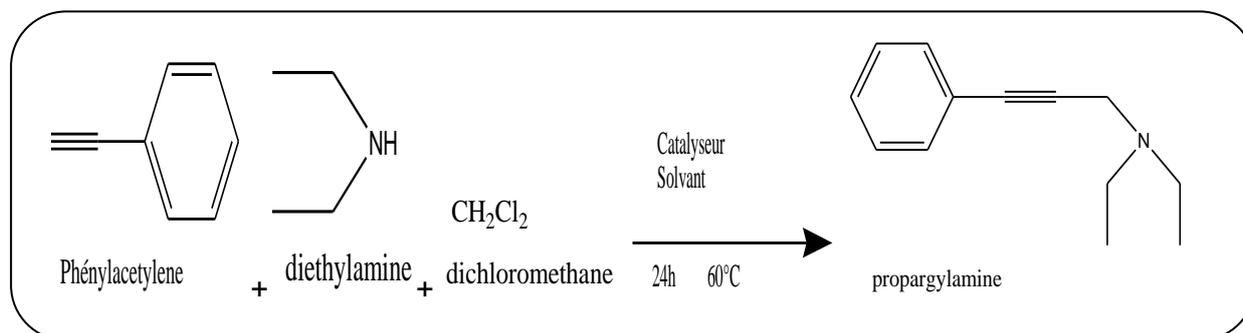


Schéma 2 : Synthèse de propargylamine par couplage AHA.

III.1.1. Mode opératoire générale :

Dans un ballon mono-col muni d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté, on introduit en one-pot, les réactifs suivants 1mmol de phénylacétylène, 2mmol, diéthylamine, de 1,5 mL dichlorométhane, ensuite on ajoute 3 mL d'acétonitrile comme un solvant et 80 mg l' AuFe_2O_3 comme catalyseur sous reflux à une température de (Figure 1).

- ✓ Au bout d'un certain temps de réaction (24h) le ballon est refroidi on obtient un mélange bien agité, Puis, le dichlorométhane est ajouté pour séparer la phase organique de la phase aqueuse dans une ampoule à décanter.

- ✓ Le catalyseur est séparé du mélange réactionnel par une simple filtration.
- ✓ On vérifie l'existence par une plaque CCM si le produit désiré est obtenu dans chaque tube rempli.
- ✓ On le purifie par chromatographie sur colonne.
- ✓ A la fin on a calculé les rendements

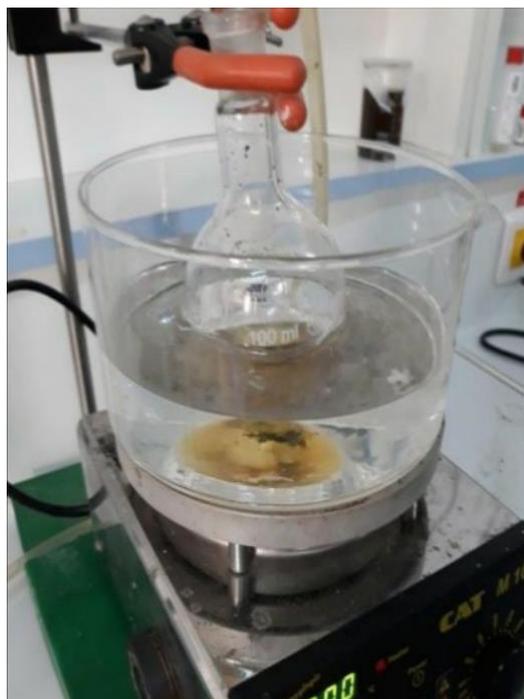


Figure 1 : montage pour couplage AHA.

III.1.2.Choix de catalyseur :

Nous avons utilisé différents catalyseur dans la réaction de couplage AHA de phenylcetylene , CH_2Cl_2 et diethylamine. Deux catalyseurs préparés par déposition précipitation à l'urée et dépôt NaOH et les autres catalyseurs se sont des catalyseurs de l'or supporté préparé par DPU en différent teneurs massique d'or (Tableau 2). On note que ces catalyseurs ont été préparés par Mme Bailiche Zahra au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO)

Tableau 2 : Les catalyseurs à base d'or utilisés dans le couplage AHA

catalyseur	Method de preparation
Fe ₂ O ₃	support
1% Au/Fe ₂ O ₃	DPU
1% Au/Fe ₂ O ₃	DP-NaOH
2% Au/Fe ₂ O ₃	DPU
4% Au/Fe ₂ O ₃	DPU

III.1.3.Effet de solvant :

La réaction de synthèse de propargylamine a été réalisée en présence de solvant et en absence de solvant. Les solvants utilisés se sont : l'eau, CH₃CN, CH₂Cl₂ avec différent températures.

III.2. Le couplage AHA sous irradiation UV-Visible :

Sous irradiation UV-Visible, On a adopté le catalyseur (80 mg), le CH₃CN comme solvant et pour le couplage de phenylacetylene, CH₂Cl₂ et diethylamine. La longueur d'onde utilisé est 250 et 350 nm dans un réacteur muni a une lampe d'UV (Schéma 3).

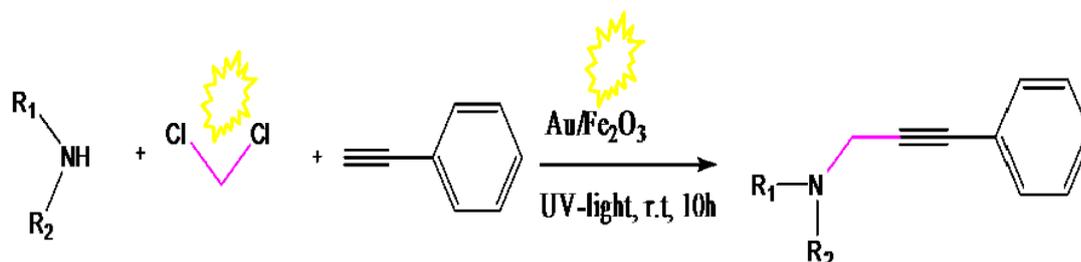


Schéma 3 : synthèse de propargylamine sous irradiation UV-Visible

IV. Les méthodes de caractérisations :

Les méthodes de caractérisation des catalyseurs utilisées dans notre travail ci-dessous ont été réalisées dans le laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique à Tlemcen (LCSCO).

- ✓ Caractérisation par UV-Visible.
- ✓ Spectroscopie Infrarouge (IR).
- ✓ RMN C¹³ et Hydrogène.
- ✓ Chromatographie sur couche mince.
- ✓ Chromatographie sur colonne.

IV.1 Caractérisation par UV-Visible :

❖ *Définition :*

La spectroscopie ultraviolet-visible^[1] ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

❖ *Principe:*

Le principe de la spectrométrie^[2] d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190- 400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2 500 nm par exemple. Dans cette application, on peut considérer le rayonnement UV-VIS comme une onde électromagnétique qui transporte une énergie E liée sa fréquence ν .

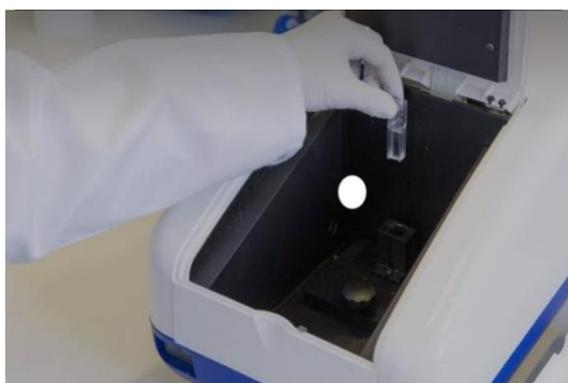


Figure 2 : Spectrophotomètre UV-Visible.

IV.2. Caractérisation par RMN ¹³C et Hydrogène :

❖ *Définition :*

La RMN est une technique de détermination des structures moléculaires reposent sur la réponse des noyaux atomiques (d'où le terme nucléaire) placé dans un état physique particulier (appelé

résonance) par l'action combiné d'un champ magnétique statique et d'un champ magnétique oscillant (appelé champ radiofréquence (RF) car in oscille à des fréquences dans le domaine des fréquences radio).

IV.2.1. Caractérisation par RMN ^{13}C :

❖ *Principe :*

La RMN du carbone 13 (^{13}C ou parfois simplement appelée RMN du carbone) est l'application de la spectroscopie RMN du carbone. Il est analogue à la RMN du proton (RMN ^1H) et permet l'identification des atomes de carbone dans une molécule organique comme la RMN du proton identifie des atomes d'hydrogène.

IV.2.2. Caractérisation par RMN ^1H :

❖ *Principe :*

Les spectres par résonance magnétique nucléaire sont basés sur l'énergie du noyau des atomes d'hydrogène (proton) lorsqu'ils placés dans un champ électromagnétique. L'énergie des protons dépend de leurs environnements qui influent sur la position du signal (repéré en abscisse par le déplacement chimique), son intégration (aire) et sa multiplicité (nombre de pics).

IV.3. Spectroscopie Infrarouge (IR) :

❖ *Définition :*

La spectroscopie infrarouge « IR » est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournit des informations^[3]. Précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales. Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des transitions d'énergie de rotation de vibration moléculaire. Les modes vibrationnels sont de deux types :

- L'élongation γ avec variation de la distance interatomique.
- La déformation angulaire avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

❖ *Principe:*

Les techniques de spectroscopie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels. Dans les conditions normales de température et de pression, les

atomes et les groupements fonctionnels constitutants sont exposés à un rayonnement électromagnétique^[4]. Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones.

-Proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).

-Moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).

-Lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400cm^{-1}).

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infra rouge de type (Cary 600 Séries FTIR Spectromètre) au niveau de Laboratoire de recherche LCSCO à Tlemcen.



Figure 3: appareil de spectroscopie infrarouge.

IV .4. Chromatographie :

La chromatographie est une technique d'analyse pour séparer les constituants d'un mélange. Les molécules à séparer sont entraînées par un fluide qui est la phase mobile sur un support qui est la phase stationnaire. La séparation est basée sur la différence d'affinité des substances à analyser à l'égard des deux phases.

IV.4.1. Chromatographie sur couche mince (CCM) :

❖ Définition :

La chromatographie sur couche mince est une technique de séparation et d'analyse des mélanges homogènes. Elle utilise le principe de la migration par capillarité d'une espèce sur

un support grâce à sa solubilité dans le solvant choisi. Ensuite, par comparaison avec des espèces pures de référence, il est possible de déterminer la nature des espèces chimiques isolées^[5].

❖ **Principe:**

Les constituants d'un mélange homogène sont séparés par entraînement au moyen d'un solvant (nommé éluant ou phase mobile) sur un support (nommé phase fixe ou stationnaire). Dans le cas de la chromatographie sur couche mince (C.C.M.), voici le principe général. Une petite quantité du mélange à séparer est déposée sur le support (la plaque de chromatographie).

Le support est ensuite placé au contact de l'éluant. Il migre de bas en haut, par capillarité, le long du support. L'éluant entraîne ainsi les constituants du mélange vers le haut du support. C'est le phénomène d'élution^[6]. Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique de la substance. C'est la migration différentielle. Il suffit alors de comparer la migration de ces constituants avec des espèces chimiques de référence ou témoins. C'est l'analyse comparative. Par le rapport frontal ou rétention frontale (Rf) :

$$R_f = \frac{\text{Hauteur du front du solvant}}{\text{Hauteur de la tache}}$$

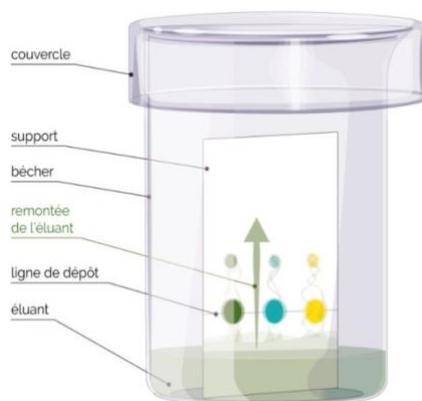


Figure 4: montage d'une chromatographie sur couche mince.

IV .5. Chromatographie sur colonne :

❖ **Définition :**

La chromatographie sur colonne est une méthode classique préparatifs sert à séparer des produits et purifier un produit de réaction .Cette technique est fondée principalement sur des phénomènes d'adsorption et permet de séparer pratiquement tous les mélanges possibles^[7].

❖ Principe :

Cette chromatographie est basée sur le même principe que la CCM, sauf que la silice est placée dans une colonne et non sur une plaque. Les espèces chimiques à séparer sont plus ou moins entraînées par un éluant sur une phase fixe (La phase fixe est un solide) le plus souvent de la silice ou de l'alumine remplissant une colonne. L'échantillon est déposé en haut de la colonne. La séparation des espèces chimiques est obtenue par l'écoulement continu d'une phase mobile (l'éluant) à travers la colonne. La séparation est basée sur une différence de vitesses d'entraînement des espèces chimiques vers le bas de la colonne. L'objectif de ce TP est donc de séparer les constituants colorés d'un sirop de menthe vis de la chromatographie sur couche mince^[8].

Il existe deux types de chromatographie sur colonne :

- a. Chromatographie par gravité où l'éluant s'écoule au goutte à goutte.
- b. Chromatographie flash ou éclair où l'éluant s'écoule sous pression d'un gaz.

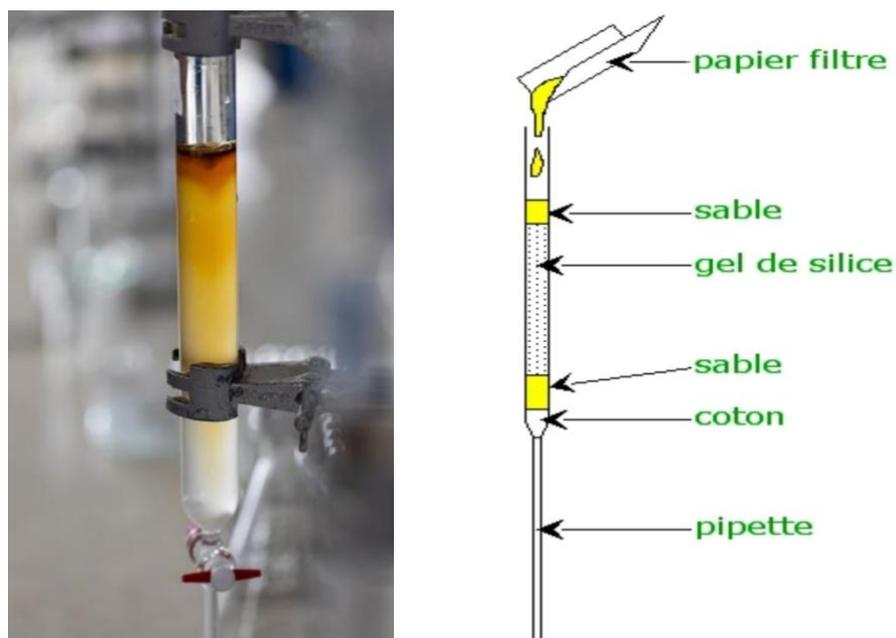


Figure 5 : Chromatographe sur colonne.

VI. Référencé :

- [1] J. Arroyave, R. Ambrusi, Y. Robein, M. Pronsato, G. Brizuela, M. Di Nezio, M. Centurión, *Applied Surface Science* **2021**, 564, 150195.
- [2] I. Aissani, Université jijel **2021**.
- [3] P. R. Dahoo, A. Lakhlifi, *Spectroscopie infrarouge de molécules triatomiques pour l'observation spatiale*, Vol. 2, ISTE Group, **2019**.
- [4] A. Anantharajah, Université de Paris **2020**.
- [5] A. D. Amel SEIFIA.
- [6] A. Merghit, S. Chennouf, Université jijel **2021**.
- [7] I. ALILI, A. BOUDISSA, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA **2020**.
- [8] W. W. SOUDANI, RHAZES: *Green and Applied Chemistry* **2021**, 11, 27-45.

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus dans la synthèse de propargylamine en couplage AHA d'un phénylacétylène dichlorométhane et une amine secondaire en présence d'un catalyseur hétérogène à base d'or ; ainsi nous avons étudié les conditions de cette réaction utilisant l'irradiation UV Visible.

II. Synthèse de propargylamines sous les conditions ordinaires :

II.1. Effet de la méthode de préparation de catalyseur

Nous avons étudié l'effet de la méthode de préparation et l'effet de teneur d'or. Nous avons utilisé un catalyseur à base d'or $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ dans la réaction modèle de couplage de phénylacétylène, diéthylamine et dichlorométhane (schéma 1). Ce catalyseur est préparé par dépôt précipitation à l'urée et dépôt NaOH avec une teneur de 1% en Or (Au). Les deux catalyseurs présente une activité de en propargylamine (tableau 1).

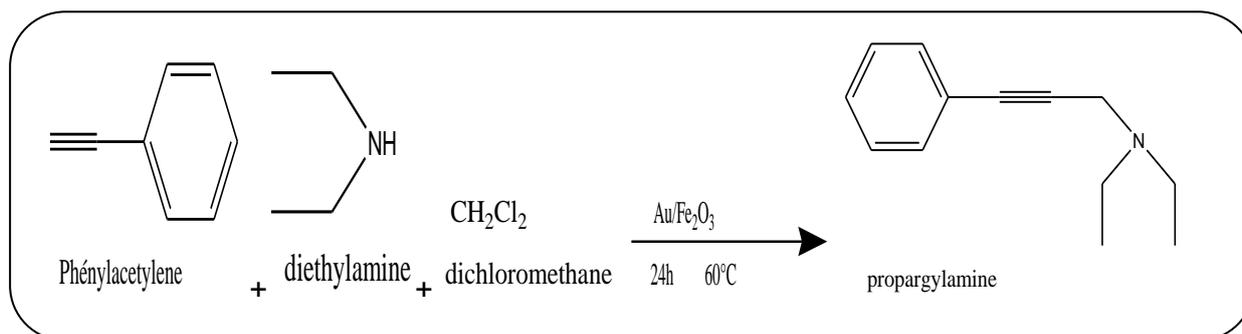


Schéma 1 : Synthèse de propargylamine par couplage AHA.

Tableau 1 : activité des catalyseurs en couplage AHA.

Catalyseur	Rendement (%)
/	/
Fe_2O_3	/
1% wtAu/ Fe_2O_3	/
1% wtAu/ Fe_2O_3 DP-NaOH	30
2% wtAu/ Fe_2O_3	45
4% wtAu/ Fe_2O_3	35

Phénylacétylène (2 mmol), diéthylamine (2.2 mmol), CH_2Cl_2 (23.5 mmol), catalyseur (80 mg) and CH_3CN (3 mL), 24 h, 60 °C, Reflux.

Le catalyseur 1% Au/Fe₂O₃ préparé par dépôt précipitation à l'urée ne donne aucun produit par contre, le rendement obtenu avec le catalyseur préparé par dépôt NaOH est de 30%

On remarque aussi que l'augmentation de la teneur en 2% Au provoque l'augmentation de rendement en propargylamine à 45%.

Ce résultat montre que l'activité des catalyseurs est due aux espèces d'or présentés dans le catalyseur.

II.2. Effet de solvant :

Pour optimiser les conditions de la réaction de couplage AHA, trois proportions massiques de catalyseur à 2% Au / Fe₂O₃ ont été utilisées dans le couplage du phénylacétylène, du CH₂Cl₂ et de la diéthylamine à différentes températures et temps de réaction (Figure 1). A noter, dans l'eau, le rendement ne dépasse pas 40% à 40°C et 60°C. En augmentant la quantité de catalyseur, le rendement augmente à 40%. Dans le cas de CH₃CN, de bons rendements ont été obtenus en augmentant la quantité de catalyseur à 80 mg pendant 10h. En adoptant CH₂Cl₂ comme solvant, le rendement monte à 60% pendant 10h. De plus, sans solvant, des rendements inférieurs ont été obtenus. Cela résulte de la réactivité du phénylacétylène dans différents solvants. Comme résultat de cette partie, le rendement le plus élevé (80%) a été obtenu dans CH₃CN à 60°C pendant 10h en utilisant 80 mg de catalyseur.

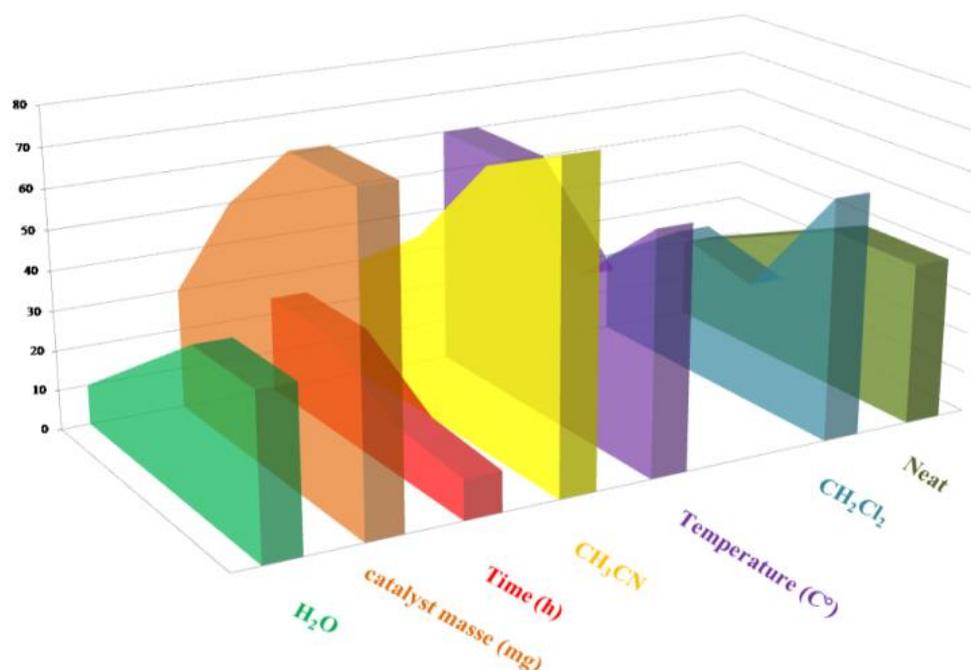


Figure 1 : Optimisation des conditions de couplage AHA.

III. Synthèse de propargylamines sous irradiation UV-Visible :

Jusqu'à présent, le couplage AHA était assuré à 10h par le catalyseur de fer supporté par des nanosphères de silice [38]. En fait, le but de notre travail est de réduire le temps ou la température de réaction pour un rendement élevé.

Pour cela, la réaction de couplage AHA a été réalisée sous irradiation UV (schéma 2), en utilisant deux longueurs d'onde (Tableau 2).

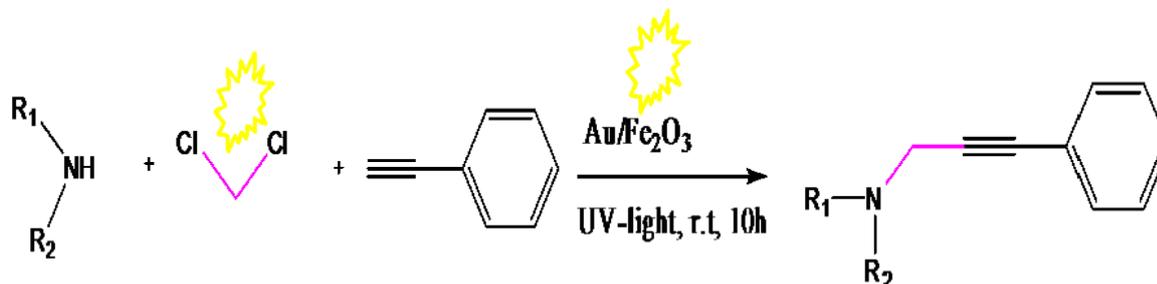


Schéma 2 : synthèse de propargylamine sous irradiation UV Visible

Nous avons remarqué que la propargylamine ne peut pas être produite à 60°C sous 350 nm, mais après quatre heures, un autre produit est formé par l'homocouplage du phénylacétylène.

Ceci était dû à l'évaporation de CH_2Cl_2 à 60°C puisque la réaction a été effectuée sans reflux. En abaissant la température à 20°C (température ambiante), la propargylamine a été obtenue à 2h, 6h et 10h avec des rendements de 10, 60 et 80 % respectivement (entrées 3, 4, 5).

Après cela, la réaction a été effectuée à 254 nm, et aucun produit n'a été formé à 2, 4 et 6 h. La réaction se déroule lentement et donne 20% à 10h.

Tableau 2 : effet de la longueur d'onde sur le couplage AHA

Entrée	Longueur d'onde (nm)	Temps (h)	Temperature (°C)	Rendement (%)
1	/	10	60	80 ^a
2	350	6	60	/
3	350	2	20	10
4	350	6	20	60

5	350	10	20	80
6	254	2	20	/
7	254	6	20	/
8	254	10	20	20

Phenylacetylene (2 mmol), diethylamine (2,2 mmol), CH₂Cl₂ (23,5 mmol), 2% wtAu/Fe₂O₃ (80 mg) and CH₃CN (3 mL), UV irradiation. ^a reflux.

Le résultat du tableau 2 indique qu'au cours de la réaction photocatalytique, le catalyseur devient plus actif et le CH₂Cl₂ plus réactif.

Pour visualiser cet effet, la réaction de CH₂Cl₂ avec le catalyseur dans CH₃CN a été surveillée et la solution a été caractérisée par UV-Visible (Figure 2a).

Les spectres UV visible du CH₂Cl₂ présentent une bande forte située autour de 290 nm. Après irradiation à 350 nm (3,54 eV) pendant 2h, la bande se décale à 280 nm et une nouvelle bande apparaît à 340 nm.

En continuant à irradier à 4h, les bandes deviennent larges et intenses. La deuxième bande due aux espèces chargées CH₂Cl⁺ et Cl⁻ [1].

Après 6h, ces bandes se décalent vers 320 et 380 nm. Les radicaux CH₂Cl et Cl se sont formés par photodéssociation qui conduit à la fragmentation du CH₂Cl₂ [2].

Alcantara et al. [3] ont rapporté que l'excitation initiale provoque la rupture de la bande C-Cl pour donner un ion chlore excité ou ionisé et CH₂Cl⁺. Ces radicaux sont généralement formés par la radiolyse du chlorure de méthylène, l'excitation par spectroscopie ultraviolette sous vide (VUV) ou les canaux de fragmentation ultrarapides [42, 43].

En utilisant l'irradiation à 254 nm (4,875 eV), les radicaux ne sont pas produits donc, il n'y a pas de fragmentation du CH₂Cl₂, et par conséquent, la propargylamine ne peut pas se former à 2, 4 et 6h. Ceci confirme le faible rendement en propargylamine obtenu à 10h.

Sous irradiation à 350 nm, à température ambiante, la solution de la réaction phénylacétylène, CH₂Cl₂ et diéthylamine a également été caractérisée par UV-Vis à 6h (Figure 2b, e).

Ce spectre a été comparé aux spectres du phénylacétylène, de la diéthylamine et de la propargylamine pure.

Le spectre de la solution montre que de nouvelles bandes apparaissent. Leur déconvolution (Figure 2c) révèle la présence de bandes à 288, 295 et 345 nm qui sont respectivement attribuées au phénylacétylène et à la diéthylamine. La bande propargylamine est visible autour de 314 nm. D'autres bandes à 275, 427, 440, 484 et 530 nm sont attribuées aux radicaux CH₂Cl₂ [1].

Le résultat UV-Vis montre que lors de la formation de propargylamine, des radicaux sont présents dans la solution, indiquant que la fragmentation s'est accrue par irradiation à la lumière UV.

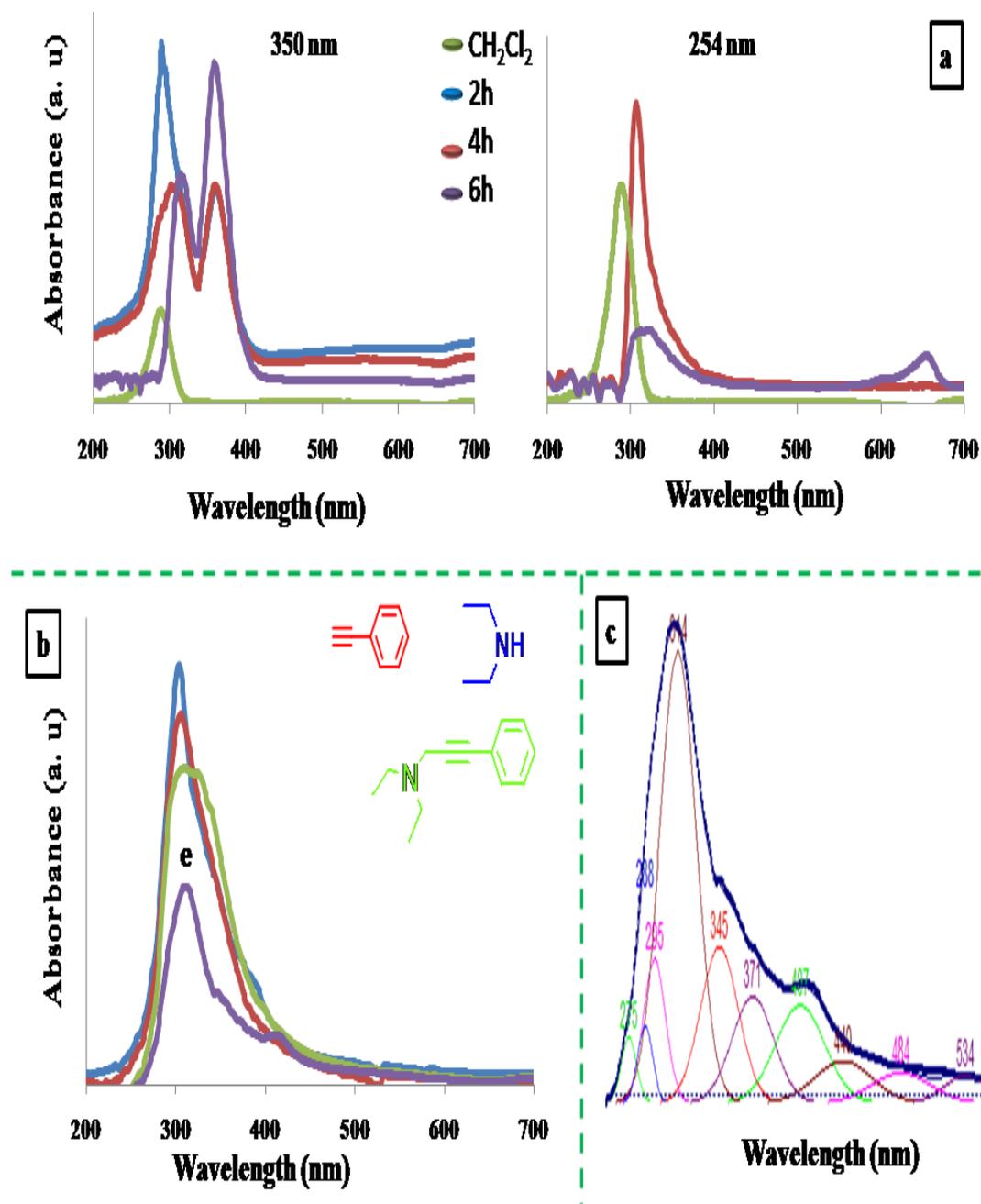


Figure 2 : Spectres UV-Vis de (a) CH_2Cl_2 sous irradiation à 250 et 350 nm, (b) solution de réaction de couplage AHA et (c) spectres déconvolués de la solution de réaction de couplage AHA

IV. Conclusion :

- Dans la présente étude, nous avons démontré pour la première fois le couplage photocatalytique AHA de l'alcyne, du CH_2Cl_2 et de l'amine sous irradiation UV a été réalisé.
- Le 2% Au/ Fe_2O_3 montre une bonne activité que les autres catalyseurs dans des conditions ordinaires. Cela était dû à la taille des nanoparticules d'or.
- Nous avons également trouvé que le CH_2Cl_2 donne des radicaux sous irradiation UV en présence du catalyseur qui accélèrent la formation de propargylamine à température ambiante.
- De plus, le photocatalyseur affiche une activité élevée principalement due à la mobilité et au transfert d'électrons à la surface du catalyseur.
- Notre résultat offre une nouvelle application du CH_2Cl_2 et de l'irradiation UV dans la réaction de couplage.
- L'activation sous irradiation influe sur la synthèse de propargylamine
- Sous irradiation UV visible le CH_2Cl_2 est activé par la formation de deux radicaux $\text{CH}_2\text{Cl}^\cdot$ et Cl^\cdot

V. Référence :

- [1] S. Emmi, G. Beggiato and G. Casalbore-Miceli, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* **1989**, 33, 29-37.
- [2] K. Kesper, F. Diehl, J. G. G. Simon, H. Specht and A. Schweig, *Chemical Physics* **1991**, 153, 511-517.
- [3] K. Alcantara, A. Gomes, W. Wolff, L. Sigaud and A. Santos, *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, 119, 8822-8831

L'objectif de ce travail était la synthèse de propargylamine en couplage AHA en présence d'un catalyseur hétérogène à base d'or. Ainsi étudier les conditions de cette réaction utilisant l'irradiation UV Visible.

L'étude bibliographique nous a montré que les propargylamines sont des produits intermédiaires et biologiquement actifs. Ils peuvent être préparés par deux types de couplage: A3, AHA et les catalyseurs utilisés. Ainsi que les méthodes de leur préparation.

Dans la deuxième partie, on a préparé le propargylamine par la réaction de couplage AHA. Dans les conditions ordinaires et sous irradiation UV-Visible ainsi que les méthodes de caractérisation.

Nous avons démontré pour la première fois le couplage photocatalytique AHA de l'alcyne, du CH_2Cl_2 et de l'amine sous irradiation UV a été réalisé.

Nous avons conclu que :

- L'utilisation des catalyseurs à base de fer et d'or reste limitée dans la synthèse de propargylamines par couplage AHA.
- L'utilisation de l'activation de la réaction sous irradiation UV Visible n'est pas décrite en synthèse de propargylamine par couplage AHA.
- le CH_2Cl_2 donne des radicaux sous irradiation UV en présence du catalyseur
- le photocatalyseur affiche une activité élevée principalement due à la mobilité et au transfert d'électrons à la surface du catalyseur.
- Le 2% $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ montre une bonne activité dans la réaction des propargylamines, des rendements varient entre 45%- 90%.
- Notre résultat une nouvelle application du CH_2Cl_2 et de l'irradiation UV dans la réaction de couplage.
- L'activation sous irradiation influe sur la synthèse de propargylamine
- Sous irradiation UV visible le CH_2Cl_2 est activé par la formation de deux radicaux $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et Cl^\bullet

في هذا العمل قمنا بتصنيع البروبارجيلامين عن طريق تفاعل اقتران AHA لالكين و امين و الهالوجين في وعاء واحد في وجود محفز غير متجانس يعتمد على الذهب $AuFe_2O_3$

تم تحضير محفز $AuFe_2O_3$ بطريقة الترسيب عن طريق ترسيب ليوريا و هيدروكسيد الصوديوم وتم تشخيصه بطرق مختلفة. يظهر المحفز نشاطا جيدا في تركيب البروبارجيلامين بمردود يتراوح بين 45% -90%

الكلمات الرئيسية : بروبارجيلامين اقتران AHA $AuFe_2O_3$ ليوريا

Résumé

Dans ce travail, nous avons synthétisé le **propargylamine** en « one pot » à partir d'une réaction de couplage AHA d'un halogène, un alcyne et une amine en présence d'un catalyseur hétérogène à base d'or $AuFe_2O_3$.

Le catalyseur $AuFe_2O_3$ est préparé par dépôt précipitation à l'urée et dépôt NaOH et caractérisé par différentes méthodes. Le catalyseur présente une bonne activité dans la synthèse de **propargylamine** avec un bon rendement qui varie entre 45%-90%.

Mots clés : Propargylamine, $AuFe_2O_3$, couplage AHA , l'urée.

Abstract:

In this work, we synthesize **propargylamine** in “one pot” via **AHA coupling** reaction of alkynes, an amine and halogen with a heterogeneous catalyst based on gold catalyst $AuFe_2O_3$. The catalyst $AuFe_2O_3$ was prepared by **urea** precipitation and **NaOH** deposition and characterized by different methods. The catalysts present a good activity in the synthesis of propargylamine which good yield was afforded in the range of 45%-90%.

Key words: Propargylamine, $AuFe_2O_3$, AHA coupling, urea.