

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de Sciences de la Matière



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Chimie Macromoléculaire
Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Macromoléculaire
Thème

**Synthèse de nouvelle structure du propargylamine en
présence du catalyseur $FePO_4$**

Présenté Par :

- 1) M^{elle}. BOUKRA Sanaà
- 2) M^{elle}. ROUSSI Imene

Soutenu en 04/07/2021.

Devant le jury composé de :

Dr. KIBOU Zahira	M C A UAT.B.B (Ain Témouchent)	Présidente.
Dr. RAMDANI Nassima	M C B UAT.B.B (Ain Témouchent)	Examinatrice .
Dr. BERRICHI Amina	M C A UAT.B.B (Ain Témouchent)	Encadrante.

Année Universitaire 2020/2021

Dédicace :

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.

*A mes chères sœurs (**Sara, Asmaà, Manel**) pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,*

*A mes chers frères (**Abdeljalil, Anes**) pour leur appui et leur encouragement.*

*A mes tendres neveux (**Racim, Amir, Rodina, Assil**)*

*A ma binôme et ma chère copine (**Imene**)*

A mes meilleurs amis et mes camarades.

Sanaà

Dédicace :

Avec l'aide de Dieu Le Tout Puissant, qui trace le chemin de ma vie, J'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie :

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différentes obstacles.

A mon cher grand père *Boucif* et mon chère Frère *Abdelmalek* et ma sœur *Merieme*.

A ma tante Samia

Tu as été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager, Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mon meilleur *Mustapha* qu'il était toujours avec moi pour m'encourager et m'aider.

A ma binôme et ma copine la plus chère *Sanaa*.

Merci à toute la promotion Master 2 chimie macromoléculaires et spécialement *Amine*. À toute personne occupe une place à mon cœur.

J'offre ce travail à ma deuxième mère (ma grande mère) *Aicha* paix à son âme.

Imene

Remerciements:

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

*Nous remercions très chaleureusement et nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadreur M^{me} **BERRICHI Amina**, Maitre de conférences « A » au centre universitaire 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 juger ce modeste travail :

*Mme **KIBOU Zahira** Maitre de conférences « A » au centre universitaire d'Ain Temouchent.*

*Mme **RAMDANI Nassima** Maitre de conférences « B » au centre universitaire d'Ain Temouchent.*

*Nous remercions le directeur de laboratoire LCSCO, Mr **CHOUKCHOU Braham Noureddine**, professeur à l'université de TLEMCEM.*

*Nous remercions l'ingénieure Mme **AMRAOUI Bahria** et Mme de **BEKADDA Ouahiba** de laboratoire de centre universitaire d'Ain Temouchent.*

Enfin, nous tenons également à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Liste des Schémas	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	01

Chapitre I: Etude Bibliographique

I. Introduction.....	04
II. Les propargylamine	04
II.1.Définition	04
II.2.couplage A3	05
II.3.les différents catalyseurs utilisés à base de fer	07
II.3.1.Généralité	07
II.3.2.Définition d'un catalyseur à base de fer.....	07
II.3.3.Les catalyseurs à base de fer dans la synthèse de propargylamine	07
II.3.4. Mécanisme de couplage A3	10
III. Méthode de synthèse des nouvelles structures de propargylamine à activité thérapeutique	11
IV. Les aminopyridines	13
IV.1.Définition	13
IV.2.Méthode de synthèse des aminopyridines.....	14

IV.3.Utilisation des aminopyridines dans les couplages	14
V.Les catalyseurs fer-phosphate	16
V.1.Méthode de préparation	16
V.1.1.Méthode au gel d'ammoniac	16
V.1.2.Préparation par précipitation	16
V.1.3.Méthode hydrothermal	19
V.1.4.Méthode électrochimique	19
V.2.Utilisation des catalyseurs fer-phosphate	20
VI. Conclusion	23

Chapitre II: Résultat et discussion

I. Introduction	26
II. Caractérisation de catalyseur FePO ₄	26
II.1. Caractérisation par IR.....	26
II.2. Diffraction des rayons X (DRX)	27
II.3. Spectroscopie Raman	27
II.4.Caractérisation par MEB	29
II.5.caractérisation par BET	29
III. Couplage A3 de propargylamine	30
III.1.Synthèse de N, N-diéthyl-3-phénylprop-2-yn-1-amine.....	30
III.2.Synthèse de 2-(benzyl (3-phenylprop-2-ynyl) amino) -4- phenylnicotinonitrile	33
IV. Conclusion	35

Chapitre III : Partie Expérimentale

I. Introduction	37
II. Produits, matériels et appareillage utilisés.....	37
II.1. Matériels et Appareillage	37
II.2. Les réactifs et leurs propriétés	38
II.3. les propriétés des solvants	39
III. Méthode de préparation	39
III.1. Préparation du catalyseur FePO ₄	39
III.2. Synthèse du propargylamine	40
III.2.1. Utilisation de diéthylamine	40
III.2.2. Utilisation d'une aminopyridine.....	41
IV. Méthode de caractérisation	43
IV .1. Spectroscopie infrarouge (IR)	43
IV.2. Diffraction des rayons X (DRX)	45
IV.3. Spectroscopie Raman	47
IV.4. Adsorption d'azote (Méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET)	48
IV.5. Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM).....	50
IV .6. Chromatographie sur couche mince	51
IV .7. Chromatographie sur colonne.....	53
Conclusion générale.....	55

Liste des figures :

Chapitre I: Etude Bibliographique

Figure 01: Les images MEB de (a) Fe / TiO ₂ et (b) Fe / SiO ₂ nanoparticules.....	09
Figure 02 : Image MET de Fe ₃ O ₄ @SBA-15.....	10
Figure 03 : structure de complexe [Au (C ^ N) Cl ₂].....	13
Figure 4 : Structure des aminopyridines fluorescentes et thérapeutiques.	13
Figure 5 : Diagrammes de diffraction des rayons X de FeOPO à différents moments de 3-15 h, respectivement.....	17
Figure 6 : MEB de (a) l'échantillon A7, (b) l'échantillon A8 et (c) l'échantillon B.....	18
Figure 7 : Image MEB du FePO ₄ (a). (b) Image MET de FePO ₄ mésoporeux.....	20

Chapitre II: Résultat et discussion

Figure 1 : Spectre infrarouge de FePO ₄	26
Figure 2 : Spectre de Diffraction des rayons X (DRX).....	27
Figure 3 : Image de FePO ₄ en MEB (100µm).....	28
Figure 4 : Spectre Raman	28
Figure 5: Image MEB de FePO ₄	29
Figure 6 : Isotherme N ₂ adsorption-désorption de FePO ₄	30
Figure 7 : Spectre infrarouge de N, N-diéthyl-3-phénylprop-2-yn-1-amine.....	31
Figure 8 : Spectre infrarouge de 2-(benzyl (3-phenylprop-2-ynyl) amino)-4-phenylnicotinonitrile.....	33

Chapitre III : Partie Expérimentale

Figure 1: Domaine d'infrarouge.....	43
--	-----------

Figure 2 : Appareille de spectroscopie infrarouge.....	44
Figure 3 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices.....	45
Figure 4 : La diffraction des rayons.....	46
Figure 5 : Appareil de Raman.....	47
Figure 6 : Les différentes courbes d'isothermes d'adsorption.....	48
Figure 7 : Les quatre types de boucles d'hystérésis.....	49
Figure 8 : Appareil d'adsorption /désorption d'azote « NOVA 1000 e ».....	50
Figure 9 : Appareil de microscope électronique à balayage.....	51
Figure 10 : Montage d'une chromatographie sur couche mince.....	52
Figure 11 : Chromatographie sur colonne flash.....	53

Liste des tableaux :

Chapitre I: Etude Bibliographique

Tableau 1 : Les catalyseurs homogènes utilisés en réactions de couplage A3.....	06
---	-----------

Tableau 2 : Les catalyseurs hétérogènes utilisés dans le couplage A3.....	06
---	-----------

Chapitre II: Résultat et discussion

Tableau 1 : interprétation du spectre infrarouge de N, N-diéthyl-3-phénylprop-2-yn-1-amine.....	31
--	-----------

Tableau 2 : interprétation du spectre infrarouge de 2-(benzyl (3-phénylprop-2-ynyl) amino)-4-phenylnicotinonitrile.....	34
--	-----------

Chapitre III : Etude expérimentale

Tableau 1 : Matériels et appareillages utilisés.....	37
---	-----------

Tableau 2 : Les produits utilisés lors de la synthèse de propargylamine.....	38
---	-----------

Tableau 3: Les produits utilisés dans la préparation du catalyseur FePO ₄	38
---	-----------

Tableau 4 : Les solvants utilisés.....	39
---	-----------

Liste des schémas :

Chapitre I: Etude Bibliographique

Schéma 01 : Structure générale du propargylamine.....	04
Schéma 02 : Structure des propargylamines utilisés en médecine.....	05
Schéma 03 : Couplage A3 d'un aldéhyde, une amine et un alcyne.....	05
Schéma 04 : La synthèse du propargylamine par le couplage A3 en présence du catalyseur FeCl ₃	08
Schéma 05 : Synthèse du propargylamine par couplage A3 avec le catalyseur Fe(HSO ₄) ₃	08
Schéma 06 : la synthèse de 2,4-disubstituées quinoléine à partir de couplage A3.....	08
Schéma 07 : Synthèse du propargylamine à partir du couplage A3 par les nanoparticules Fe ₃ O ₄	10
Schéma 08 : Mécanisme de Couplage A3 en présence d'un catalyseur métallique.....	11
Schéma 09 : Réaction de Mannich du CPT-propargyl, de la diéthylamine et du formaldéhyde dans l'eau et le MAR-AuNPs comme catalyseur.....	12
Schéma 10 : Pt / TiO ₂ comme catalyseur à la réaction de trois composants pour la synthèse du propargylamine protégée par un silyle.....	12
Schéma 11 : la synthèse du propargylamine catalysé par [Au (C ^ N)Cl ₂].....	12
Schéma 12 : Synthèse de 2-(benzylamino)-4-phénylpyridine-3-carbonitrile à partir de quatre composants.....	14

Schéma 13: réaction de couplage A3 catalysé par le CuSO ₄	15
Schéma 14 : Le couplage A3 d'une 2-aminopyridine, du benzaldéhyde et du phénylacétylène catalysé par InBr ₃	15
Schéma 15 : Synthèse d'imidazo [1,2-a]pyridine catalysé par le FeCl ₃	15
Schéma 16 : Synthèse de N-(2-pyridyl) indoles et N-(2-pyridyl) quinolones....	16
Schéma 17 : Couplage asymétrique de déshydrogénation.....	20
Schéma 18 : Réaction de Formation de HMF à partir de Fructose.....	21
Schéma 19 : Synthèse des pyrimidines 2-substituées à l'aide de FePO ₄	21
Schéma 20 : Synthèse de 4-quinolone dans diphényléther et FePO ₄	21
Schéma 21 : Synthèse de benzimidazoles 2-substitués.....	22
Schéma 22: Synthèse d'arylidène-pyrimidinones.....	22

Chapitre II: Résultat et discussion

Schéma 1 : Synthèse de la propargylamine à partir du couplage A3 en présence du diéthylamine.....	30
Schéma 2 : Mécanisme de la synthèse du propargylamine.....	32
Schéma 3 : Synthèse du propargylamine à partir de l'aminopyridine.....	33
Schéma 4 : Mécanisme de la synthèse du propargylamine à partir d'aminopyridine.....	34

Chapitre III : Partie Expérimentale

Schéma 1 : Synthèse de propargylamine à partir du couplage A3 en présence de diéthylamine.....	40
Schéma 2 : Synthèse de propargylamine via une aminopyridine.....	42

Liste des abréviations :

LCSCO : Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique.

A3 : Alcyne, Aldéhyde, Amine.

NPs : Nanoparticules.

MW : microwave (micro-onde).

h : Heure.

°C: Degré Celsius.

R^{dt}: Rendement.

mL : Millilitre.

mol : Mole.

mg : milli Gramme.

nm : nanomètre.

g : Gramme.

d : Densité.

Cm : centimètre.

M : masse molaire.

mmol : milli mole.

µm : Micromètre.

mA : milliampère.

THF : Tétrahydrofurane.

PEG: Polyéthylène glycol

MOF: métal–organic frameworks.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MET : microscopie électronique à transmission.

CPT : camptothécine.

MAR : résine macroporeuse.

DMF : N,N-Diméthylformamide

SDS : lauryl sulfate de sodium.

HMF : Hydroxyméthylfurfural

PH : Potentiel hydrogène.

T_f : Température de fusion.

T_{éb} : Température d'ébullition.

CCM : chromatographie sur couche mince.

IR : infrarouge.

DRX : diffraction des rayons X.

UV : Ultra violé.

BET : théorie Brunauer, Emmett et Teller.

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.

R_f : Rétenion frontale.

Introduction générale

La chimie organique est un domaine très large, qui étudie la synthèse des molécules, leurs transformations et leurs réactivités. Ces dernières sont utilisées dans l'industrie comme la fabrication des médicaments, des intermédiaires thérapeutiques et d'autres. Les méthodes de synthèse qui sont connues sont le résultat de nombreuses réactions consécutives, impliquant des molécules complexes et multifonctionnelles.

Les propargylamines sont des précurseurs cruciaux pour la synthèse de plusieurs médicaments thérapeutiques et hétérocycles polyfonctionnels [1]. Ces dernières années la synthèse des propargylamines a attiré l'attention des chercheurs surtout dans le domaine des médicaments contre les maladies de parkinson et l'Alzheimer.

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 en présence d'un catalyseur [1]. Ces réactions sont particulièrement utiles pour la synthèse des composés hétérocycliques [2] tels que les oxazoles, les imidazoles, les pyrazoles et les quinoléines [3].

Les aminopyridines sont des motifs structurels sous forme d'amines secondaires, ces molécules ont été préparées par différentes méthodes décrites dans la littérature [4].

De nombreuses recherches ont été publiées sur l'utilisation des catalyseurs métalliques dans la réaction A3 en homogène. Mais plus tard, il s'est avéré extrêmement difficile en raison des problèmes associés tels que les difficultés de séparation, le recyclage des catalyseurs et parfois l'absorption du catalyseur par le produit. A cet égard, l'importance d'un catalyseur hétérogène est bien établie et les principaux avantages sont : la séparation , l'élimination facile des catalyseurs et la minimisation des déchets [1].

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 [5]. Il est non toxique et il a une grande capacité spécifique [6].

Dans le cadre de ce travail, nous présenterons la synthèse du propargylamine par couplage A3 d'un alcyne, d'une amine secondaire et d'un Aldéhyde en présence d'un catalyseur métallique FePO_4 . Ce travail est présenté sous forme de trois chapitres :

Introduction générale

- La première partie, présente une étude bibliographique sur les propargylamines, les aminopyridines, les applications et les catalyseurs utilisés à base de fer phosphate.
- Le second chapitre montre les résultats obtenus en caractérisation de catalyseur FePO_4 et en réaction de couplage A3.
- Le troisième chapitre montre les méthodes de caractérisations, la méthode de préparation des propargylamines et de catalyseur FePO_4 .

On termine ce manuscrit par une conclusion générale.

Les références :

- [1] T.K. Saha and R. Das, ChemistrySelect, 3 (2018) 147.
- [2] Y. Liu, Arkivoc, 1 (2014) 1.
- [3] K. Lauder, A. Toscani, N. Scalacci and D. Castagnolo, Chemical reviews, 117 (2017) 14091.
- [4] F. Nouali, Z. Kibou, B. Boukoussa, N. Choukchou-Braham, A. Bengueddach, D. Villemin and R. Hamacha, Research on Chemical Intermediates, 46 (2020) 3179.
- [5] C. Rev., Chemical reviews, 115 (2015) 3170.
- [6] f.z. SAIDI, mémoire, Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen (2019).

Chapitre I

Etude bibliographique

I. Introduction :

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 [1].

L'étude de l'activité des catalyseurs hétérogènes dans les réactions de couplage a attiré plusieurs groupes de recherches. La chimie verte moderne appelle à l'utilisation des catalyseurs, par ce qu'ils sont responsables de l'activation des liaisons comme la Liaison C-H, C-Cl, C-N et d'autres [2].

Cette partie donne un aperçu sur les différents catalyseurs utilisés dans la synthèse du propargylamine, leurs méthodes de préparation, et les molécules intermédiaires utilisées comme les aminopyridines.

II. Les propargylamines :

II.1.Définition :

Le propargylamine est un composé organique important dans la chimie pharmaceutique et médicinale, il est utilisé comme un neuroprotecteur contre les maladies tels que : La maladie de Parkinson, les Trouble de spectre autistique, l'Alzheimer [3].

Les propargylamines offrent un potentiel synthétique grâce à la présence de cinq sites de diversité (R1 à R5) d'une part et aux triples liaisons d'autre part (Schéma 01) [2].

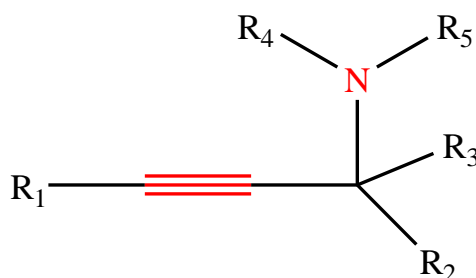


Schéma 01 : Structure générale du propargylamine

Le schéma (02) représente des exemples des propargylamines utilisés en médecine comme les drogues, les médicaments et les intermédiaires [2, 3].

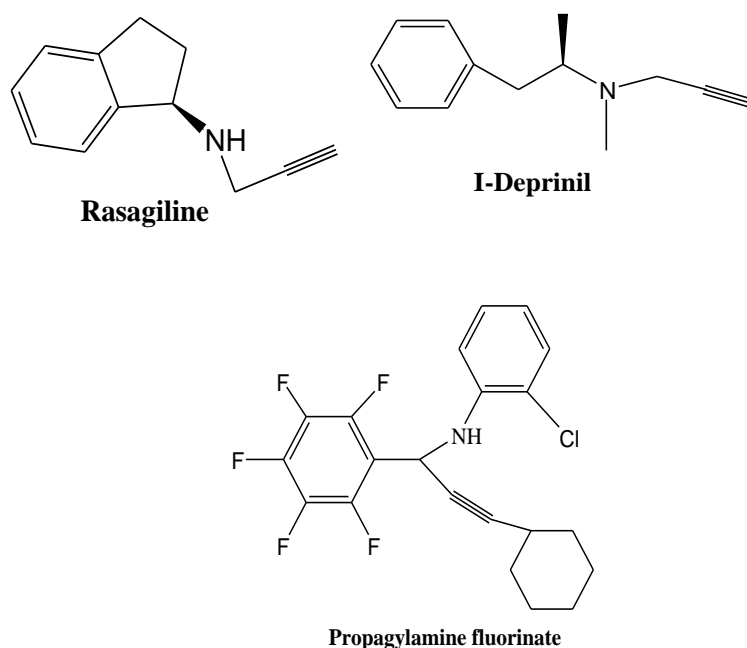


Schéma 02 : Structure des propargylamines utilisés en médecine

II.2.Couplage A3 :

Les chercheurs décrivent le couplage A3 entre trois composés d'un alcyne, une amine et un aldéhyde est une méthode facile, efficace et rapide pour la préparation des propargylamines (Schéma 03) [4].

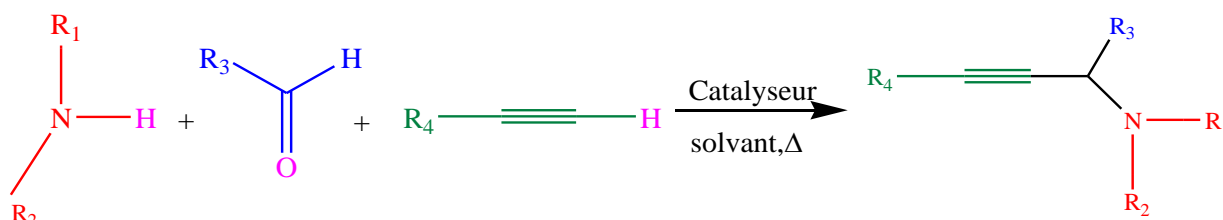


Schéma 03 : Couplage A3 d'un aldéhyde, une amine et un alcyne

Le couplage A3 a été réalisé en présence de différents catalyseurs métalliques en homogène. Le tableau 1 représente quelques exemples.

Tableau 1 : Les catalyseurs homogènes utilisés en réactions de couplage A3.

Catalyseur	Conditions	R ^{dt} (%)	Réf
CuCl	MW, sans solvant	56	[5]
CuBr	70°C, toluène, 5h, N ₂	41-91	[6]
Zn poudre	CH ₃ CN reflux	95	[5]
MnCl₂	Sans solvant, 90°C	98	[7]
nano MgO	sous toluène, 100°C	91-98	[8]
AgI	dans H ₂ O, 100°C, N ₂	47-99	[9]
ZnS	CH ₃ CN, reflux 4-6 h	98	[10]
NiCl₂	sous toluène, Argon, 110°C	78-95	[11]

❖ En hétérogène, plusieurs catalyseurs ont été utilisés dans la synthèse des propargylamines, ces matériaux sont sous forme oxyde métallique, métal supporté ou des métaux associés à d'autres éléments. Le métal le plus utilisé est le cuivre à cause de son coût et sa disponibilité. Le tableau 2 résume quelques catalyseurs décrits par différents chercheurs.

Tableau 2 : Les catalyseurs hétérogènes utilisés dans le couplage A3.

Catalyseur	Conditions	R ^{dt} (%)	Réf
Cu/SBA-15	sous toluène et reflux à 70°C	95	[12]
Cu-MOFs	1,4-dioxane (1mL), 1mol % de Cu, 80°C, 4h, N ₂	60	[13]
Fe/TiO₂	Micro-onde	94	[14]
Cu/MCM-41	40 mg cat, 90-100 °C, 6 h	85	[15]
Fe₃O₄@ CuSiO₃	3mg, 100°C, Sous atmosphère Ar, 16h	94	[16]
Ag/Ni-MOF	cat, CH ₃ CN, 95 °C, N ₂	92	[17]
Chitosan/Zn(NO₃)₂	8 mol%, 115°C, toluène, 14h, reflux	96	[18]
ZnCl₂-TiO₂NPs	20mol% ,100°C, 6h	97	[19]
Co-NPs	PEG, 80°C, 2h	78	[20]
PS-PEG-BPy-CuBr₂	2.0 mol %, 110°C, 4h, N ₂	99	[21]
CuFe₂O₄	6,5 mol%, Toluène, 80°C, N ₂ , 4-15h	84-89	[22]

II.3. Les différents catalyseurs utilisés à base de fer :

II.3.1. Généralité :

Le fer est un élément chimique de numéro atomique 26, il appartient au groupe 8 et au bloc D, 4^{ème} période, c'est un métal de transition, sa masse atomique égale à 55,84. C'est un métal solide ferromagnétique de couleur blanc argenté avec des reflets gris.

C'est un bon conducteur d'électricité, il présente essentiellement trois degrés d'oxydation :

- 0 dans les corps simples et ses alliages.
- (+II) dans les composés ferreux (ion ferreux Fe^{2+}).
- (+III) dans les composés ferriques (ion ferrique Fe^{3+}).

II.3.2. Définition d'un catalyseur à base de fer :

Plusieurs recherches ont été effectuées avec les catalyseurs à base des nanoparticules de fer. Ils sont très attractifs grâce aux propriétés magnétiques du fer. Néanmoins, pour l'échelle nanométrique le fer est plus réactif et devient sensible devant l'oxydation où il forme des oxydes magnétiques qui se réagissent rapidement [23].

II.3.3. Les catalyseurs à base de fer dans la synthèse de propargylamine :

Le couplage A3 a été réalisé en présence de catalyseurs à base de fer, dans des conditions homogènes et hétérogènes.

- *Les catalyseurs homogènes :*
 - FeCl_3 : c'est un sel de fer, un composé très hygroscopique [24].

Zhang et al, [25] ont utilisé pour la première fois le FeCl_3 comme catalyseur pour le couplage du dibenzylamine, l'isobutyraldéhyde et le phénylacétylène (Schéma 04). De bons rendements ont été obtenus en utilisant le toluène comme solvant (79%).

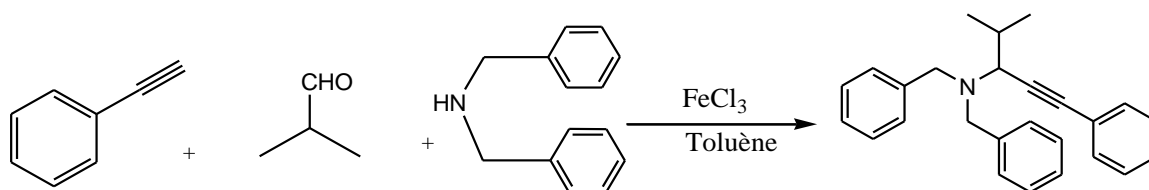


Schéma 04 : La synthèse du propargylamine par le couplage A3 en présence du catalyseur FeCl_3

- Par la suite, l'hydrogénosulfate de fer ($\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$) a été utilisé dans le couplage à trois composants d'alcyne, amine, aldéhyde pour générer des propargylamines sous des conditions douce (acétonitrile, atmosphère inerte , 60°C) (schéma 05) [26]. De bons rendements ont été obtenus qui varient entre 84-90%.

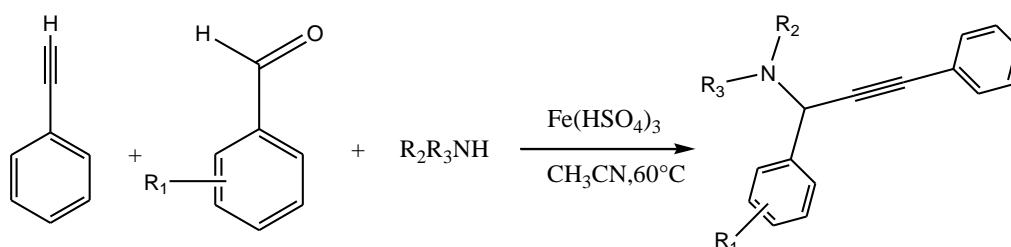


Schéma 05 : Synthèse du propargylamine par couplage A3 avec le catalyseur $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$

Il est aussi utilisé dans la synthèse de 2,4-disubstituées quinoléine par couplage A3 (schéma 06) [27].

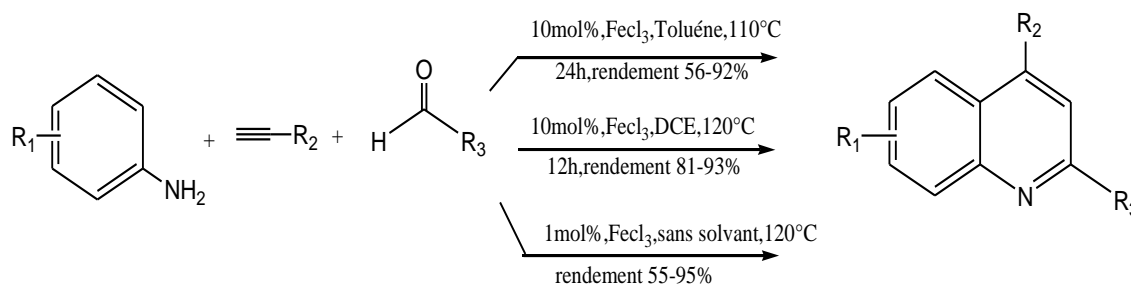


Schéma 06 : la synthèse de 2,4-disubstituées quinoléine à partir de couplage A3

- **Les catalyseurs hétérogènes :**

Sous activation micro-onde des oxydes supportés par le fer ont été utilisés dans le couplage A3. Le Fe/TiO₂ présente une bonne activité par rapport au Fe/SiO₂ ces deux catalyseurs présentent des rendements de 58% et 60% respectivement.

La Figure (01) représente l'image MEB pour les matériaux dopés. Les nanoparticules obtenues du catalyseur Fe / TiO₂ ont des formes régulières et sont assez lisses (fig 1.a), d'autre part (fig 1.b) le Fe / SiO₂ montre une structure poreuse due la matrice de silice [14].

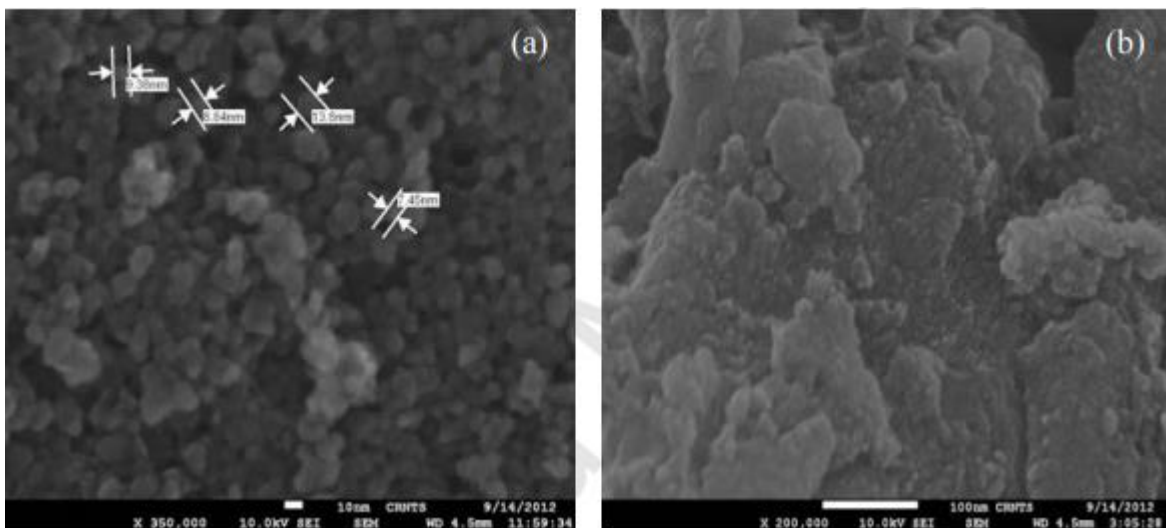


Figure 01: Les images MEB de (a) Fe / TiO₂ et (b) Fe / SiO₂ nanoparticules

Ensuite, les nanoparticules de fer ont été déposées sur le SBA-15 (Fe₃O₄/SBA-15), ce catalyseur a été utilisé dans la synthèse de trois composants, des rendements qui varient entre 45-93% ont été obtenus, le catalyseur est récupérable magnétiquement et réutilisable jusqu'à 5 fois sans perte d'activité. L'image MET du Fe₃O₄ @ SBA-15 est présenté dans la Figure 2, la plupart des nanoparticules de Fe₃O₄ sont dispersées à la surface du SBA-15 avec une taille moyenne de 10 nm [28].

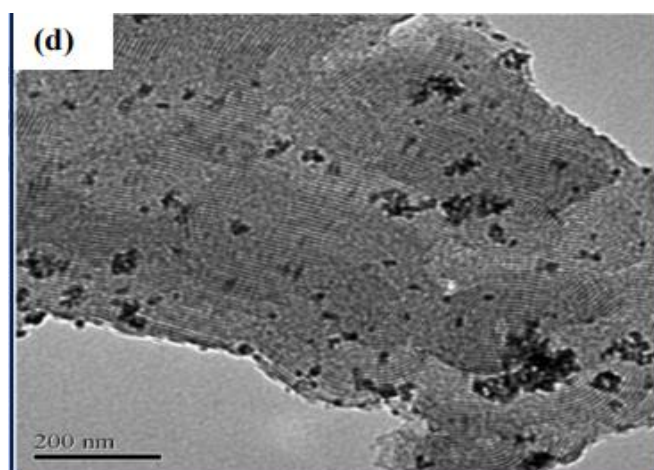


Figure 02 : Image MET de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SBA-15}$

En 2018 [3], ces nanoparticules avec une taille < 50 nm ont montrés une bonne activité dans la synthèse du propargylamine par le couplage de cyclohexanecarbaldéhyde, pipéridine et le phénylacétylène en présence de THF comme solvant (schéma 07), un rendement de 89% a été obtenu. Ces nanoparticules sont recyclées 12 fois.

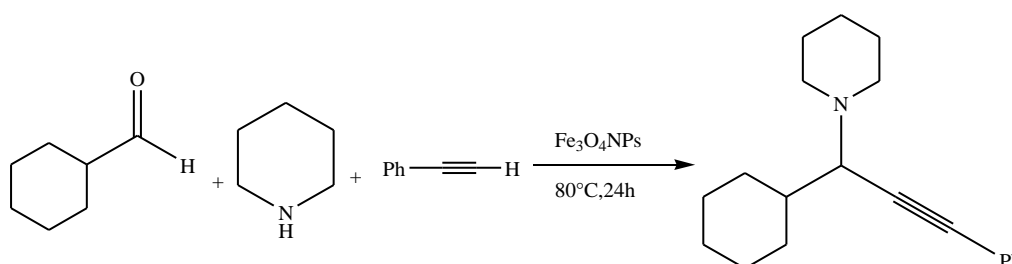


Schéma 07 : Synthèse du propargylamine à partir du couplage A3 par les nanoparticules Fe_3O_4

II.3.4. Mécanisme de couplage A3 :

Kotadia et al[14], ont proposés un mécanisme réactionnel de couplage d'une amine, un aldéhyde et un alcyne catalysé par les nanoparticules de fer magnétique (Schéma 08) selon les étapes suivantes :

1. Activation de l'alcyne sur le catalyseur et libération d'un proton H^+ .
2. formation d'un intermédiaire imine produit par la réaction de l'amine sur le Carbonyle de l'aldéhyde.

3. La condensation de l'imine avec l'alcyne activé par le métal conduit au produit final [2].

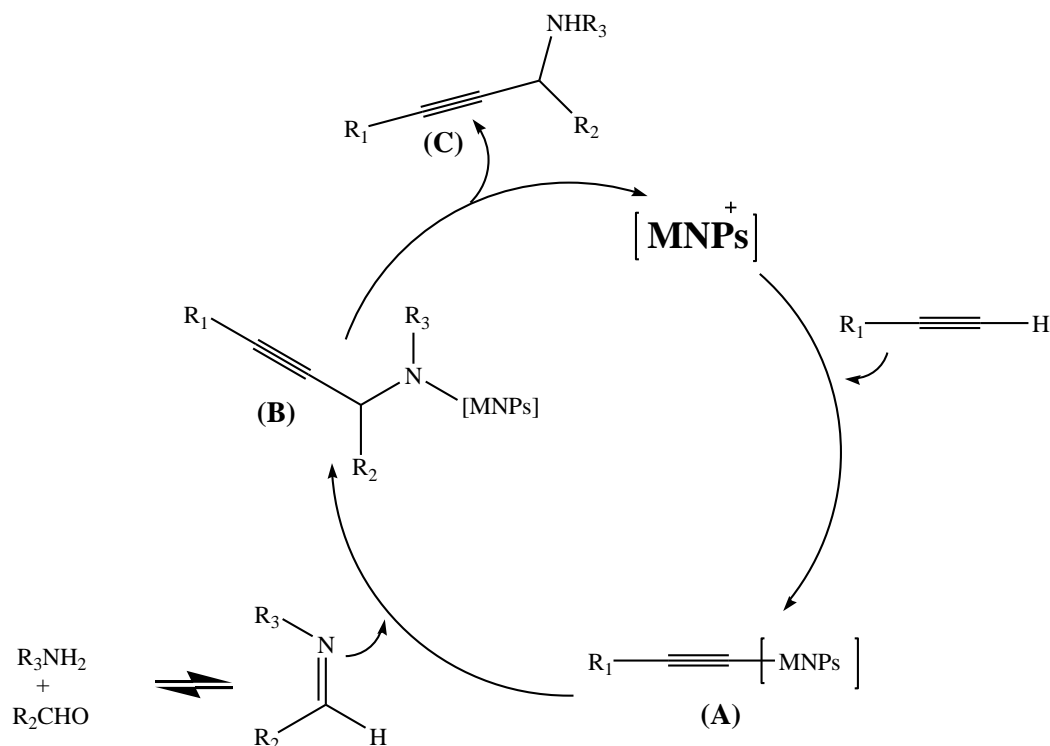


Schéma 08 : Mécanisme de Couplage A3 en présence d'un catalyseur métallique

III. Méthode de synthèse des nouvelles structures de propargylamine à activité thérapeutique :

Les propargylamines sont des unités structurales polyvalentes, elles se présentent dans divers produits naturels importants qui donnent des activités biologiques et médicinales [29, 30].

- Deux dérivés du CPT, topotécan et irinotécan, ont été largement utilisés en clinique comme médicaments anticancéreux, alors que plusieurs autres dérivés du CPT sont en étapes d'évaluation préclinique ou clinique [31].

En 2017 [31], une Réaction de Mannich a été réalisée pour la synthèse des dérivés de la propargylamine ou des dérivés actifs de la camptothécine (CPT) qu'on appelle (CPT-propargylamine) à partir d'un substrat hydrophobe (CPT-propargyl) avec la diéthylamine et la formaldéhyde catalysés par l'or supporté sur la résine macroporeuse (MAR-AuNPs) à 80 °C pendant 24 h (Schéma 09).

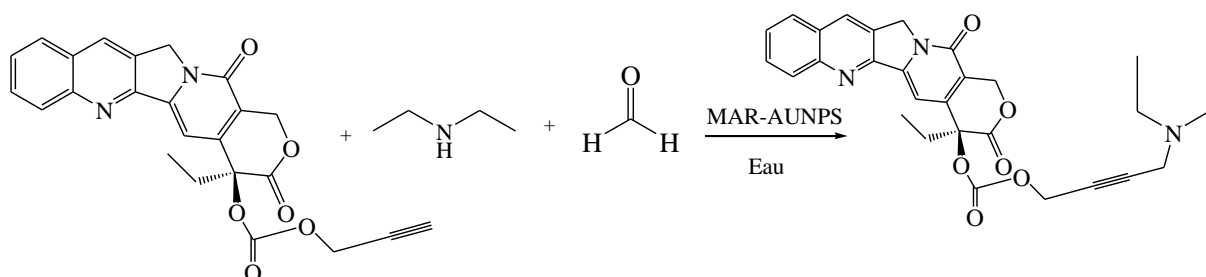


Schéma 09 : Réaction de Mannich du CPT-propargyl, de la diéthylamine et du formaldéhyde dans l'eau et le MAR-AuNPs comme catalyseur

- En 2018 [30]. Une variété du propargylamine protégée par des silyles a été préparée sous micro-onde à partir du triméthylsilylacétylène, du paraformaldéhyde et de l'amine en présence de nanocomposite Pt/TiO₂ comme catalyseur et de l'eau comme solvant (schéma 10) avec un rendement de 87% à 95%.

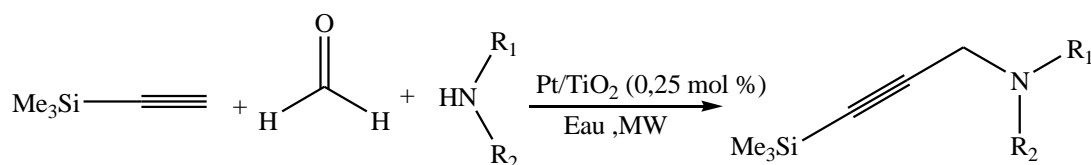


Schéma 10 : Pt / TiO₂ comme catalyseur à la réaction de trois composants pour la synthèse du propargylamine protégée par un silyle

- Kung, et coll. [32] Ont préparés le propargylamine chirale à partir d'une réaction one pot de benzaldéhyde, le prolinol et le 1-éthynylcyclohexène en présence d'un complexe d'or [Au(C[^]N)Cl₂], le rendement obtenu est de 84% (schéma 11).

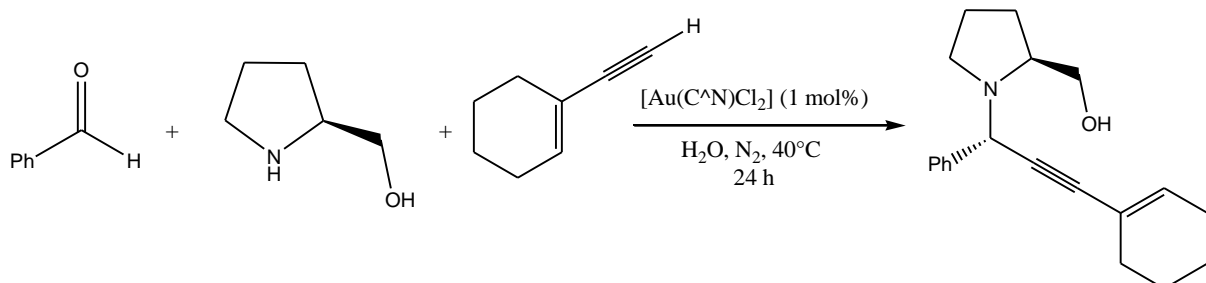


Schéma 11 : la synthèse du propargylamine catalysé par [Au (C[^]N) Cl₂]

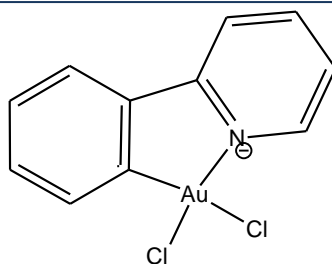
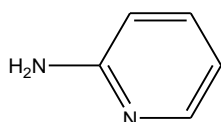


Figure 03 : structure de complexe $[Au(C^N)Cl_2]$

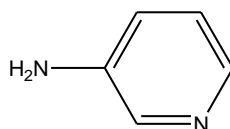
IV. Les aminopyridines :

IV.1.Définition :

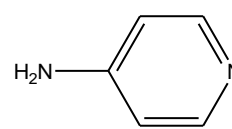
Les aminopyridines sont des motifs hétérocycliques, utilisés comme des produits fluorescents et thérapeutiques (figure 04) [33, 34],[35] quelques molécules ont été utilisées dans le traitement d'Alzheimer. Il existe trois types des aminopyridines :



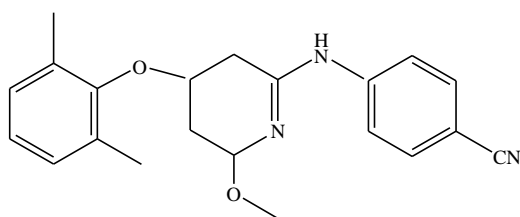
2-aminopyridine



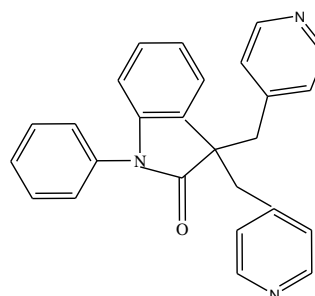
3-aminopyridine



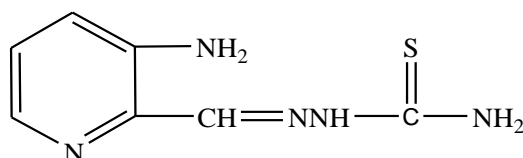
4-aminopyridine



Anti-HV-1-activité (2-aminopyridine).



Linopiridine (4-amino)
(Traitement d'Alzheimer).



3-aminopyridine-2-carboxaldéhyde thiosemicarbazone (triapine) (traitement de cancer).

Figure 04 : Structure des aminopyridines fluorescentes et thérapeutiques

IV.2.Méthode de synthèse des aminopyridines:

Le développement d'une nouvelle structure des aminopyridines est le point clé pour obtenir des molécules à intérêt thérapeutique, plusieurs groupes ont préparés ces molécules en présence et en absence de catalyseur [36].

L'innovation dans ce domaine est la synthèse en one pot et l'utilisation d'un catalyseur hétérogène [36].

Kibou et coll[36], ont synthétisé les aminopyridines par un mélange d'acétophénone, malononitrile, triéthoxyméthane et une amine primaire sous un chauffage pendant 3h. Après l'achèvement de la réaction, le résidu a été purifié par chromatographie de colonne sur gel de silice à l'aide d'un mélange de n-hexane-ETOAC (8:1) comme l'éluant pour donner des composés.

Le même groupe [36] a amélioré la méthode de synthèse des aminopyridines par l'utilisation d'un catalyseur hétérogène. Ils ont utilisés le X-MCM-41 dans la réaction d'acétophénone, malononitrile, triéthoxyéthane et benzylamine ; de bons rendements ont été obtenus qui varie entre 67-89% (schéma 12). La porosité, la surface spécifique et leur acidité ont apportés leurs activités.

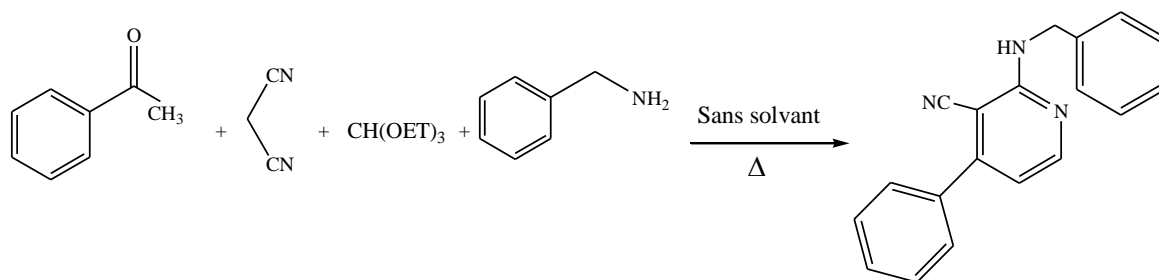


Schéma 12 : Synthèse de 2-(benzylamino)-4-phénylpyridine-3-carbonitrile à partir de quatre composants

IV.3.Utilisation des aminopyridines dans les couplages :

- Le cuivre Cu (II) est utilisé comme un catalyseur dans la synthèse d'imidazole [1,2-a]pyridine à partir de couplage A3 d'une aminopyridine, un aldéhyde et un alcyne. Cette réaction est réalisée pendant 6h à une température de 50°C (Schéma 13), un rendement de 88 % [37]. Le rôle de catalyseur est l'activation de la liaison C-H de l'alcyne dans un premier temps ensuite il favorise la cyclisation.

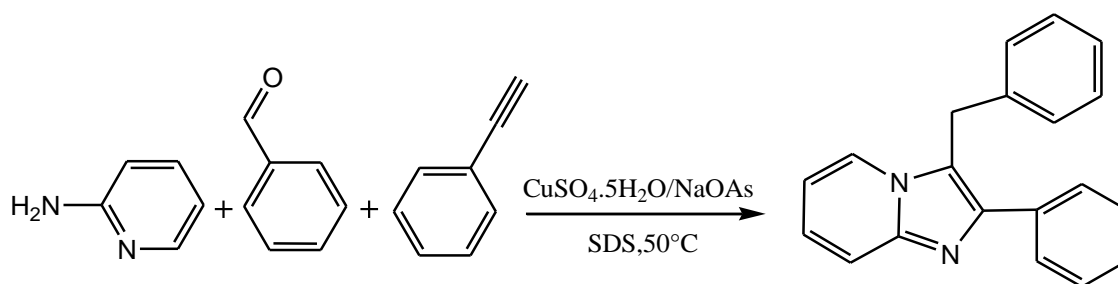


Schéma 13: réaction de couplage A3 catalysé par le CuSO_4

- En one pot le bromure d'indium(III) a été utilisé pour la 1^{ère} fois pour la synthèse d'imidazo [1,2-a]pyridines à partir de couplage A3 2-aminopyridine, benzaldéhyde et phénylacétylène, InBr_3 est révélé plus efficace pour l'activation des alcynes et des imines dérivé de l'aldéhyde arylique et de la 2-aminopyridines (Schéma 14) [38].

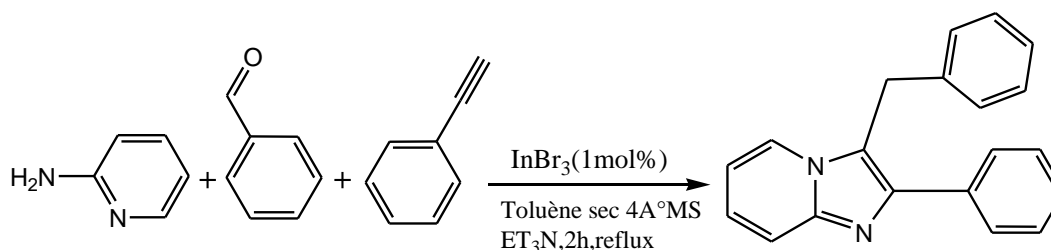


Schéma 14 : Le couplage A3 d'une 2-aminopyridine, du benzaldéhyde et du phénylacétylène catalysé par InBr_3

- En 2013, Le fer (III) est utilisé comme un catalyseur dans la réaction one pot entre les nitro oléfines et les 2-aminopyridines. Cette méthodologie pourrait être appliquée avec succès pour la synthèse de la zolimidine, un médicament utile pour le traitement de l'ulcère gastro-duodéal. La réaction se déroule par addition de Michael, suivie d'une cyclisation intramoléculaire et une dénitrations in situ (Schéma 15) [39].

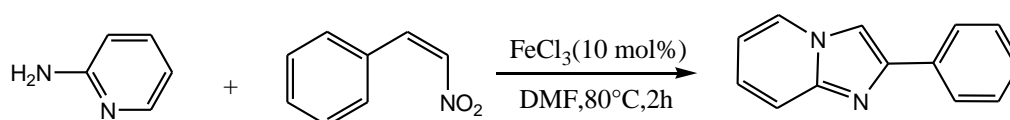


Schéma 15 : Synthèse d'imidazo [1,2-a]pyridine catalysé par le FeCl_3

- N-aryl-2-aminopyridines est aussi utilisé avec les alcynes pour produire (1-2 N-(2-pyridyl)indoles et N-(2-pyridyl)quinolones, en présence de $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ comme catalyseur et $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ comme oxydant (Schéma 16) [40].

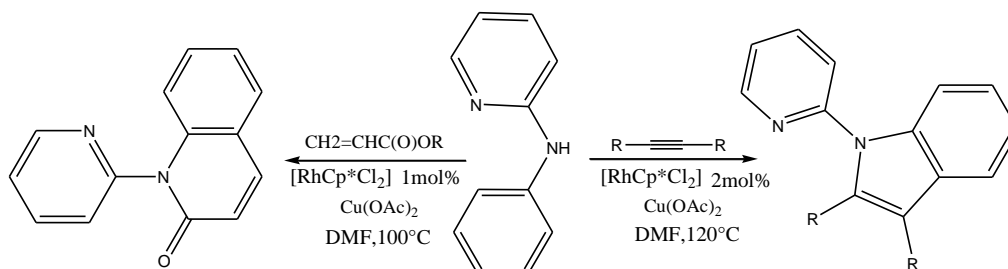


Schéma 16 : Synthèse de N-(2-pyridyl) indoles et N-(2-pyridyl) quinolones

V. Les catalyseurs fer-phosphate :

Les phosphates de fer ont engendrés un intérêt incroyable de la part des experts des sols et des scientifiques en matière à cause de leurs propriétés chimiques, thermiques, électriques et magnétiques [41].

V.1.Méthode de préparation :

Il existe plusieurs méthodes pour synthétiser le fer-phosphate parmi ces derniers :

V.1.1.Méthode au gel d'ammoniac :

Le FePO_4 amorphe a été préparé par cette méthode, une quantité de nitrate de fer a été mélangé avec l'hydroxyde d'ammonium pour former un gel, qui a été filtré et lavé après leur réaction avec des quantités d'acide orthophosphorique. Ce mélange ensuite a été agité et chauffé pendant quatre heures avant l'élimination d'excès d'eau. La pâte résultante a été séchée pendant six heures à $100\text{ }^\circ\text{C}$ [42].

V.1.2.Préparation par précipitation :

A. Définition :

On définira une précipitation tel que l'acquisition d'un solide à partir d'une solution liquide.

B. Principe :

La précipitation se décrit telle qu'une cristallisation à partir d'une sursaturation fréquemment très élevée des réactifs chimiques ou la concentration du produit est bien supérieure à la constante d'équilibre. Cette sursaturation constitue la force motrice qui est également la notion fondamentale de la précipitation et détermine les processus des cinétiques de précipitation (nucléation, croissance, agrégation ou agglomération)[43].

Le FePO_4 a été préparé par deux méthodes [44]:

1. Méthode de précipitation par coordonnées :

Le matériau FeOPO était tout d'abord synthétisé à partir d'un ligand HOPO. Les ligands ont été dissous puis une solution équimolaire de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a été ajoutée goutte à goutte à la solution de ligand sous agitation qui immédiatement forme un précipité jaune, ce dernier a été centrifugé et lavé à l'eau, et ensuite séché dans un four à 100°C pendant 3h. Le produit final pourrait être décrit avec la formule de $\text{FeOPO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_{2-0,5}\text{H}_2\text{O}$.

La figure (05) montre le spectre DRX avec différents temps de recuit. Après 3h ce produit amorphe (échantillon A6) a été obtenu. Avec l'augmentation du temps de recuit la structure du FePO_4 obtenu est bien cristalline.

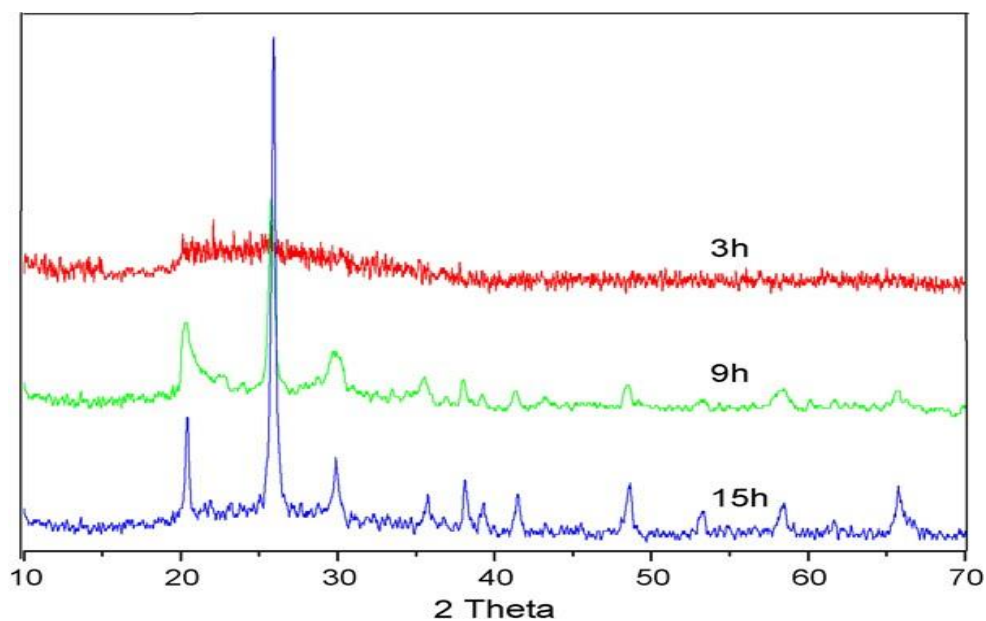


Figure 05 : Diagrammes de diffraction des rayons X de FeOPO à différents moments de 3-15 h, respectivement

2. Méthode de précipitation homogène :

Un rapport stéréochimie de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et NH_2CONH_2 ont été mélangés et dissous avec l'eau distillée pendant 3-4h sous agitation, jusqu'à la formation d'un précipité jaune pâle. Ensuite le précipité a été lavé par l'eau puis séché à l'étuve à 100°C pendant 3h. D'après l'image MEB de la Fig. 6a et b, l'échantillon A7 a une granulométrie relativement petite d'environ 3–5 μm , la distribution des particules est incompacte ainsi que la morphologie de la surface est en forme de roche. Les particules de l'échantillon A8 deviennent plus grosses (30 à 40 μm) en raison de l'agglomération des petites particules. Le temps de recuit influence clairement sur la taille des cristaux et la morphologie des particules.

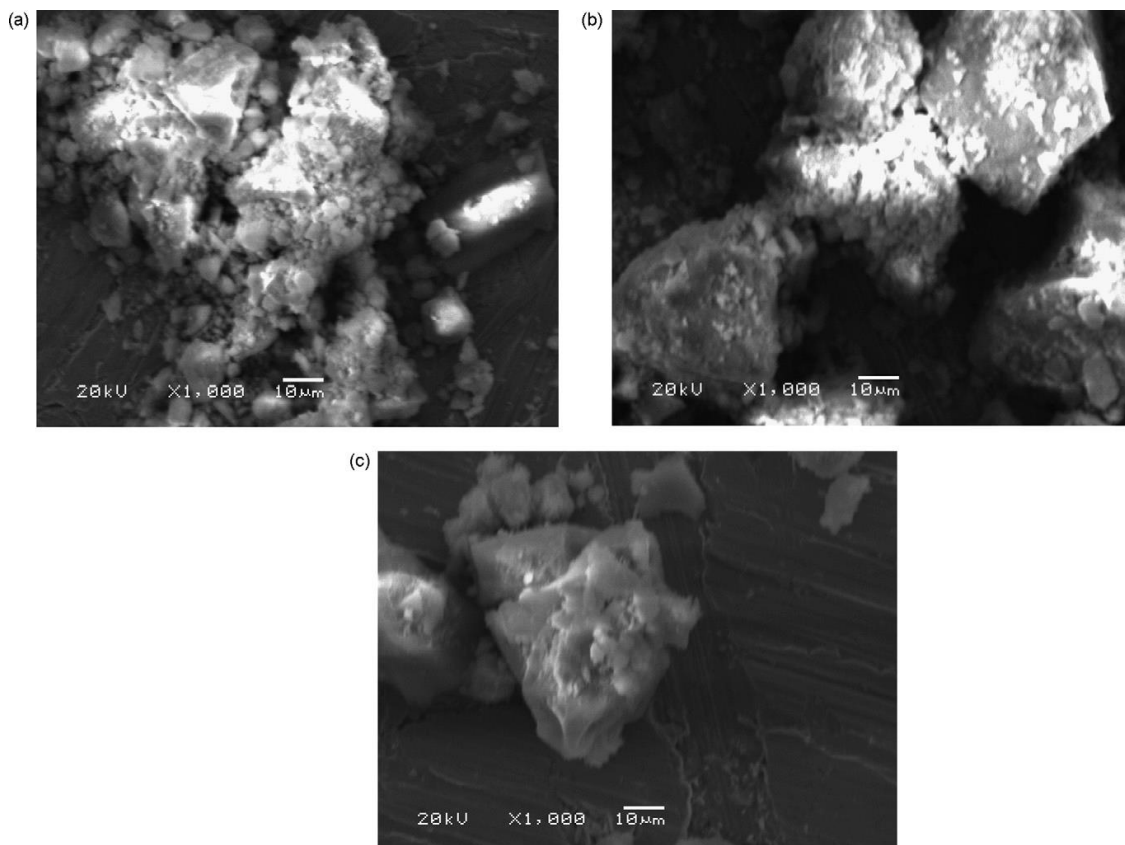


Figure 06 : MEB de (a) l'échantillon A7, (b) l'échantillon A8 et (c) l'échantillon B

V.1.3.Méthode hydrothermal :

A. Définition :

La synthèse hydrothermale peut être définie comme une méthode de synthèse de monocristaux qui dépendent de la solubilité des minéraux dans l'eau chaude sous haute pression.

B. Principe :

La croissance des cristaux est réalisée dans un appareil constitué d'un récipient sous pression en acier appelé autoclave. Un gradient de température est maintenu entre les extrémités opposées de la chambre de croissance. A l'extrémité la plus chaude, le soluté nutritif se dissout, tandis qu'à l'extrémité la plus froide, il se dépose sur un germe, produisant ainsi le cristal désiré [43]. Parmi les matériaux qui ont été préparés par cette méthode, le LiFePO_4 [45].

V.1.4.Méthode électrochimique :

A. Principe :

La méthode électrochimique est basée sur des réactions d'oxydo-réductions qui sont le siège d'un échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur.

Des nanoparticules de FePO_4 mésoporeuses ont été synthétisées dans un système à deux électrodes en utilisant une alimentation en courant continu. Une feuille de graphite (2,5 cm 7,0 cm) a été utilisée comme cathode et une feuille de fer (2,5 cm 7,0 cm) comme anode. L'électrolyse galvanostatique a été réalisée à une densité de courant anodique de $11,4 \text{ mA cm}^2$ sous agitation magnétique à la température ambiante pendant 1 h. Une solution de H_3PO_4 (pH 2) a été choisie comme électrolyte. Une solution de peroxyde d'hydrogène concentrée en excès a été lentement ajoutée à la solution électrolysée résultante sous agitation magnétique pour obtenir le précipité blanc laiteux. Après centrifugation, lavage à l'eau, séchage à l'étuve à $80 \text{ }^\circ\text{C}$, on a obtenu une poudre de FePO_4 amorphe, cette dernière également calcinée à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 h sous air pour obtenir un échantillon cristallin (figure 07) [46]. La taille obtenue est de 20 -80 nm et la figure 9.b montre que le diamètre de pore dominant est entre 10 et 30 nm.

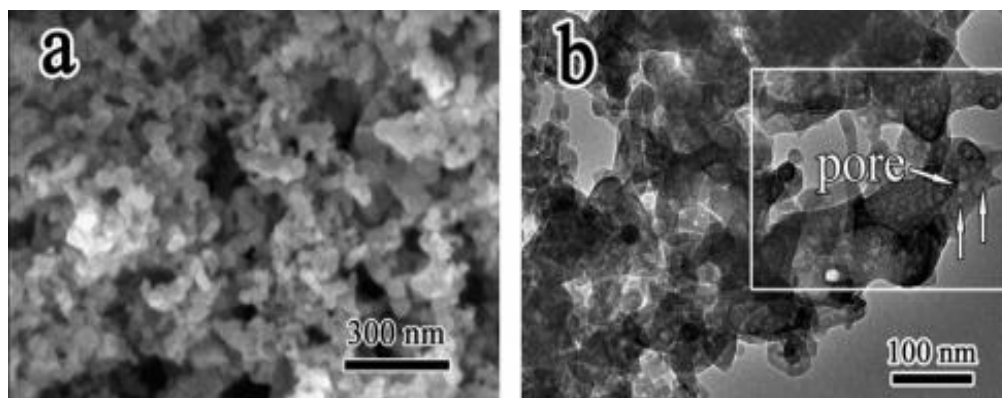


Figure 07 : Image MEB du FePO_4 (a). (b) Image MET de FePO_4 mésoporeux

V.2. Utilisation des catalyseurs fer-phosphate :

Le phosphate de fer a été utilisé plusieurs fois dans l'électrochimie comme cathode dans les batteries au lithium[47], il est aussi utilisé dans la réaction d'oxydation des alcènes et la déshydrogénation.

➤ Les catalyseurs fer-phosphate dans la synthèse organique :

- Les complexes de phosphate de fer ont été exploités avec succès dans le couplage asymétrique 2-naphtols et les dérivés de β -cétoester. Sur base des études cinétiques, il est suggéré que ces complexes sont des catalyseurs actifs qui induisent à une stéréosélectivité pendant l'étape de formation de la liaison carbone-carbone (schéma 17) [48].

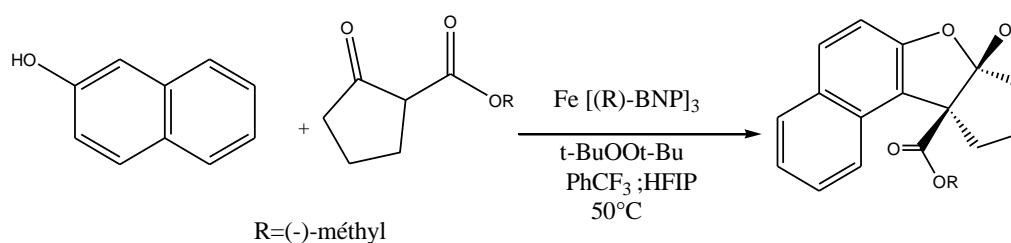


Schéma 17 : Couplage asymétrique de déshydrogénation

- En 2015 [49] le HMF (2,5-bis(hydroxyméthyl)-tétrahydrofuran-2,3,4-triol) a été synthétisé par dégradation du fructose (déshydratation) avec le solvant H_2O et le THF en présence de FePO_4 (Schéma 18). Le rendement obtenu est de 48%.

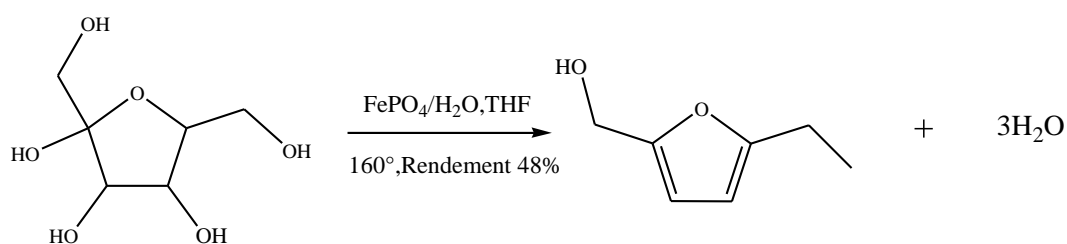


Schéma 18 : Réaction de Formation de HMF à partir de Fructose

- Behbahani et coll. [50] ont utilisés le FePO_4 comme catalyseur dans la réaction du 1,8-diaminonaphtalène avec des aldéhydes aromatiques pour produire les pyrimidines 2-substituées à une température ambiante (Schéma 19), un bon rendement de 95% a été obtenu. Le FePO_4 a été recyclé trois fois avec des rendements de (80, 80 et 78%).

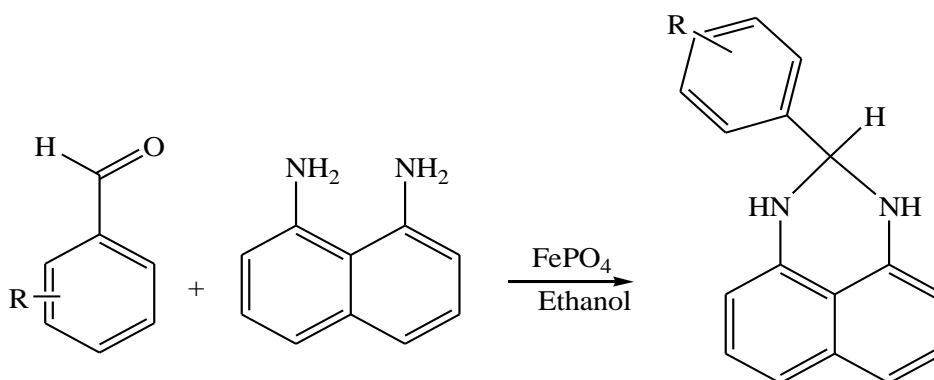


Schéma 19 : Synthèse des pyrimidines 2-substituées à l'aide de FePO_4

- le FePO_4 commercial a été utilisé dans la synthèse 2-méthyl-4-quinolones à partir du β -phénylaminocrotonate et du diphenyléther sous reflux (Schéma 20) [51]. Les rendements obtenus varient entre 46-90%.

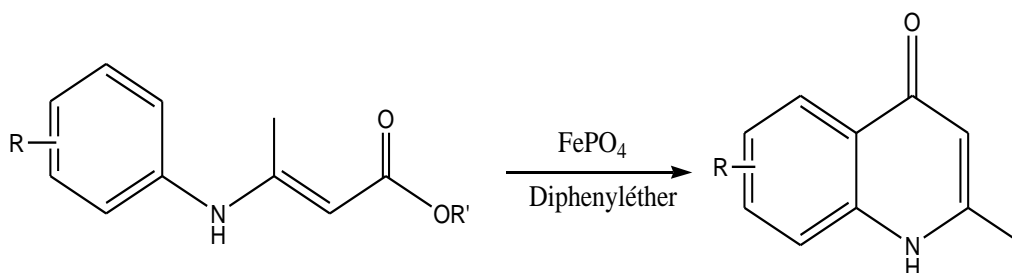


Schéma 20 : Synthèse de 4-quinolone dans diphenyléther et FePO_4

- Le FePO_4 anhydre a été utilisé comme catalyseur pour une synthèse efficace de benzimidazoles 2-substitués en one-pot. Une procédure simple et pratique, une purification facile et un temps de réaction plus court sont les avantages de cette méthode (Schéma 21) [52].

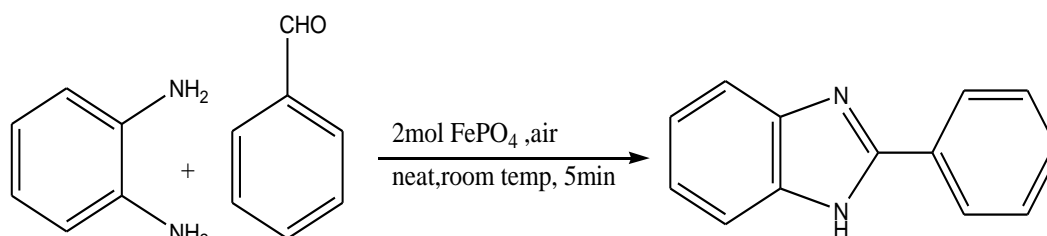


Schéma 21 : Synthèse de benzimidazoles 2-substitués

- En 2018, F. Moradi et coll. [53] ont utilisé le FePO_4 pour la synthèse d'arylidène hétérobicyclique pyrimidinones rapporté par la condensation d'aldéhydes aromatiques, cyclopentanone et d'urée (Schéma 22) avec un rendement variant entre 70-90%.

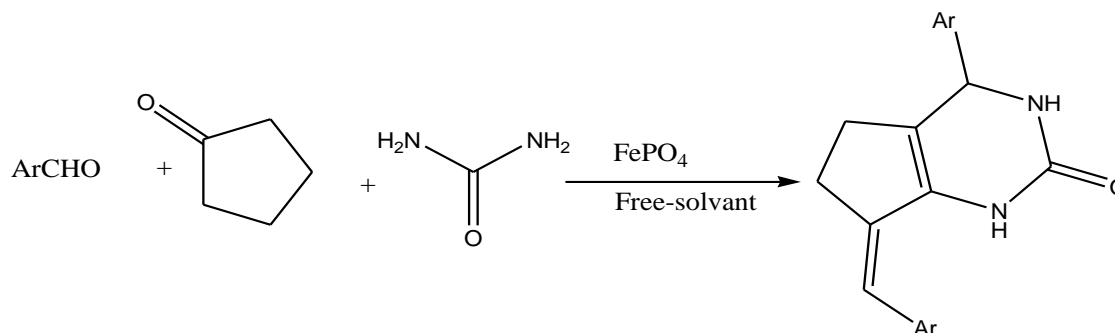


Schéma 22: Synthèse d'arylidène-pyrimidinones

VI. Conclusion :

- Le couplage A3 est le couplage le plus connu pour la synthèse du propargylamine.
- Cette étude bibliographique a démontrée les différents catalyseurs en homogène et hétérogène ont été utilisés pour la synthèse du propargylamine.
- Il existe plusieurs dérivés d'aminopyridines utilisés dans différents types de couplage, ils sont très réactifs.
- Les matériaux FePO_4 ont été utilisés plus dans le domaine d'électrochimie en comparaisons avec la catalyse, parmi eux sont des matériaux commerciaux.
- L'utilisation des catalyseurs à base de fer en homogène et hétérogène reste limitée dans la synthèse de propargylamine.
- Les catalyseurs FePO_4 ne sont jamais utilisés dans la synthèse du propargylamine.
- La structure de ce type des matériaux est influencée par la méthode de préparation qu'ainsi la température et le temps de calcination.

Les références :

- [1] K. Lauder, A. Toscani, N. Scalacci and D. Castagnolo, *Chemical reviews*, 117 (2017) 14091.
- [2] A. BERRICHI, Université de Tlemcen, 2015, p. 17.
- [3] T.K. Saha and R. Das, *ChemistrySelect*, 3 (2018) 147.
- [4] M. Nasrollahzadeh, M. Sajjadi, F. Ghorbannezhad and S.M. Sajadi, *The Chemical Record*, 18 (2018) 1409.
- [5] D.-Y.R. Fewzi, thèse, université de Tlemcen (2015) 4.
- [6] V.A. Peshkov, O.P. Pereshivko and E.V. Van der Eycken, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 3790.
- [7] S.N. Afraj, C. Chen and G.-H. Lee, *RSC Advances*, 4 (2014) 26301.
- [8] K. Layek, R. Chakravarti, M.L. Kantam, H. Maheswaran and A. Vinu, *Green Chemistry*, 13 (2011) 2878.
- [9] Z. Li, C. Wei, L. Chen, R.S. Varma and C.-J. Li, *Tetrahedron letters*, 45 (2004) 2443.
- [10] C. Mukhopadhyay and S. Rana, *Catalysis Communications*, 11 (2009) 285.
- [11] S. Samai, G.C. Nandi and M. Singh, *Tetrahedron letters*, 51 (2010) 5555.
- [12] M. Srinivas, P. Srinivasu, S.K. Bhargava and M.L. Kantam, *Catalysis today*, 208 (2013) 66.
- [13] Z. Fan, Z. Wang, M. Cokoja and R.A. Fischer, *Catalysis Science & Technology*, (2021).
- [14] D.A. Kotadia and S.S. Soni, *Applied Catalysis A: General*, 488 (2014) 231.
- [15] M. Abdollahi-Alibeik and A. Moaddeli, *RSC Advances*, 4 (2014) 39759.
- [16] F. Wang, H. Feng, H. Li, T. Miao, T. Cao and M. Zhang, *Chinese Chemical Letters*, 31 (2020) 1558.
- [17] S. Wang, X. He, L. Song and Z. Wang, *Synlett*, 2009 (2009) 447.
- [18] Y. Qiu, Y. Qin, Z. Ma and W. Xia, *Chemistry Letters*, 43 (2014) 1284.
- [19] D.B. Bankar, R.R. Hawaldar, S.S. Arbuj, M.H. Moulavi, S.T. Shinde, S.P. Takle, M.D. Shinde, D.P. Amalnerkar and K.G. Kanade, *RSC Advances*, 9 (2019) 32735.
- [20] A.R. Hajipour, Z. Khorsandi and B. Mohammadi, *ChemistrySelect*, 4 (2019) 4598.
- [21] S. Yan, S. Pan, T. Osako and Y. Uozumi, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (2019) 9097.
- [22] L.S. Ardakani, A. Arabmarkadeh and M. Kazemi, *Synthetic Communications*, (2020) 1.
- [23] A. Bordet, INSA de Toulouse, 2016.
- [24] A. Earnshaw and N.N. Greenwood, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann Oxford, 1997.
- [25] P. Li, Y. Zhang and L. Wang, *Chemistry—A European Journal*, 15 (2009) 2045.
- [26] H. Eshghi, G.H. Zohuri and S. Damavandi, *European Journal of Chemistry*, 2 (2011) 100.
- [27] S. Naidoo and V. Jeena, *Synthesis*, 49 (2017) 2621.
- [28] D. Bhuyan, M. Saikia and L. Saikia, *Catalysis Communications*, 58 (2015) 158.
- [29] S. Srivastava, *New Journal of Chemistry*, 43 (2019) 6469.
- [30] Y.M. Mohamed, H.A. El Nazer and E.J. Solum, *Chemical Papers*, 73 (2019) 435.
- [31] X.-B. Zhao, W. Ha, K. Jiang, J. Chen, J.-L. Yang and Y.-P. Shi, *Green Chemistry*, 19 (2017) 1399.
- [32] V.K.-Y. Lo, K.K.-Y. Kung, M.-K. Wong and C.-M. Che, *Journal of Organometallic Chemistry*, 694 (2009) 583.
- [33] A. Khadra, S. Mayer and M.G. Organ, *Chemistry—A European Journal*, 23 (2017) 3206.
- [34] R.A. Finch, M.-C. Liu, S.P. Grill, W.C. Rose, R. Loomis, K.M. Vasquez, Y.-C. Cheng and A.C. Sartorelli, *Biochemical pharmacology*, 59 (2000) 983.
- [35] A. Andreani, A. Leoni, A. Locatelli, R. Morigi, M. Rambaldi, C. Pietra and G. Villetti, *European journal of medicinal chemistry*, 35 (2000) 77.
- [36] F. Nouali, Z. Kibou, B. Boukoussa, N. Choukchou-Braham, A. Bengueddach, D. Villemin and R. Hamacha, *Research on Chemical Intermediates*, 46 (2020) 3179.
- [37] Z.T. Bhutia, D. Das, A. Chatterjee and M. Banerjee, *ACS omega*, 4 (2019) 4481.
- [38] B.S. Reddy, P.S. Reddy, Y.J. Reddy and J. Yadav, *Tetrahedron letters*, 52 (2011) 5789.
- [39] S. Santra, A.K. Bagdi, A. Majee and A. Hajra, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 355 (2013) 1065.

- [40] J. Chen, G. Song, C.-L. Pan and X. Li, *Organic letters*, 12 (2010) 5426.
- [41] L. Zhang, M.E. Schlesinger and R.K. Brow, *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (2011) 1605.
- [42] A.M. Beale and G. Sankar, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 3064.
- [43] f.z. SAIDI, mémoire, Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen (2019).
- [44] Y. Xu, Y. Lu, P. Yin, L. Yan, Z. Yang and R. Yang, *journal of materials processing technology*, 204 (2008) 513.
- [45] S. Bolloju, R. Rohan, S.-T. Wu, H.-X. Yen, G.D. Dwivedi, Y.A. Lin and J.-T. Lee, *Electrochimica Acta*, 220 (2016) 164.
- [46] L. Qian, Y. Xia, W. Zhang, H. Huang, Y. Gan, H. Zeng and X. Tao, *Microporous and Mesoporous Materials*, 152 (2012) 128.
- [47] Y. Song, P.Y. Zavalij, M. Suzuki and M.S. Whittingham, *Inorganic chemistry*, 41 (2002) 5778.
- [48] S. Narute and D. Pappo, *Organic letters*, 19 (2017) 2917.
- [49] Q. GIRKA, thèse, (2015) 41.
- [50] F. Behbahani and F.M. Golchin, *Journal of Taibah University for Science*, 11 (2017) 85.
- [51] S. Samadi and F. K Behbahani, *Chemical Methodologies*, 2 (2018) 181.
- [52] F.K. Behbahani and P. Ziaei, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 48 (2012) 1011.
- [53] F. Moradi and F. Behbahani, *Current Chemistry Letters*, 7 (2018) 87.

Chapitre II

Résultats et discussions

I. Introduction :

Dans ce chapitre, on vous présente les différents résultats obtenus dans le cadre de ce travail. Ces résultats concernent les résultats de caractérisations de catalyseur FePO_4 et leurs activités dans la synthèse du propargylamine.

II. Caractérisation de catalyseur FePO_4 :

II.1. Caractérisation par IR :

Figure (1) montre le spectre infrarouge de catalyseur FePO_4 préparé, Nous remarquons la présence d'une bande apparaitre à 548 cm^{-1} qui est affectée à la vibration des liaisons O-P-O [1]. Les bandes situées à 577 et 631 cm^{-1} sont assignées au mode de vibration de liaison Fe-O [2, 3]. La bande située à 1018 cm^{-1} correspond à la vibration des liaisons Fe-O-P [4]. Les bandes attribuées aux anions PO_4^{3-} sont observées à 1018 et 827 cm^{-1} et 668 cm^{-1} [5-7]. La bande située à 1323 cm^{-1} est due à la vibration de la liaison O-H...O conformément à celle de KH_2PO_4 [8]. Les spectres de catalyseur présentent une bande comprise entre $3200 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ qui est attribuée à la vibration de liaison O-H de la molécule H_2O [4].

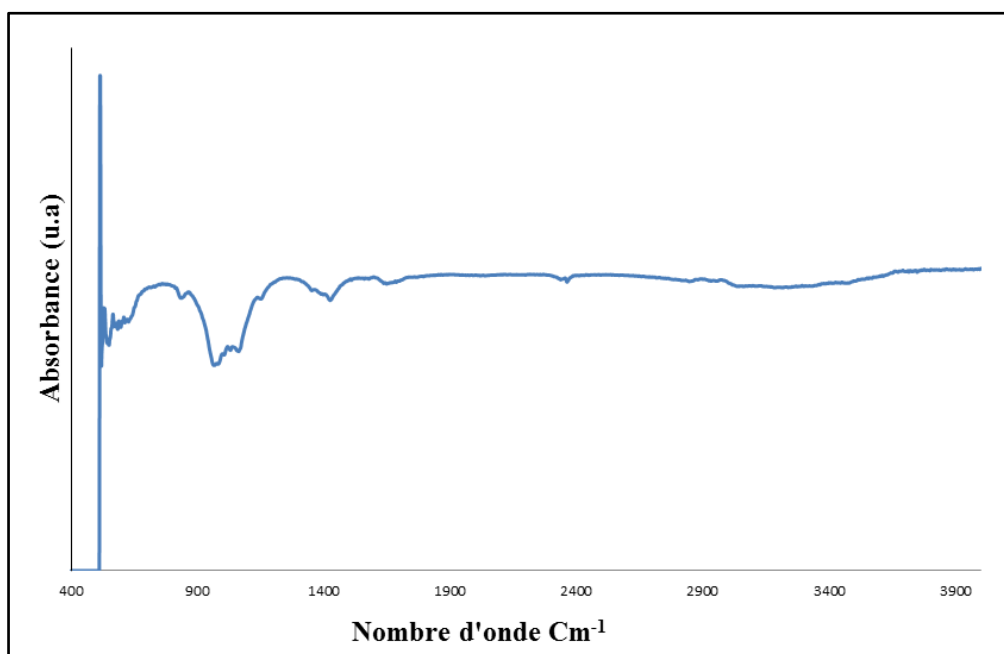


Figure 1 : Spectre infrarouge de FePO_4

II.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

Figure (2) montre la caractérisation par Diffraction des rayons X (DRX) de FePO_4 .

On remarque que les phases de $\text{Fe}_2\text{O}_5\text{P}$ sont présentes $\theta = 32^\circ$, 40° et 66° avec les plans (004),(105),(008) respectivement [9].

Dans les spectres, on remarque des pics de la phase KNO_3 à $2\theta = 23^\circ$, 39° et 51° qui sont caractéristiques aux plans (101),(021),(300) respectivement [10].

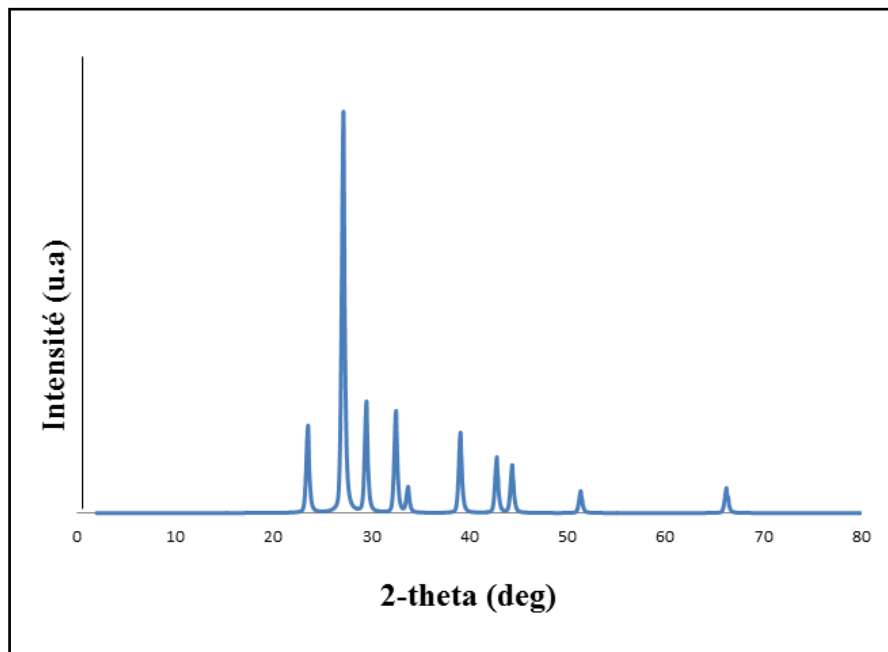


Figure 2 : Spectre de Diffraction des rayons X (DRX)

II.3. Spectroscopie Raman :

Figure (3) montre l'image du catalyseur FePO_4 avec l'appareil de Raman HORIBA (100 μm). Il est clair que le matériau a une surface hétérogène avec des tailles des particules différentes.

Selon les spectres de caractérisation du spectre Raman de catalyseur FePO_4 (figure 4), une bande est située à $880\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ caractéristique à la liaison P-O de l'espèce PO_4^{3-} [11]. On observe que le pic le plus intense qui est situé entre $(1000\text{-}1100)\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de PO_3 symétrique inéquivalent non construisant d'un pont d'oxygène qui est associé au l'anion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

- ✓ l'analyse a été réalisée dans laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique à Tlemcen (LCSCO).

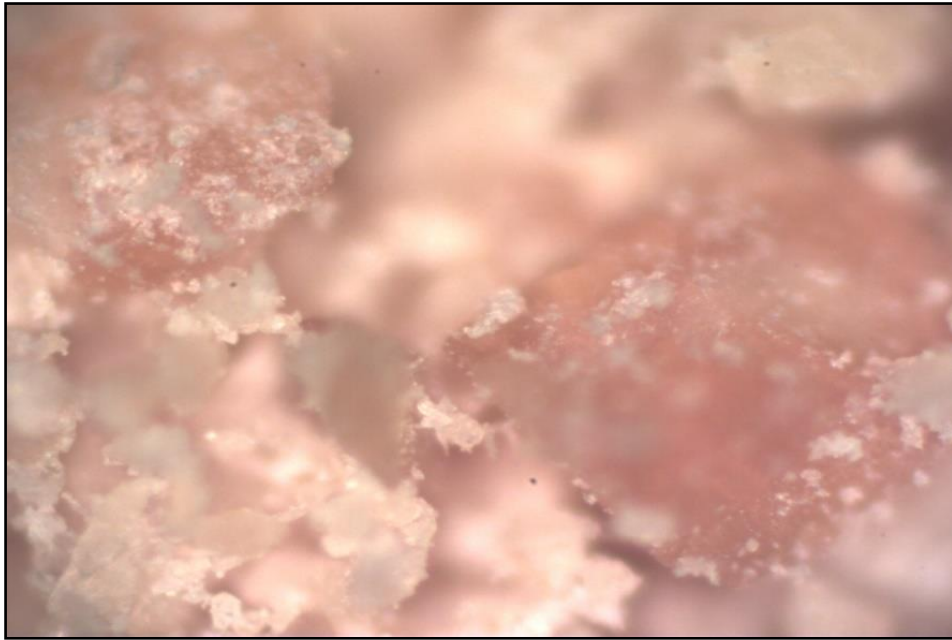


Figure 3 : Image de FePO_4 en Raman (100 μm)

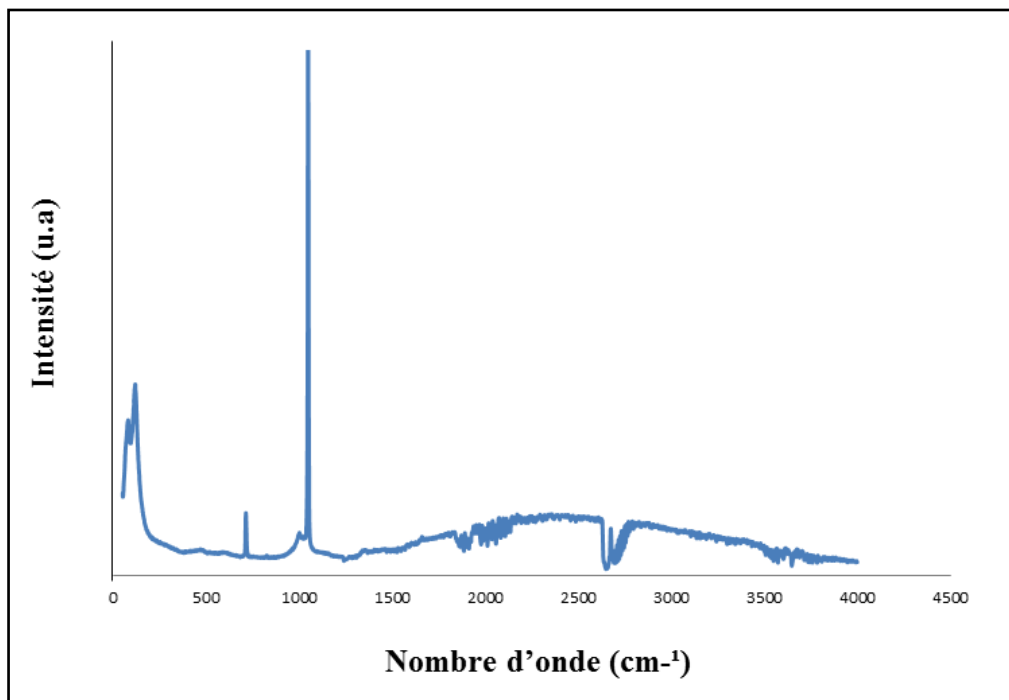


Figure 4 : Spectre Raman

II.4. Caractérisation par MEB :

L'image MEB (figure 5) montre que le catalyseur FePO_4 a une structure hétérogène et possède des cristaux.

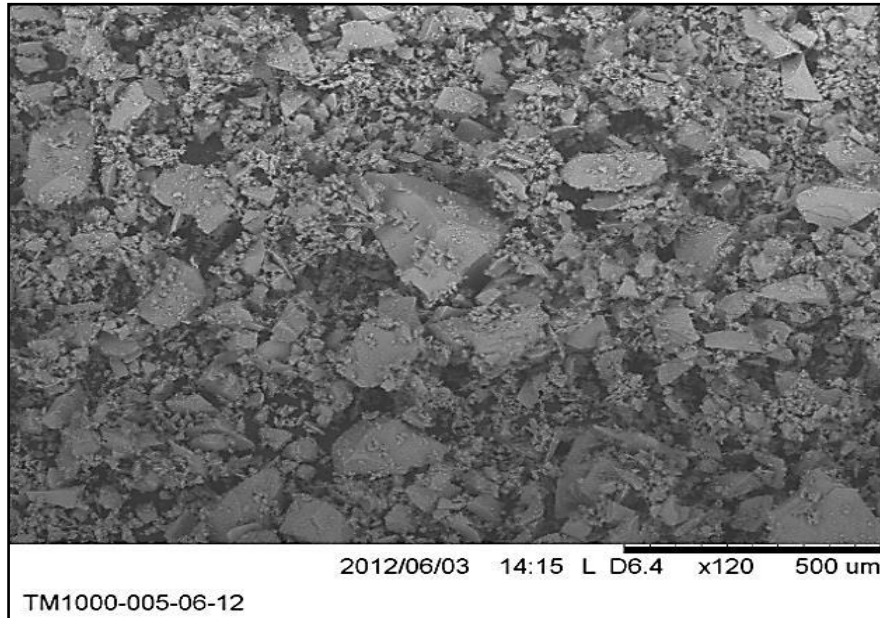


Figure 5: Image MEB de FePO_4

II.5. Caractérisation par BET :

Figure (6) montre les isothermes d'adsorption d'azote et étudient soigneusement des distributions de grandeur de matière FePO_4 .

La surface spécifique égale à $119,698 \text{ m}^2/\text{g}$, ce catalyseur a une surface importante sans additif ou un traitement thermique.

L'adsorption d'azote de FePO_4 préparé a exposé l'isotherme du type IV confirme la nature mésoporeuse de notre matière.

Le volume poreux est calculé par la méthode BJH (Barret-Joyner-Halenda), il est varié entre 7–12 nm avec un moyen de 10 nm.

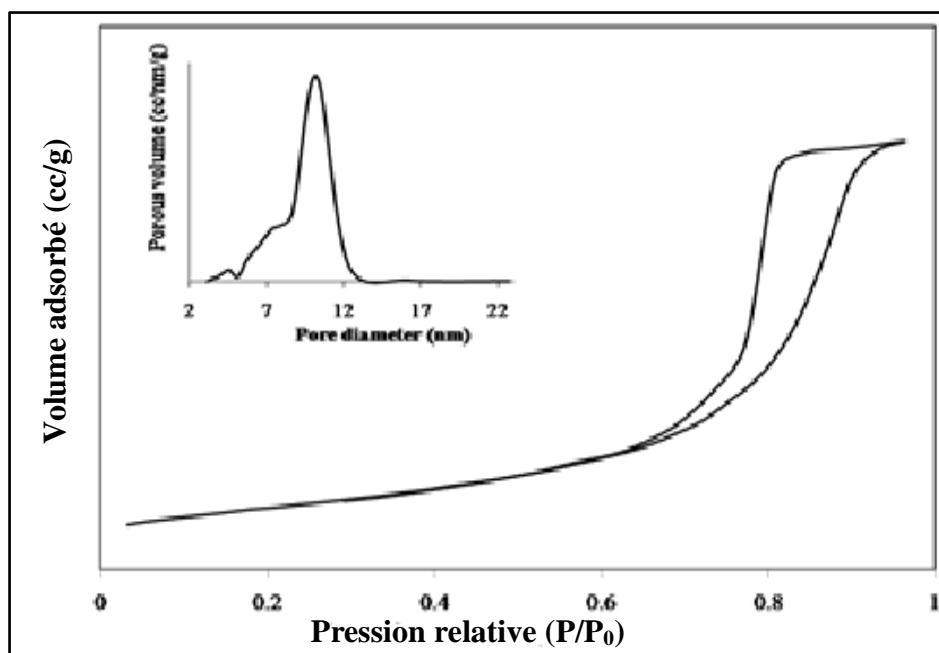


Figure 6 : Isotherme N₂ adsorption-désorption de FePO₄

III. Couplage A3 de propargylamine :

Nous avons synthétisé deux structures du propargylamine avec deux amines différentes :

III.1. Synthèse de N, N-diéthyl-3-phénylprop-2-yn-1-amine :

Le propargylamine a été préparé par couplage A3 du phenylacétylène, du diéthylamine et du formaldéhyde en présence de catalyseur FePO₄ (Schéma 1).

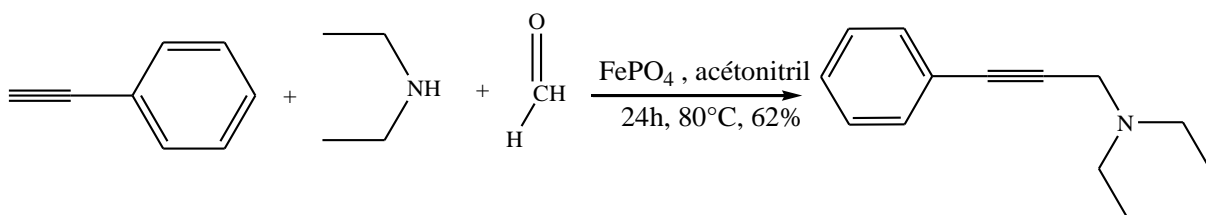


Schéma 1 : Synthèse de la propargylamine à partir du couplage A3 en présence du diéthylamine

Le propargylamine a été obtenu avec un rendement de 62%, le spectre d'infrarouge est présenté ci-dessous.

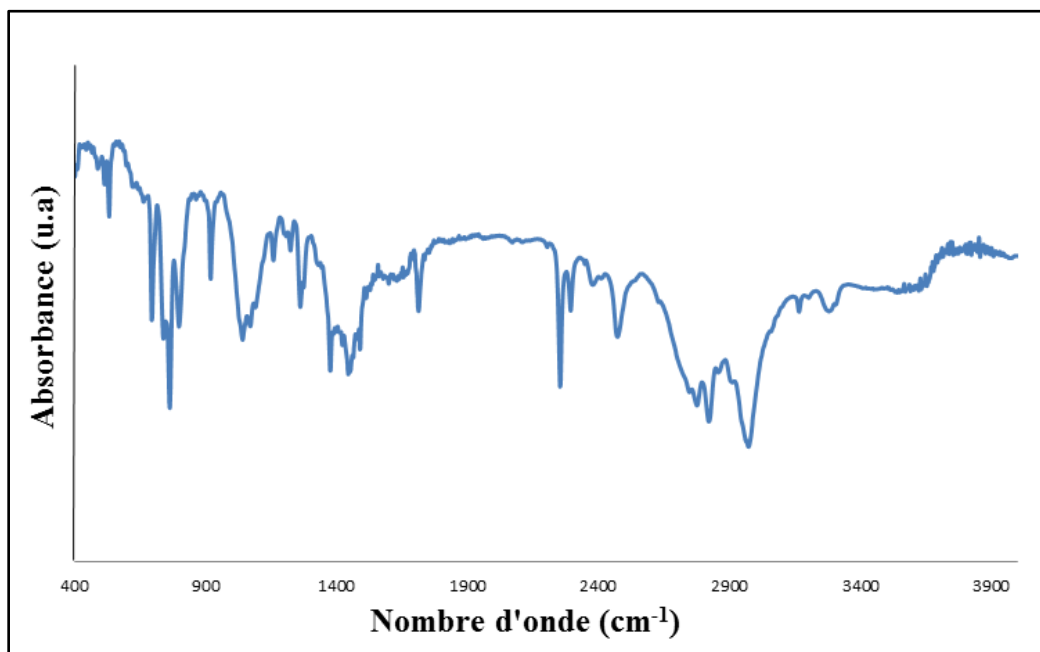


Figure 7 : Spectre infrarouge de N, N-diéthyl-3-phénylprop-2-yn-1-amine

Tableau 01 : interprétation du spectre infrarouge de N, N-diéthyl-3-phénylprop-2-yn-1-amine.

Liaison	Pic d'absorption (cm ⁻¹)
C=C (cycle benzénique)	1600-1650
C-H (cycle benzénique)	700-750
C≡C	2190-2260
C-C	1200
C-N	1020-1220
C-H (alkyle)	1260-2960

✚ Mécanisme A3 du propargylamine en présence du diéthylamine :

Plusieurs mécanismes ont été proposés par les chercheurs en présence de catalyseur[12], dans notre cas nous avons proposés un schéma réactionnel qui montre la méthode de réactivité des substrats avec le catalyseur FePO_4 .

- La première étape c'est l'activation de la liaison de l'alcyne par les particules de FePO_4 , en même temps on a la formation de l'iminium qui se forme par la réaction de l'aldéhyde avec le diéthylamine.
- La deuxième étape c'est la réaction entre l'iminium et le produit acétylique pour former directement un propargylamine.

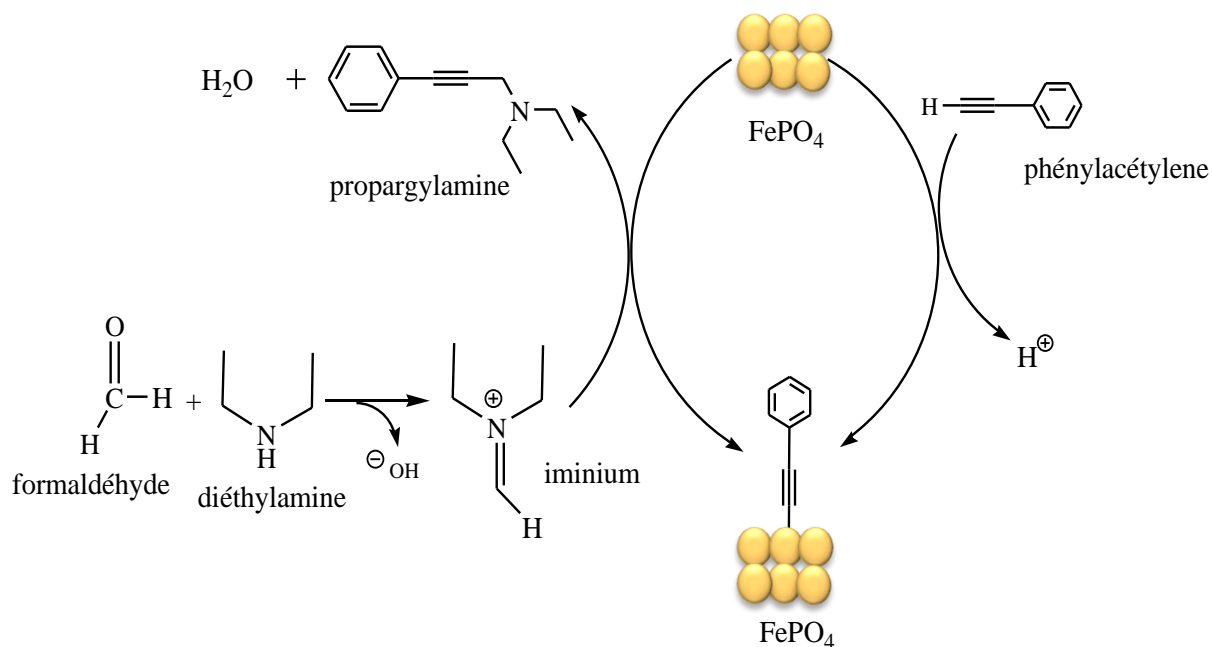


Schéma 2 : Mécanisme de la synthèse du propargylamine

III.2. Synthèse de 2-(benzyl (3-phenylprop-2-ynyl) amino)-4-phenylnicotinonitrile :

Le 2-(benzyl (3-phenylprop-2-ynyl) amino)-4-phenylnicotinonitrile a été préparé par le couplage A3 du phenylacétylène, l'aminopyridine (2-(benzylamino)-4-phénylpyridine-3-carbonitrile) et le formaldéhyde en présence du catalyseur FePO_4 en utilisant un micro-ondes pendant 5 min (Schéma 3).

Deux produits ont été formés pendant la réaction, le premier c'est le propargylamine et le second c'est un produit (A) inconnu. Notre but c'est la synthèse de propargylamine, le rendement obtenu est égale à 47%.

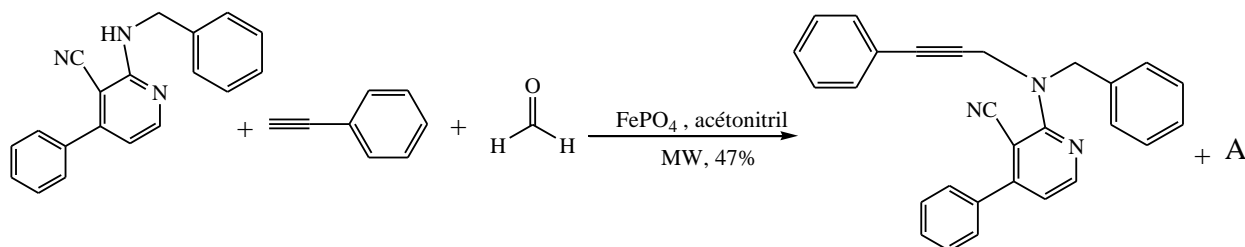


Schéma 3 : Synthèse du propargylamine à partir de l'aminopyridine

Le spectre d'infrarouge est présenté ci-dessous :

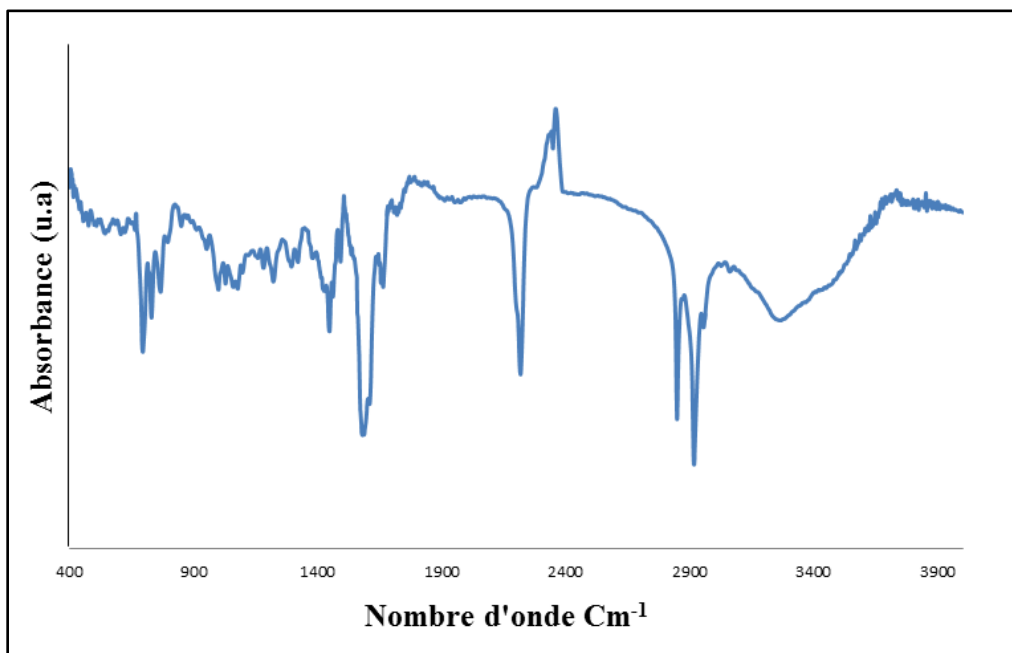


Figure 8 : Spectre infrarouge de 2-(benzyl (3-phenylprop-2-ynyl) amino)-4-phenylnicotinonitrile

Tableau 02 : interprétation du spectre infrarouge de 2-(benzyl (3-phenylprop-2-ynyl) amino)-4-phenylnicotinonitrile

Liaison	Pic d'absorption (cm ⁻¹)
C=C (cycle benzénique)	1600-1650
C-H (cycle benzénique)	700-750
C≡C	2190-2260
C≡N	2230
C=N	1615-1700
C-C	1200
C-N	1020-1220
C-H (alkyle)	1260-2960

✚ Mécanisme A3 du propargylamine en présence d'aminopyridine :

Nous avons proposé un mécanisme de formation de propargylamine par le couplage du phénylacétylène, de l'aminopyridine (2-(benzylamino)-4-phénylpyridine-3-carbonitrile) et du formaldéhyde, les étapes sont identiques au mécanisme proposé en dessous (schéma 4).

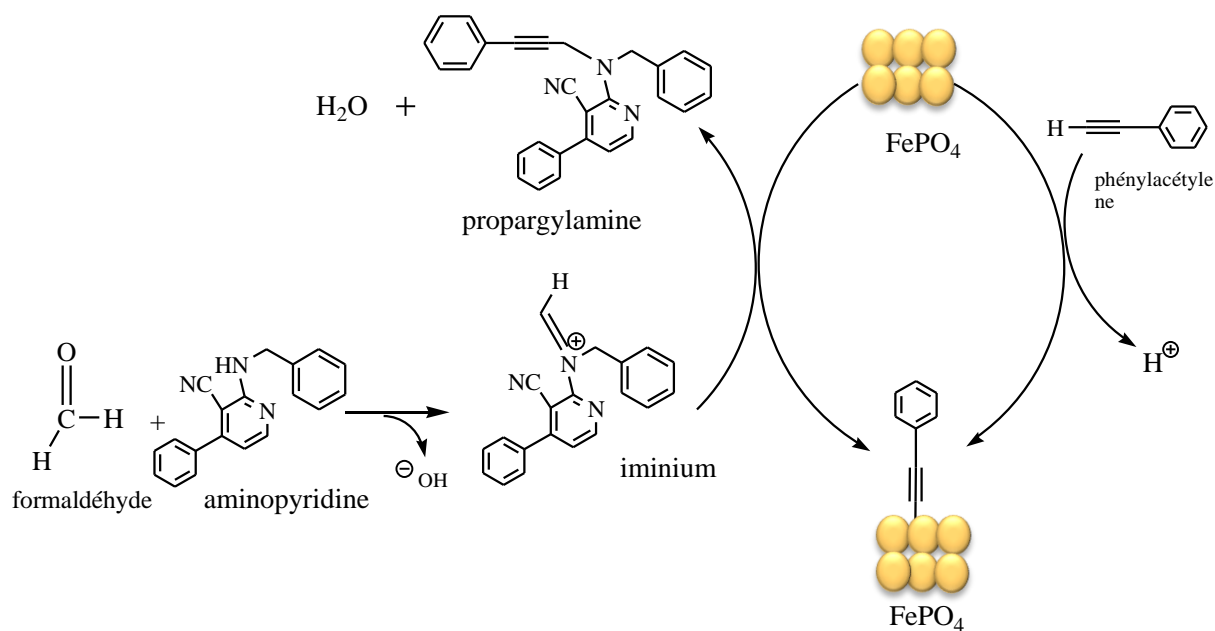


Schéma 4 : Mécanisme de la synthèse du propargylamine à partir d'aminopyridine

IV. Conclusion :

A la fin de cette étude nous avons conclu que :

- La réaction du propargylamine est influencée par le mode d'activation, par le chauffage classique ou par un micro-onde, dans la 1^{er} synthèse le temps de réaction est de 24h par contre dans la 2^{ème} synthèse le temps est de 5min avec l'utilisation du micro-onde, donc le chauffage sous micro-onde réduit le temps de réaction.
- Nous avons réussi à préparer une nouvelle structure de propargylamine utilisant les aminopyridines préparées.
- Le catalyseur FePO_4 est un catalyseur très actif dans la réaction de couplage A3
- Les caractérisations montrent que le FePO_4 a une structure cristalline et c'est un matériau poreux.
- Le catalyseur a une surface spécifique importante ce qui révèle son activité catalytique.

Les Références :

- [1] Y. Lai, X. Liang, G. Yin, S. Yang, J. Wang, H. Zhu and H. Yu, *Journal of Molecular Structure*, 1004 (2011) 188.
- [2] F. Yang, H. Zhang, Y. Shao, H. Song, S. Liao and J. Ren, *Ceramics International*, 43 (2017) 16652.
- [3] B.M. Al-Hasni, G. Mountjoy and E. Barney, *Journal of non-crystalline solids*, 380 (2013) 141.
- [4] S. Kullyakool, C. Danvirutai, K. Siritwong and P. Noisong, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115 (2014) 1497.
- [5] R. Bagtache, G. Rekhila, K. Abdmeziem and M. Trari, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 23 (2014) 144.
- [6] H.M. Abd El-Lateef, A.H. Touny and M.M. Saleh, *Materials Research Express*, 6 (2018) 035030.
- [7] H. Tounsi, S. Djemal, C. Petitto and G. Delahay, *Applied Catalysis B: Environmental*, 107 (2011) 158.
- [8] Y. Jai, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 49 (1993) 1015.
- [9] Y. Lai, X. Liang, S. Yang, J. Wang, L. Cao and B. Dai, *Journal of Molecular Structure*, 992 (2011) 84.
- [10] C. Trobajo, A. Espina, E. Jaimez, S.A. Khainakov and J.R. García, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (2000) 787.
- [11] K. Zaghbi and C. Julien, *Journal of Power Sources*, 142 (2005) 279.
- [12] V.A. Peshkov, O.P. Pereshivko and E.V. Van der Eycken, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 3790.

Chapitre III

Etude expérimentale

I. Introduction :

On présente dans cette partie les méthodes de caractérisation, les produits et les matériels utilisés ainsi la méthode de préparation de catalyseur FePO_4 et du propargylamine.

II. Produits, matériels et appareillage utilisés:**II.1. Matériels et Appareillages :**

Nous avons utilisés divers matériels et appareils au cours de cette étude, qui sont regroupés dans le tableau (01)

Tableau 1 : Matériels et appareillages utilisés.

Matériels	Appareillage
Bécher.	Balance.
Erlenmeyer.	Plaque chauffante+Agitateur magnétique.
Eprouvette gradué.	Etuve.
Pipette gradué et pasteur.	Evaporateur rotatif.
Ampoule à décanter.	Ampoule UV.
Ballon Monocol.	Thermomètre.
Compte gouttes.	Colonne Flash.
Tubes à essais + support.	Ultrasonique.
Barreaux magnétiques.	Centrifugeuse.
Spatule.	Autoclave.
Verre a montre.	
Mortier.	

II.2. Les réactifs et leurs propriétés :

Les tableaux suivants résument les réactifs et leurs propriétés utilisées au cours de cette étude.

Tableau 2 : Les produits utilisés lors de la synthèse de propargylamine.

Produits	Formule	M (g/mol)	T _f (°C)	T _{éb} (°C)	D (g/cm ³)
Diéthylamine	C ₄ H ₁₁ N	73,14	-50	55,5	0,707
phénylacétylene	C ₈ H ₆	102,13	-44,8	142 à 144	0.93
formaldéhyde	CH ₂ O	30,02	-92	-19	0,8
2-(benzylamino)-4-phénylpyridine-3-carbonitrile	C ₁₉ H ₁₅ N ₃	285,34	à 90 °C	/	/

Tableau 3: Les produits utilisés dans la préparation du catalyseur FePO₄.

Produits	Formule	M (g/mol)	T _f (C°)	T _{éb} (C°)	D (g/cm ³)
Nitrate de fer (III)Nonahydraté	Fe(NO ₃) ₂ .9 H ₂ O	404	47	125	1,68
Acide nitrique	HNO ₃	63,01	-41,6	121	1,4
Hydrogénophosphate de potassium	K ₂ HPO ₄	174,17	465	/	2,44
urée	CH ₄ N ₂ O	60,65	132,7	/	1,33

II.3. les propriétés des solvants :

Ils sont résumés dans le tableau 04.

Tableau 4 : Les solvants utilisés

Solvants	Formule	M (g/mol)	T _f (°C)	T _{éb} (°C)	d (g/cm ³)
Acétonitrile	C ₂ H ₃ N	41,05	-46	82	0,8
Eau	H ₂ O	18,01	0	100	1
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	84,93	-95	40	1,33
Hexane	C ₆ H ₁₄	86,17	95,35	68,73	0,66
Chloroforme	CHCl ₃	119,37	64	62	1,48

III. Méthode de préparation :**III.1. Préparation du catalyseur FePO₄:**

Dans cette partie on a préparé le catalyseur FePO₄ par la méthode hydrothermal. Au début on a préparés deux solutions (A), (B):

- Solution « A » : une solution de Fe(NO₃)₂.9H₂O avec une concentration de 2M.
- Solution « B » : une solution de K₂HPO₄ avec une concentration de 2M.

Ensuite on a mélangés 5 mL de solution « A » et 5 mL de solution « B » sous agitation après un certain moment on observe l'apparition d'un précipité vert. Ensuite on ajoute un volume de 0,8 mL d'acide nitrique HNO₃ (60%) goutte à goutte sous agitation. Puis, 2,4 g d'urée a été ajouté à la solution transparente.

A la fin, on introduit le produit dans un autoclave de Téflon à l'étuve à 90°C pour une réaction hydrothermale pendant 72h.

Après la réaction, le précipité brun obtenu a été séparé par filtration et suivi par un lavage avec de l'eau distillée sous irradiation ultrasonique trois fois ensuite il est séché à 80 C°.

III.2. Synthèse du propargylamine :

Au cours de cette étude, on a établis la réaction de propargylamine par un mélange de trois composants d'un alcyne (phénylacétylène), une amine secondaire et un aldéhyde (formaldéhyde) en présence d'un catalyseur préparé FePO_4 .

III.2.1. Utilisation de diéthylamine :

Nous avons synthétisé le propargylamine par la réaction de couplage A3 du phénylacétylène, de diéthylamine et du formaldéhyde (schéma 1).

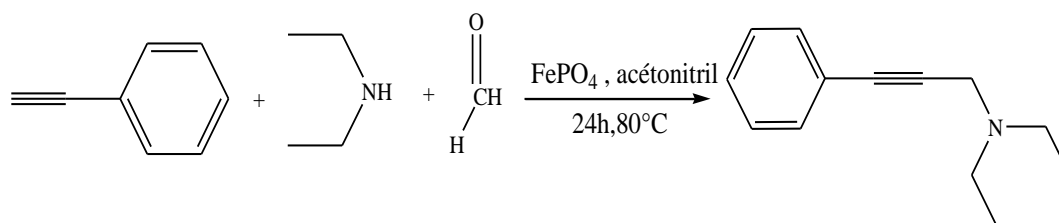
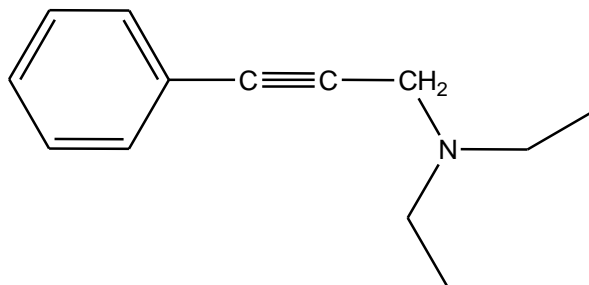


Schéma 1 : Synthèse de propargylamine à partir du couplage A3 en présence de diéthylamine

- **Mode opératoire :**

Dans un ballon de 50 mL, on introduit en one-pot, phénylacétylène (2 mmol), diéthylamine (2,4 mmol) et formaldéhyde (3 mmol), ensuite on a ajoutés 3 mL l'acétonitrile comme un solvant et 40 mg FePO_4 comme catalyseur à une température de 80°C sous agitation. Après 24 h, le mélange obtenu est décanté dans une ampoule par l'ajout de dichlorométhane et l'eau distillé pour séparer les deux phases (organique et aqueuse). Le produit a été purifié par chromatographie sur colonne en présence de l'éluant (50% hexane ,50% chloroforme).

- caractéristiques du produit :
 - Structure :



- Nom selon l'IUPAC : N, N-diéthyl-3-phénylprop-2-yn-1-amine.
- Formule : $C_{13}H_{17}N$.
- Etat physique : Liquide.
- Couleur : jaune.
- Masse molaire : 187 g/mol
- Rf (rapport frontale) : 0,5 (50:50 hexane, chloroforme).
- Interprétation IR (ν , cm^{-1}) : 1625, 736, 2250, 1200, 1031, 2954.

III.2.2. Utilisation d'une aminopyridine:

Nous avons synthétisés une nouvelle structure de propargylamine par la réaction de couplage A3 du phenylacétylène, une aminopyridine(2-(benzylamino)-4-phénylpyridine-3-carbonitrile) et le formaldéhyde.

- ✓ Notant que l'aminopyridine a été préparée dans le laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique par Mme Kibou Zahira et son groupe.

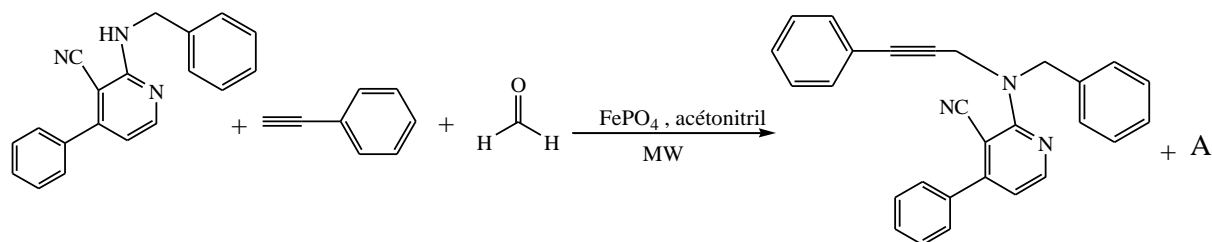


Schéma 2 : Synthèse de propargylamine via une aminopyridine

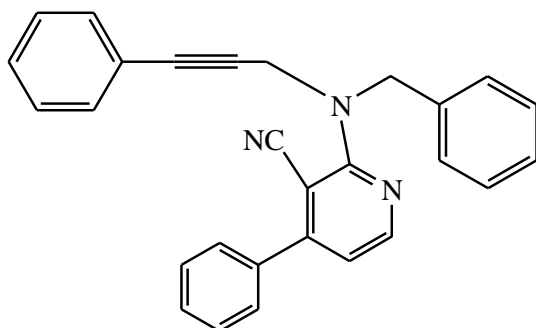
- **Mode opératoire :**

Dans un ballon de 50 mL, on introduit en one-pot, le phénylacétylène (2 mmol), 2-(benzylamino)-4-phénylpyridine-3-carbonitrile (2,4 mmol), et le formaldéhyde (3 mmol), ensuite on ajoute 3 mL d'acétonitrile comme un solvant et 40 mg de catalyseur FePO_4 .

Dans cette réaction nous avons utilisés un micro-onde, le mélange obtenu est décanté et séparé par chromatographie sur colonne (40% hexane ,60% chloroforme).

- **caractéristiques du produit :**

- **Structure :**



- **Nom selon l'IUPAC :** 2-(benzyl (3-phénylprop-2-ynyl) amino)-4-phénylnicotinonitrile.
- **Formule :** $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_3$.
- **Etat physique :** Liquide.
- **Couleur :** marron.
- **Masse molaire :** 399,17 g/mol
- **Rf (rapport frontale) :** 0,2 (40:60 hexane, chloroforme).
- **Interprétation IR (ν , cm^{-1}) :** 1625, 736, 2250, 1200, 1031, 2954, 1679, 2230.

IV. Méthodes de caractérisation :

Les méthodes de caractérisations ci-dessous ont été réalisées dans le laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique à Tlemcen (LCSCO).

IV .1.Spectroscopie infrarouge (IR) :

○ *Définition :*

Est une technique la plus utilisée pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques et la nature des matériaux [1]. une technique basée sur les vibrations des atomes d'une molécule, un spectre IR est généralement obtenu en faisant passer un rayonnement IR (source lumineuse) à travers un échantillon et en déterminant quelle fraction du rayonnement incident est absorbé à une énergie particulière [2]. C'est une méthode rapide et sensible de la plupart des molécules existantes son utilisation est simple et le coût de son instrumentations en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires [1].

Domaine infrarouge de 0,8 μm à 1000 μm (Figure 1), son domaine est divisé en 3 catégories [3] :

- **Proche infrarouge** : 0,8 à 2,5 μm ; 12500-4000 cm^{-1} .
- **Moyen infrarouge** : 2,5 à 25 μm ; 4000-400 cm^{-1} .
- **Lointain infrarouge** : 25 à 100 μm ; 400-10 cm^{-1} .

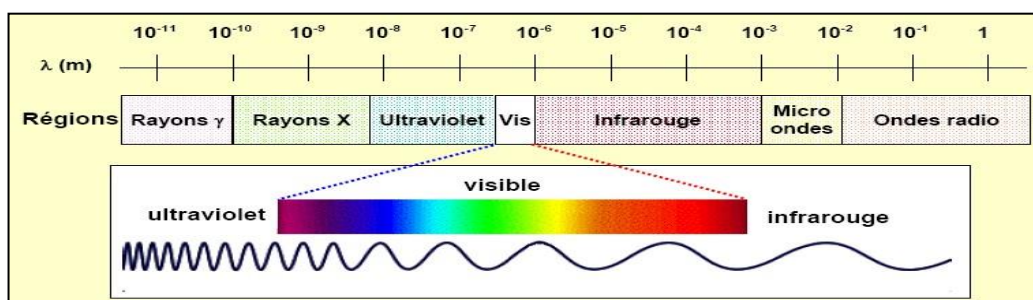


Figure 1: Domaine d'infrarouge

○ *Principe :*

Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'ondes qui correspondent aux fréquences de vibrations des groupements chimiques qui la constitue. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique de produit étudié. Les analyses sont le plus souvent effectués en transmission, le spectre obtenue représente $I/I_0=f(\nu)$ où :

- **I** : intensité absorbée.
- **I₀** : intensité initiale.
- **ν** : nombre d'onde = $1/\lambda$ en cm^{-1} .

L'analyse chimique de cette technique repose sur la loi de Beer-Lambert : $A_i=\epsilon_i.l.c_i$.

Pour interpréter le spectre infrarouge dans le domaine infrarouge on observe des types de transitions vibrationnel ou rotationnel à cause des transitions d'énergie, on peut donc distinguer trois régions principales :

- **Zones des fonctions (4000-1500 cm^{-1})** : correspond à des transitions vibrationnels d'élongation.
- **Empreintes digitale (1500-1000 cm^{-1})** : correspond à des transitions vibrationnels de déformation.
- **Région de faible énergie (1000-400 Cm^{-1})** : correspond à des transitions vibrationnels de déformation hors du plan (moins importantes) [4].

○ *Appareillage :*

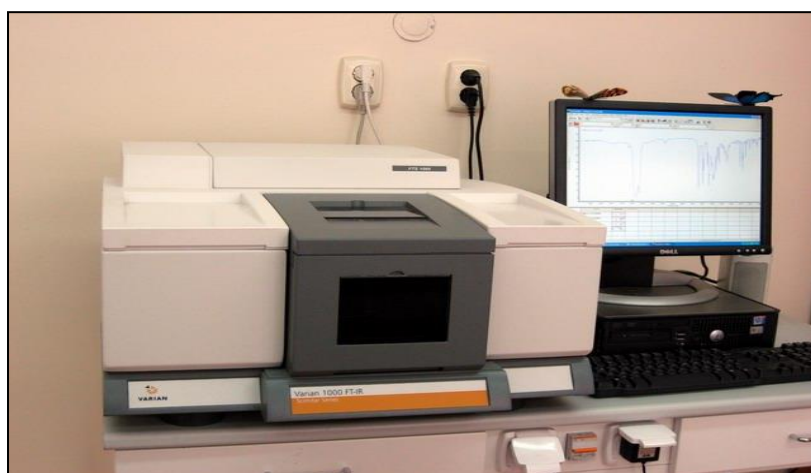


Figure 2 : Appareille de spectroscopie infrarouge

IV.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

○ Définition :

La découverte des rayons X était un événement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifiques éventuellement dans le domaine de cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non-destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristalline présente dans un solide. DRX consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0,1 < \lambda < 10 \text{ nm}$) sur l'échantillon [5]. Cette méthode peut donner des informations structurales sur l'échantillon : leur taille, l'orientation dans le plan et les différentes phases cristallines présentes. Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques de réseau cristallin et du rayonnement incident par la loi de Bragg (figure 3) : $2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$ [6] où :

- **d** : taille moyenne de cristallites (Å) = $k. \lambda / \beta. \cos \theta$.
- **λ** : longueur d'onde de rayonnement de cuivre (= $1,5406 \text{ Å}$).
- **θ** : angle de Bragg (en degré).
- **β** : est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

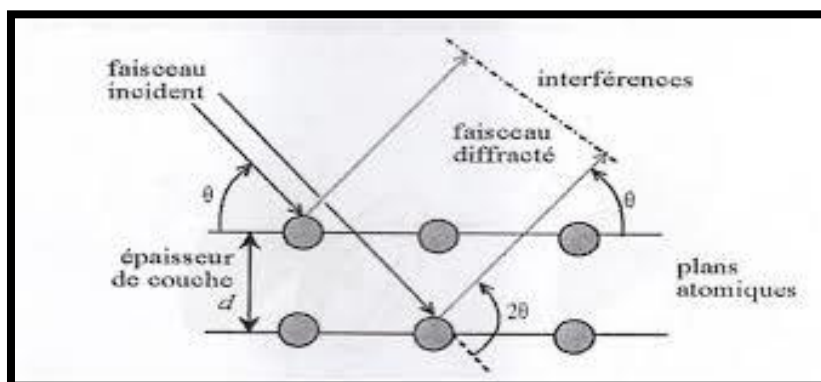


Figure 3 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

○ Principe :

La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier les structures cristallines. La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

Lorsque les rayons X entrent en contact avec la matière plusieurs phénomènes peuvent se produire :

- L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau).
- La transmission fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon (utiliser en imagerie).
- La fluorescence émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident utilisé pour déterminer la composition chimique des matériaux.
- La diffusion phénomène consistant en un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique. Cette diffusion peut impliquer ou non un changement d'énergie. S'il n'y a pas de changement d'énergie, on parle de diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh). Dans le cas contraire il est question de diffusion inélastique (ou diffusion Compton).

○ *Appareillage :*



Figure 4 : La diffraction des rayons X(DRX)

IV.3.Spectroscopie Raman :

○ *Définition:*

La spectroscopie Raman permet de connaître les états transitoires de vibrations et de rotations d'une molécule excitée par une puissance source lumineuse monochromatique du type laser. C'est donc une technique complémentaire à la Spectroscopie Infrarouge. Dans le cadre de la Spectroscopie Raman on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation très faible en comparaison à celle des photons incidents (lasers UV, vert 530 nm, rouge 630 nm et IR 800-2000 nm).

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont essentiellement :

- identification de phases ou de composés chimiques.
- caractérisation des matériaux.
- détermination de la structure cristalline.
- étude des systèmes amorphes et cristallins [7].

○ *Principe :*

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive fondée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusée est directement reliée à l'énergie de vibration de la molécule à l'origine de la diffusion. Le spectre Raman est donc caractéristique de la structure cristalline de l'échantillon étudié.

○ *Appareillage :*



Figure 5 : Appareil de Raman

IV.4. Adsorption d'azote (Méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET)) :

○ Définition :

Le BET est l'une des méthodes de caractérisation les plus répandues de catalyseurs, adsorbants et autres matériaux poreux artificiels et naturels matériaux [8]. La théorie BET a été développée par Stephen Brunauer, Paul Emmett et Edward Teller en 1938. La première lettre du nom de famille de chaque éditeur a été prise pour nommer cette théorie. La théorie BET était une extension de la théorie de Langmuir, développée par Irving Langmuir en 1916 [9].

○ Principe :

L'adsorption est définie comme l'adhésion d'atomes ou de molécules de gaz à une surface. Il convient de noter que l'adsorption n'est pas confondue avec l'absorption, dans laquelle un liquide pénètre dans un liquide ou un solide. La quantité de gaz adsorbé dépend de la surface exposée mais également à la température, la pression et à la résistance du gaz à l'interaction entre le gaz et le solide.

L'azote est généralement utilisé dans l'analyse de surface BET en raison de sa grande pureté et de sa forte interaction avec la plupart des solides. Comme les interactions entre le gaz et les solides sont généralement faibles, la surface est refroidie avec du N₂ liquide pour fournir des quantités détectables d'adsorption.

Il existe six types d'isothermes d'adsorption d'après la classification de l'IUPAC [10].

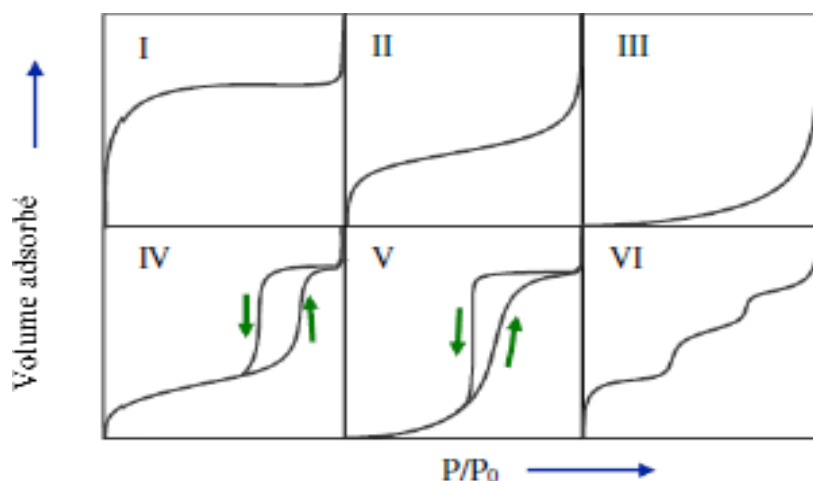


Figure 6 : Les différentes courbes d'isothermes d'adsorption

- Le type I est un isotherme pseudo-Langmuir car il représente l'adsorption monocouche. L'isotherme d'adsorption du type « I » est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.
- Un isotherme de type « II » est très différent du modèle de Langmuir. L'isotherme d'adsorption du type « II » est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface sur lesquelles la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type « II » est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.
- Les isothermes d'adsorption du type « III » et « V » sont beaucoup plus rares: elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type « II » et « IV » aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbable sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.
- L'isotherme d'adsorption du type « IV » est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible: on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.
- L'isotherme d'adsorption à marches, du type « VI », a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre [10].

Les isothermes d'adsorption et de désorption sont souvent décalées. Ce phénomène d'hystérésis est dû à un mécanisme de remplissage et de libération des pores. les 4 types des boucles d'hystérésis (figure 7).

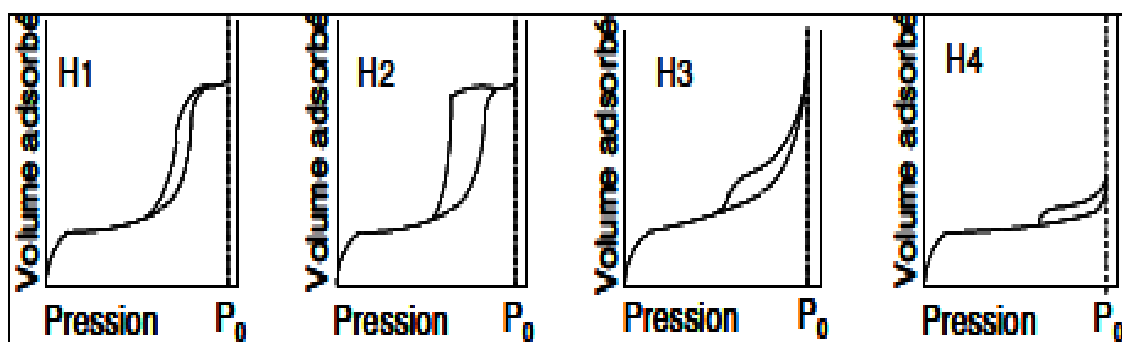


Figure 7 : Les quatre types de boucles d'hystérésis

- Type H1 est souvent associé à des solides constitués d'agglomérats (particules fortement liées les unes aux autres) conduisant à des distributions étroites de tailles des pores.
- Type H2 correspond à des solides poreux dont la distribution en tailles et dont les formes des pores ne sont pas uniformes et pour lesquels les effets de réseaux (blocage des pores) jouent un rôle important (cas des agrégats où les particules sont peu liées entre elles).
- Type H3 et H4 sont observés pour les agrégats générant des pores en fentes de tailles non uniformes (H3) et uniformes(H4) [10].
- *Appareillage :*



Figure 8 : Appareil d'adsorption /désorption d'azote « NOVA 1000 e »

IV.5. Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM) :

- *Définition :*

Le microscope électronique à balayage (MEB) est l'un des instruments les plus polyvalents disponibles pour l'examen et l'analyse de la morphologie de la microstructure et caractérisations de composition chimique [11].

- *Principe :*

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui en réponse réémet certaines particules [10].

- ✓ **Analyse** : cette méthode a été réalisée dans le laboratoire de faculté de technologie université de Tlemcen.
- **Appareillage** :



Figure 9 : Appareil de microscope électronique à balayage

IV .6.Chromatographie sur couche mince :

- **Définition:**

La Chromatographie sur Couche Mince (C.C.M) est une technique de séparation mais également d'identification des constituants d'un mélange. Elle repose sur la différence d'affinités des composés étudiés à l'aide de deux phases :

- **une phase stationnaire** : une couche mince de matériel adsorbant (usuellement du gel de silice de l'oxyde d'aluminium ou de la cellulose).
- **une phase liquide (dite phase mobile ou éluant)** : un solvant ou un mélange de solvants qui va entraîner les composés séparant le long de la phase stationnaire [12] .

○ *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).

On dépose sur le support (la plaque de chromatographie) une petite quantité du mélange à séparer ensuite, le support est placé au contact de l'éluant, l'éluant 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). On observe que chaque constituants migre d'une certaine hauteur caractéristique de la substance (c'est la migration différentielle).

Finalement il suffit de comparer la migration de ces constituants avec des espèces chimiques de référence ou témoin (c'est l'analyse comparative) par le rapport frontal ou rétention frontale (Rf) :

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

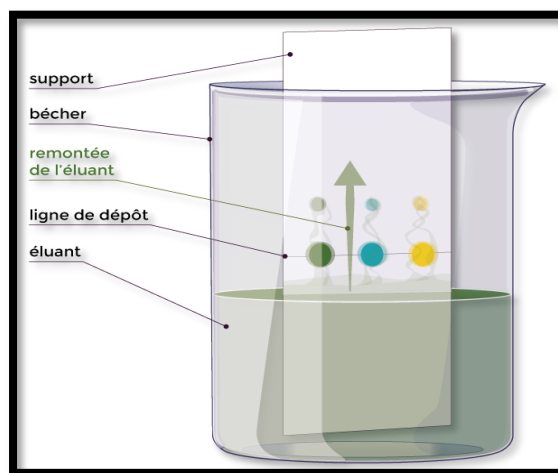


Figure 10 : Montage d'une chromatographie sur couche mince

IV .7.Chromatographie sur colonne :○ *Définition :*

La chromatographie sur colonne est une méthode classique préparative 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.

○ *Principe :*

Prendre une colonne en verre contienne une phase solide (alumine, gel de silice, polyamide etc...), l'échantillon est déposé en haut de la colonne et la séparation des composants résulte de l'écoulement continu d'un éluant traversant la colonne par gravité ou sous l'effet d'une faible pression. Les molécules sont éluées vers le bas à des vitesses variables selon leur affinité pour l'adsorbant et leur solubilité dans l'éluant.

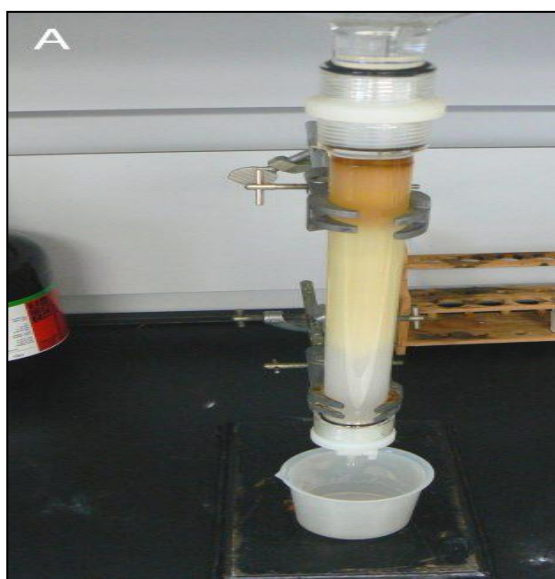
○ *Appareillage :*

Figure 11 : Chromatographie sur colonne flash

Les références :

- [1] B. Humbert, J.-Y. Mevellec, J. Grausem, M. Dossot and C. Carteret, (2012).
- [2] B. Stuart, Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, (2000).
- [3] A.E. hajji, (2019) 5.
- [4] J.-L. Le Quéré and E. Semon, *Analisis Mag*, 26 (1998) M40.
- [5] M. Abdollahi-Alibeik and A. Moaddeli, *RSC Advances*, 4 (2014) 39759.
- [6] A. BERRICHI, Université de Tlemcen, 2015, p. 17.
- [7] F.S. Pavone and P.J. Campagnola, *Second harmonic generation imaging*, CRC Press Boca Raton, 2014.
- [8] M.S. Mel'gunov and A.B. Ayupov, *Microporous and Mesoporous Materials*, 243 (2017) 147.
- [9] N. Hwang and A.R. Barron, *The Connexions project*, (2011) 1.
- [10] M.B.Y.M.K. Youcef., *Mémoire, Université Belhadj Bouchaib Ain Temouchent* (2018) 30.
- [11] W. Zhou, R. Apkarian, Z.L. Wang and D. Joy, *Scanning microscopy for nanotechnology*, Springer, 2006, p. 1.
- [12] L. Ettore, *Pure and Applied Chemistry*, 65 (1993) 819.

Conclusion générale

Les objectifs de ce travail consistent à synthétiser des propargylamines par des réactions de couplage A3 en « one pot » en présence de catalyseur fer-phosphate. Nous avons conclu que :

- la synthèse du propargylamine a été réalisée par le couplage A3 dans la littérature, mais notre travail décrit pour la première fois l'utilisation des aminopyridines comme des amines secondaires
- Nous avons réalisé une nouvelle structure de propargylamine à partir des aminopyridines, d'aldéhyde et d'alcyne.
- Cette étude a permis de montrer que le couplage A3 pouvait être réalisé avec une activation micro-ondes.
- Les aminopyridines sont préparées avec différentes méthodes en présence et en absence des catalyseurs hétérogènes par le groupe de Mme Kibou et ses collaborateurs
- Le catalyseur FePO_4 a été caractérisé par différentes méthodes (IR, BET, Raman, MEB, DRX) qui nous montrent que le catalyseur est hétérogène, cristallin et a une surface spécifique importante.
- Les catalyseurs fer-phosphate ont été utilisés dans différents domaines tels que les synthèses organiques et l'électrochimie, et il est utilisé pour la première fois dans le couplage A3.

Résumé :

Dans notre travail nous avons réalisées une nouvelle voie de synthèse de propargylamine par la réaction de couplage d'un alcyne, d'une aminopyridine et d'un aldéhyde en one pot avec en présence d'un catalyseur hétérogène FePO₄.

Le catalyseur FePO₄ a été synthétisé par la méthode hydrothermale et caractérisé par différentes méthodes : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Raman et BET. Le catalyseur présente une bonne activité dans la synthèse de propargylamine

Mots clés : Propargylamine, FePO₄, aminopyridine, couplage A3.

Abstract:

In our work we have realized a new way of synthesis of propargylamine by the coupling reaction of an alkyne, an aminopyridine and an aldehyde in one pot with in the presence of a heterogeneous FePO₄ catalyst.

The FePO₄ catalyst was synthesized by the hydrothermal method and characterized by different methods: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and BET. The catalysts present a good activity in the synthesis of propargylamine.

Keywords: Propargylamine, FePO₄, aminopyridine, couplage A3.

الخلاصة :

في هذا العمل قمنا بعمل طريقة جديدة لصنع البروبارجيلامين في وعاء واحد بدءا من تفاعل الاقتران للألكين و أمينوبيريدين والألدهيد مع محفز غير متجانس FePO₄.

المحفز FePO₄ تتركب من خلال الطريقة الحرارية المائية و تم تشخيصه عن طرق مختلفة : مطيافية فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، الفحص المجهر الإلكتروني (MEB) ، حيود الأشعة السينية (XRD) ، مطيافية رامان و BET. يُظهر المحفز نشاطاً جيداً في تركيب البروبارجيلامين.

الكلمات المفتاحية : البروبارجيلامين, FePO₄, أمينوبيريدين, الاقتران A3.