



Institut des Sciences
Département de Sciences de la Matière
Filière : Chimie

Mémoire

Pour l'Obtention du Diplôme de
Master Spécialité Chimie
Macromoléculaire Thème :

Synthèse de propargylamine en présence de catalyseur Cuivre-chitosane.

Présenté par : **Mr EL ALAMI Mohamed Azzeddine**

Mr BENEDDINE Lotfi

Soutenu le :

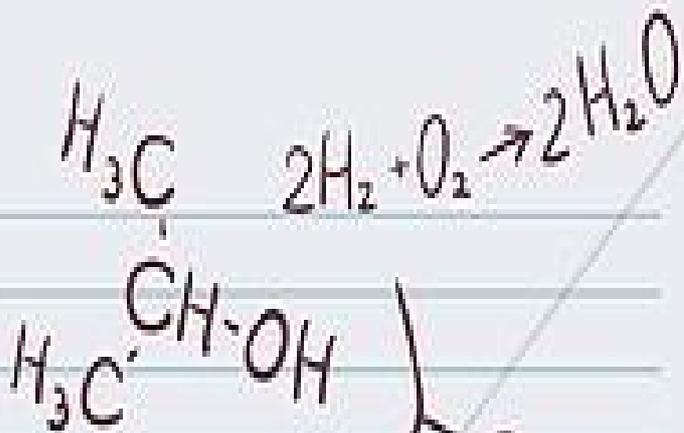
Devant le jury composé de :

Président : **Mme. RAMDANI NASSIMA** (M.C.A) U.B.B.A.

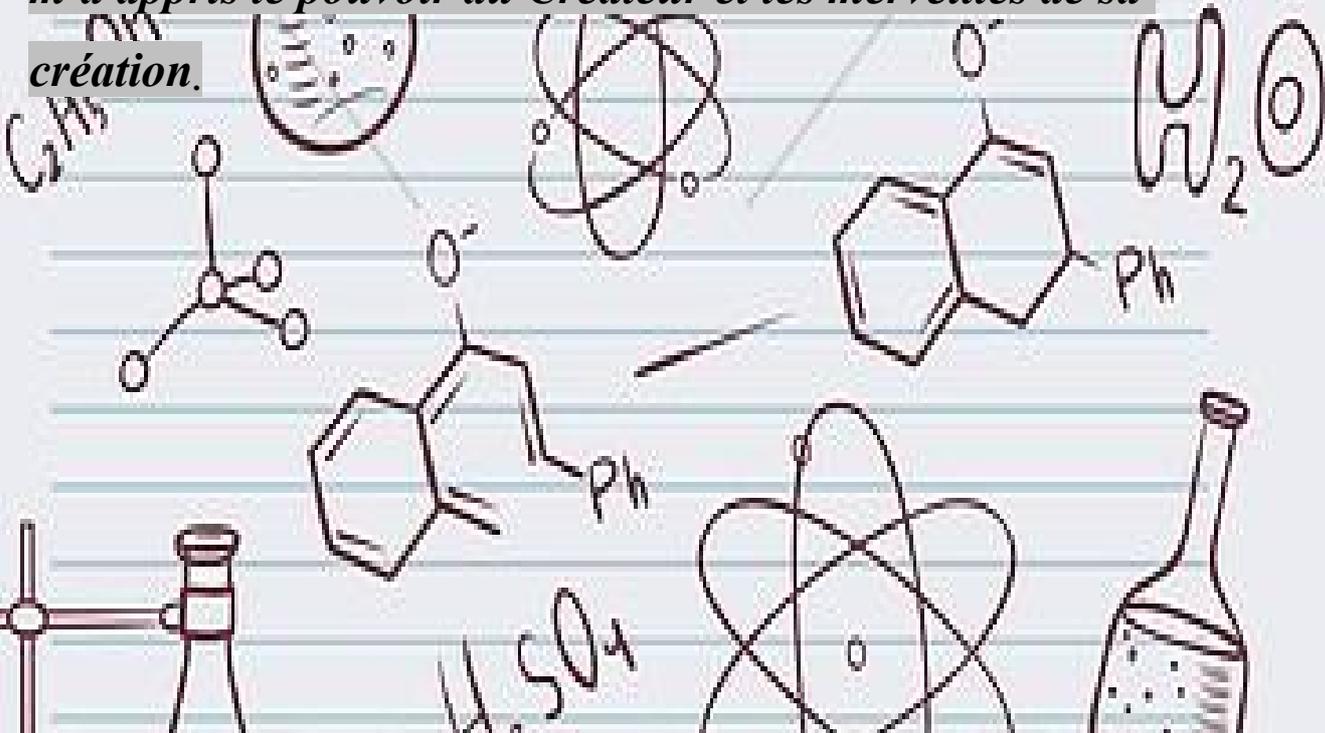
Examineurs **Mr. BELDJILALI MOHAMED** (M.C.B) U.B.B.A.

Encadrant: **Mme. BERRICHI Amina** (M.C.B)U.B.B.A.

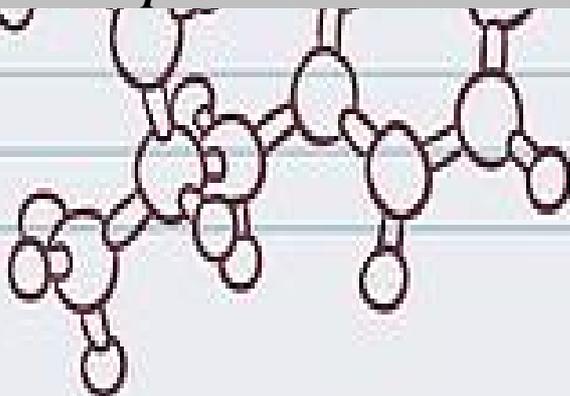
Année universitaire : 2021/2022



La recherche des secrets de la matière et de ses composants m'a appris le pouvoir du Créateur et les merveilles de sa création.



La chimie n'est pas une branche complexe comme tout le monde le pense, mais c'est une des sciences les plus intéressantes du tout, mais elle demande assez d'amour pour lui demander de plus en plus de donner tout ce qu'il lui donne.



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, Maître de conférences « A » au 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 juger ce modeste travail :

Mme. RAMDANI Nassima Maître de conférences « A » à l'université d'Ain Temouchent.

Mr. BELDJILALI MOHAMED Maître de conférences « B » à l'université d'Ain Temouchent.

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

Nous ne pouvons pas oublier de remercier tous nous enseignants et enseignantes.

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



Dédicace

A ma mère, que Dieu lui accorde longue vie et Mon père, que Dieu lui fasse miséricorde Et qu'il repose en paix, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A ma fiancée Nour El Houda pour tout ses soutiens et son amour .

A mes chères sœurs Imane et Aya pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A mon cher frère, Ahmed pour leur appui et leur encouragement,

A mon Binôme Lotfi

A mon voisin et mon deuxième frère Djawed..

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Merci d'être toujours là pour moi.



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 mes chers parents

Puisse Dieu, le Très Haut, leur accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne leur déçoive.

A mes chères sœurs

Qui m'ont accompagné par ses prières, puisse Dieu leur prêter longue vie, de santé et de bonheur.

A ma fiancée Yasmine

A mes amis (Hocine, Ismail)

A mon binôme Azzedine

je te remercierai pour ton amabilité, ta générosité et ton aide.

A ma famille 'BENEDDINE

A toutes mes amis ainsi que La promotion 2ème année Master

Lotfi



Sommaire

I)	Introduction générale	1
CHAPITRE I : Partie bibliographique		
I)	Introduction	4
II)	Les propargylamines	4
III)	Méthode de synthèse de propargylamine	5
	II-1) Couplage A3	5
	II-2) Couplage AHA	6
IV)	Catalyseurs utilisés en couplage AHA	6
	IV-1) Les catalyseurs homogène	6
	IV-2) les catalyseurs hétérogène	7
V)	Les catalyseur à base de chitosan	8
VI)	Conclusion	10
VII)	Références bibliographique	11
CHAPITRE II : Partie expérimental		
I)	Introduction	13
II)	Produits chimiques utilisés au cours de l'étude	13
III)	Synthèse de propargylamine	13
	III-1) Réaction de synthèse de propargylamine par couplage AHA	13
	III-2) Recyclage des catalyseurs	14
IV)	Les Méthodes de caractérisation:	15
	IV.1) Spectroscopie Infrarouge(IR):	15
	IV-2) Résonance magnétique nucléaire (RMN):	16
	• Caractérisation par RMN 13C	16
	• Caractérisation par RMN 1H	16
	IV.3. Chromatographie sur couche mince (CCM):	16
	IV.4. Adsorption atomique (AAS).....	17
V)	Référence	19
CHAPITRE III : Résultats et discussions		
I).	Introduction	21
II).	Synthèse de propargylamine	21
III).	Recyclage de catalyseur	22
IV).	Etude de lixiviation de catalyseur	23
V).	Conclusion	23
I)	Conclusion générale	25

Abréviations

LCSCO : Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique.

RMC : Reaction Multicomposante.

A3: Alcyne + Aldéhyde + Amine.

AHA : Alcyne + Haloalcane + Amine.

SBA : Santa Barbara Amorphous.

PAA : Acide polyacrylique.

Nafion NR50 : Copolymère de tétrafluoroéthylène et perfluoro-2- (fluorosulfonyléthoxy) propyl vinyl éther.

silica-CHDA-CuI : Cuivre supporté par la silice et cyclohexane dicarboxylique IRMOF : Metal-organic framework.

DCM : Dichlorométhane

NHC : Les carbènes N-hétérocycliques.

MCM- 41 : Mobil Composition of Matter No. 41. PS : polystyrène.

PEG: poly (ethylene glycol).

DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane. TMG : 1,1,3,3-tetramethylguanidine.

MO : micro-onde.

HTC : carbonisation hydrothermale.

CCM : Chromatographie sur couche mince. NPs : Nanoparticules.

RMN 1H : Résonance Magnétique Nucléaire du proton. RMN 13 C : Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13. FTIR : Infrarouge à transformée de Fourier.

IR : Infrarouge. mmol : Millimole. mL : Millilitre.

g : gramme.

Rdt : Rendement.

h : heure.

Cat : catalyseur.

*Introduction
générale*

Introduction générale

Pour faire face aux exigences d'une demande croissante en nouveaux produits à haute valeur ajoutée, les chimistes organiciens visent de nouvelles procédures où l'économie d'atome, la minimisation des rejets, la minimisation des étapes réactionnelles et l'efficacité synthétique devraient être la considération principale et devraient répondre à des besoins toujours accrus de mise en œuvre des réactions chimiques de façon rapide, sélective et avec des rendements élevés (1).

L'une des solutions pour réduire le nombre d'étapes est d'utiliser les réactions multicomposants (MCR), qui répondent parfaitement aux critères exigés puisqu'il est possible de synthétiser de nouvelles molécules très diversifiées, hautement fonctionnalisées, moins coûteuses et moins polluantes (1).

Les réactions multicomposants sont des réactions qui se réalisent en mélangeant tous les réactifs (3 ou plus) au même temps (en one pot) pour donner un seul produit, à l'inverse des réactions séquentielles classiques, qui se composent de plusieurs étapes. Cette réaction donne accès à une grande diversité de structure en variant l'un des réactifs de départ (1).

En chimie, la catalyse se réfère à l'accélération ou la réorientation de la cinétique de la réaction au moyen d'un catalyseur, et dans certains cas à la sélectivité pour diriger la réaction dans un sens privilégié, autrement dit, c'est une action par laquelle une substance accélère une réaction chimique (2).

La chimie organique est le domaine de la chimie qui étudie les composés du carbone. Ces composés peuvent être naturels ou synthétiques. Un protocole efficace de réaction à plusieurs composants (MCR) a été développé pour la construction des molécules à une biodiversité et des hétérocycles qui est le couplage A3 (2).

Les propargylamines sont des composés organique, et une classe polyvalente de composés dont l'application en chimie médicale et pharmaceutique, ils sont vraiment attirés l'attention des chercheurs chimiste et biologistes. Le médicament propargylamine connus est la déprényl, elle prévenir la neurodégénérescence dans la population vieillissante, mais la structure chimique et le mécanisme de l'inhibition irréversible sont encore débattus. La réaction à trois composants l'aldéhyde, l'amine et l'alcyne terminal catalysée par un métal est devenue une approche populaire pour synthétiser la propargylamine (2).

Le recyclage des catalyseurs hétérogènes est une étape d'étude pour vérifier l'efficacité et

Introduction générale

la stabilité des matériaux dans les réactions. Dans ce type d'étude, l'exiviation de métal est aussi influe sur leur stabilité et activité catalytique. [3]

Dans ce travail, nous présenterons plus particulièrement la préparation des propargylamines par couplage AHA d'un alcyne (phénylacétylène), une amine secondaire (diéthylamine) et haloalcane (CH_2Cl_2) en présence d'un catalyseur à base de cuivre et de chitosane. Ainsi, nous avons étudié l'efficacité de ce catalyseur et leur stabilité. [3]

Notre mémoire se présente 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 caractérisation ainsi le mode opératoire.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus et une conclusion générale.

Référence :

- 1- KECHE Amira mémoire master, Université de telemcen 19/06/2017.
- 2- Melle. HADJ-SAID Badra/ Melle. MEHDID Nour El-Houda, mémoire master, Université Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib 2020/2021
- 3- DALI-YOUCHEF /Raouf Fewzi, mémoire master, Université de telemcen, 23/06/2015

CHAPITRE I :
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction:

Ce chapitre présent des rappels bibliographiques la synthèse des propargylamines par différents types de couplage ainsi l'utilisation des catalyseurs à base de cuivre et chitosane (Cu/Chitosan) dans la synthèse organique.

II. Les propargylamines :

Le terme «propargylamine» désigne tout composé organique qui a une fonctionamine en β d'un alcyne.

Elles ont un potentiel synthétique très important à cause de la présence de cinq radicaux (de R1àR5) d'une part, et la triple liaison d'autre part (figure1).

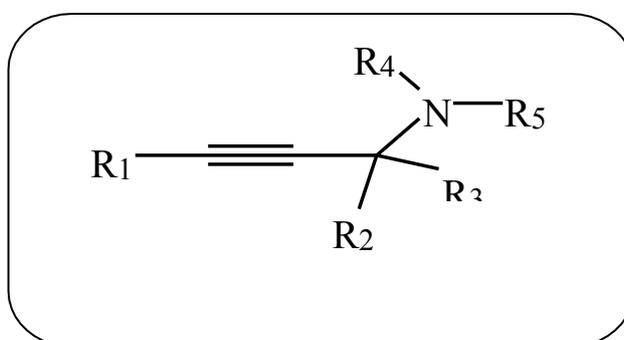


Figure 1: structure d'une propargylamine.

Lespropargylamines sont des intermédiaires organiques largement utilisées dans la synthèse des produits biologiquement actifs et des produits à usage thérapeutique, tels que les β -lactames, les peptides et les analogues des produits naturels.

Elles sont aussi utilisées dans les traitements de maladies dites de démence comme la maladie du Parkinson et la maladie d'Alzheimer.

La Figure 2 montre quelques propargylamines utilisées dans le domaine de la pharmacie.

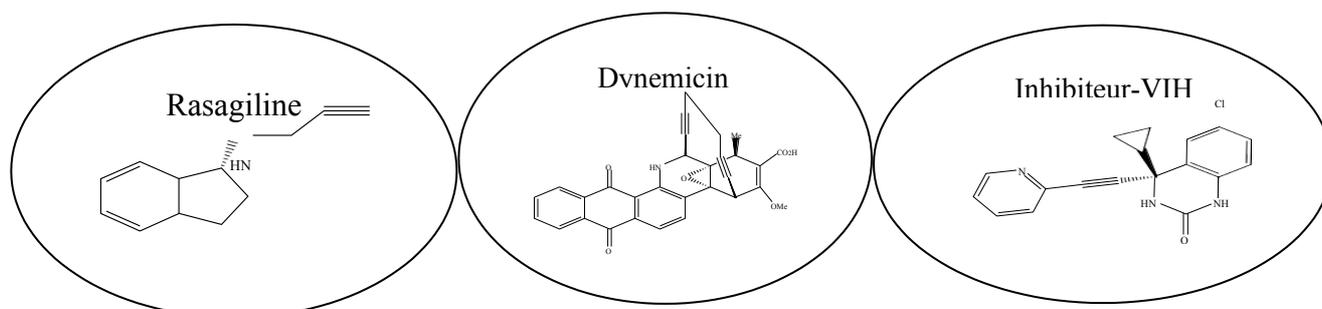


Figure 2: Quelques propargylamines utilisées pour la fabrication des médicaments.

III. Méthode de synthèse de propargylamine:

Le propargylamines est classiquement synthétisées par des réactions de couplage d'un alcyne, d'une amine, et d'une source d'un méthylène actif. Ce méthylène actif provient d'un aldéhyde, une cétone, ou un halo-alcane.

III.1. Couplage A3 :

Le couplage A3 c'est le couplage le plus utilisé pour la synthèse de propargylamines, qui consiste à faire réagir un alcyne, une amine et un aldéhyde en présence d'un catalyseur.

Le mécanisme proposé suggère la synthèse des propargylamines selon deux chemins parallèles :

- 1- Formation d'un intermédiaire minium produit par la réaction de l'amine sur le carbonyle de l'aldéhyde.
- 2- Activation de l'alcyne sur le catalyseur et libération d'un proton H^+ .
- 3- La condensation de l'iminium avec l'alcyne activé par le métal conduit au produit final avec formation d'une molécule d' H_2O .

L'addition d'un catalyseur métallique est nécessaire pour la formation d'un complexe π entre le métal et la triple liaison afin d'activer l'alcyne et le déprotonner plus facilement (Schéma 1).

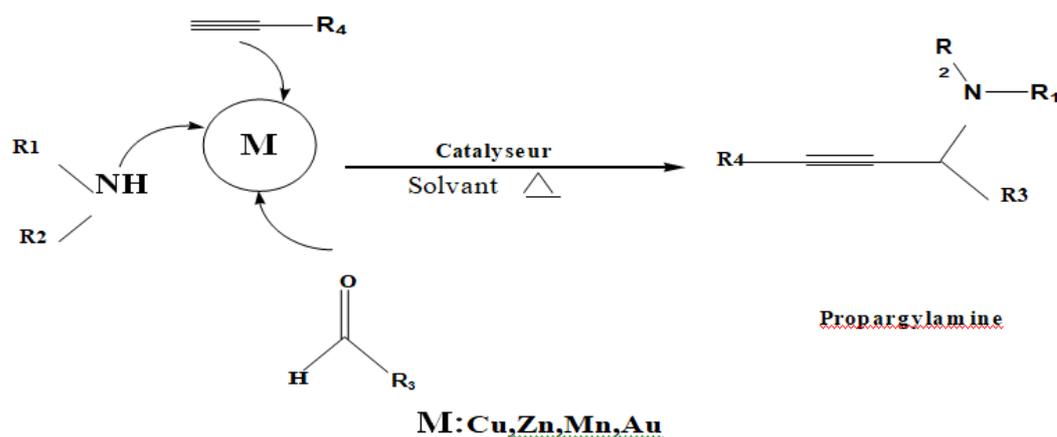


Schéma 1: Mécanisme de Couplage A3 entre une amine, un aldéhyde et un alcyne.

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, le mécanisme ^[12] de la réaction de trois composants AHA de CH_2Cl_2 , phénylacétylène et une amine est proposé passant par les étapes suivantes :

1- La réaction de CH_2Cl_2 et l'amine donne le chloro-N,N-R₁R₂-Sel de chlorure de méthammonium)

2- Ce composé produit du chloro-N,NR₁R₂-Méthanamine en donnant de l'acide chlorhydrique HCl .

3- Enfin, le chloro-N,NR₁R₂-méthanamine réagit avec une molécule de phénylacétylène adsorbé sur la surface du catalyseur pour donner le propargylamine (Schéma 2).

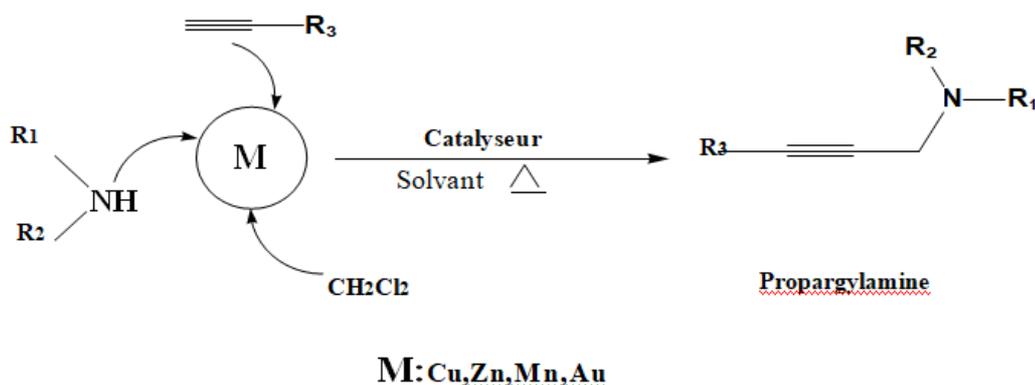


Schéma 2: Mécanisme de Couplage AHA entre un alcyne, un halogène et une amine.

IV- Les catalyseurs utilisés en couplage AHA :

IV.1. Les catalyseurs homogènes :

Dans ce type de couplage, des catalyseurs homogènes à base de fer, de cobalt, et de cuivre sont largement décrits dans la littérature, le tableau 1 résume les conditions et les rendements obtenus. Dans les conditions de la réaction homogène, on ne peut pas récupérer le catalyseur et ce dernier passe dans la solution.

Catalyseur	Conditions opératoires	Rdt (%)	Réf
K[AuCl ₄]	CH ₂ Cl ₂ , 50°C, 24h.	15-78	8
Ni(py) ₄ Cl ₂ /bipyridine	CH ₃ CN, TMG, 70°C, 36h	50-95	54
Nano In ₂ O ₃	DMSO, DABCO, 65°C, 16h	65-85	55
CuCl	K ₂ CO ₃ , 60°C, CH ₃ CN	34-80	56
CuCl	CH ₃ CN, ET ₃ N, T _{amb} , 36h	0-93	57
AgOAc	Et ₃ N, dioxane, N ₂ , 120 °C, 12h	10-96	61
CuCl	H ₂ O, DBU, 60°C, 24h	0-95	58

Tableau 1 : Les catalyseurs homogènes utilisé en couplage AHA.

IV.2. Les catalyseurs hétérogènes :

En 2014, Sharma et al. Ont préparé un catalyseur à base de fer supporté sur des nano sphères de silice pour la synthèse de propargylamine via couplage AHA. Ce catalyseur est le premier catalyseur utilisé dans ce type de couplage, il est réutilisable pour 9 cycles sans perte de masse ou activité ^[1].

Ensuite, A.Berrichi et al. ^[2] ont synthétisé des propargylamines par des AuNP supporté sur le CeO₂ qui été préparé par la méthode dépôt précipitation à l'urée. Les nanoparticules de l'or ont une taille inférieure à 5 nm. Les propargylamines obtenus ont été obtenus avec des rendements compris entre 30-50%.

En 2018, H.Xu et al. ^[3] Ont développé utilisé le catalyseur Cu/C₃N₄. Ce catalyseur présente une activité très élevée dans le couplage AHA entre un alcyne, un dihaloalcane, une amine sans utilisation d'une base. Lorsque les bases Cs₂CO₃ et DBU ont été utilisés des rendements de 75 et 87% ont été obtenus respectivement par contre, dans le cas de l'absence de la base un bon rendement a été obtenu (92%). Ce catalyseur facilement préparé peut être récupéré et réutilisé plus de 5 fois sans perdre son activité catalytique.

Dans la même année, J.Cao et al. ^[4] Une réaction de couplage AHA a été rapportée par des NPs d'argent stabilisé au carbène N-hétérocyclique (NHC) supporté sur fibre de polyacrylonitrile (PANF). Ce catalyseur a démontré une excellente stabilité et réutilisabilité dans la réaction phenylactylène, CH₂Cl₂ et diéthylamine avec un rendement de 75% (Schéma 3).

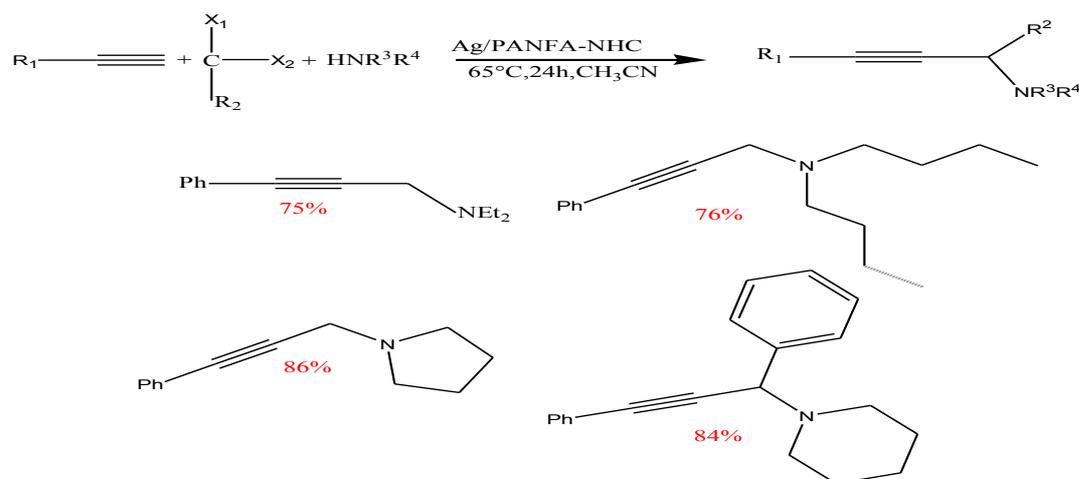


Schéma 3: le couplage AHA catalysé par Ag/PANFA-NHC

En 2019, le même groupe de A.Berrichi ^[5] à amélioré cette réaction par la préparation de catalyseur bimétallique Au-M/CeO₂ (M= Cu ,Cr ,Co) préparé par le Co-dépôt précipitation à l'urée. Les nanoparticules d'or ont été déposées avec une bonne dispersion et une taille comprise entre 5 et 11 nm suivant le deuxième métal utilisé. Différentes propargylamines ont été synthétisées avec des rendements élevés (60–85%) en utilisant 1%Au 6% Co / CeO₂. L'activité de ce catalyseur est due à la présence de nanoparticules de cobalt.

Après une année, ce groupe a utilisé le catalyseur bimétallique AuCo/TiO₂ ^[6], des sub-nanoparticules ont été obtenues avec une taille qui ne dépasse pas le 1 nm. Ce catalyseur a été très actif dans le couplage AHA avec une bonne stabilité.

V. Les catalyseurs à base de Chitosan :

Ces dernières années, les biopolymères renouvelables en abondance tels que l'amidon, la cellulose, la chitine, le chitosane, etc., ont reçu une attention phénoménale pour leur utilisation comme des support des métaux et leur application en catalyse hétérogène. Le chitosane, un amino-polysaccharide, est le deuxième biopolymère le plus abondant après la cellulose. Ce polymère biodégradable est insoluble dans la plupart des solvants organiques ainsi que dans l'eau et peut servir de matériau approprié pour la catalyse hétérogène. La présence de groupes amino et hydroxyle libres sur le chitosane lui permet de se coordonner avec différents atomes/ions métalliques et en fait un support polymère attrayant pour l'immobilisation de catalyseurs métalliques tels que Pd, Rh, Cu, Ti, Ru, etc. Les catalyseurs à base présentent une stabilité thermique élevée et peuvent être utilisés dans diverses transformations organiques.

Dans le couplage A3, en 2014, Zn / chitosane a été utilisé pour la synthèse de propargylamine à 114 °C dans le Toluène (Figure 3), des bons rendements ont été obtenus (93%)^[7]

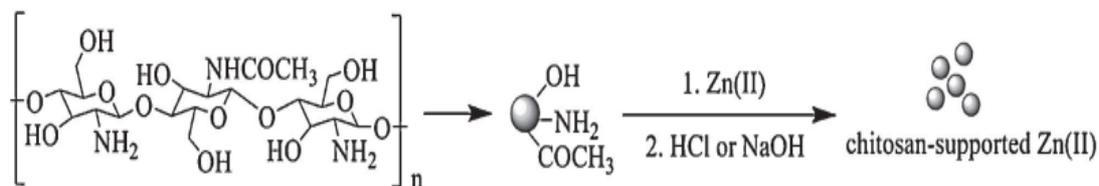


Figure 3 : structure de catalyseur Zn/chitosane.

Divers catalyseurs de cuivre sur support chitosane (chit@CuI, chit@CuBr, chit@Cu(OAc)₂ et chit@CuSO₄) ont été préparés. Ces catalyseurs ont été analysés par FT-IR, FE-MEB-EDS, ATG, SAA- Spectroscopie MS et AAS. Par exemple, la quantité de teneur en Cu du catalyseur chit@CuI fraîchement préparé, telle que mesurée par ICPMS et SAA, s'est avérée être de 2 % en poids.^[8]

Pour évaluer l'efficacité des catalyseurs synthétisés, une réaction modèle utilisant le 3-chlorobenzaldéhyde, la morpholine et phénylacétylène a été réalisée. Le bon catalyseur qui donne un rendement élevé (93%) est 10mg de chit@CuI sans solvant pendant 0,75h.

En 2018, les LDH ont été modifiés par chitosan et le cuivre^[9], ce catalyseur montre une bonne activité.

Ensuite, en 2019, sous irradiation ultrason, des bons rendements ont été obtenus avec le chitosan modifié par les particules d'oxyde de cuivre (Cu₂O/Cs). Ce catalyseur montre une bonne activité dans l'eau à 100°C^[10].

En 2020, le même groupe a essayé de modifier le chitosan par les nanoparticules de Fer. Ils ont préparé deux types de catalyseurs Fe₃O₄/CSC/AG/Cu^[11] et Fe₃O₄/Cs-St_{ox}/CyS/Ag^[12]. Ces catalyseurs ont une bonne activité et une bonne stabilité dans le couplage A3.

VI. Conclusion :

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

- ✓ Différents catalyseurs homogènes et hétérogènes ont été décrits pour synthétiser les propargylamines, parmi ces catalyseurs, les catalyseurs à base de Cu/chitosane.
- ✓ Les méthodes les plus connues pour la synthèse de propargylamine sont KA2, AHA, A3.
- ✓ Les conditions opératoires influent sur l'activité des catalyseurs dans le couplage A3
- ✓ Les catalyseurs à base de cuivre chitosan ne sont jamais utilisés dans le couplage AHA pour la synthèse de propargylamine
- ✓ Les études publiées ne montrent pas l'étude de l'efficacité et les analyses attribuent pour confirmer la stabilité de catalyseur
- ✓ La stabilité de catalyseur est toujours démontrée par le nombre de cycles effectués
- ✓ Les catalyseurs à base de cuivre ne sont jamais préparés par dépôt par précipitation à l'urée.

Références

- [1] R. K. Sharma, S. Sharma and G. Gaba, RSC Advances 2014, 4, 49198-49211.
- [2] A. Berrichi, R. Bachir, M. Benabdallah and N. Choukchou-Braham, Tetrahedron Letters 2015, 56, 1302-1306.
- [3] H. Xu, J. Wang, P. Wang, X. Niu, Y. Luo, L. Zhub and X. Yao, Royal Society of Chemistry 2018, 8, 32942–32947.
- [4] J. Cao and H. Tian, Chemistry–An Asian Journal 2018, 13, 1561-1569.
- [5] A. Berrichi, R. Bachir, S. Bedrane, N. Choukchou-Braham and K. Belkacemi, Research on Chemical Intermediates 2019, 45, 3481-3495.
- [6] M. Bensaad, A. Berrichi, R. Bachir and S. Bedrane, Catalysis Letters 2021, 151, 1068-1079.
- [7] Y. Qiu, Y. Qin, Z. Ma and W. Xia, Chemistry Letters 2014, 43, 1284-1286.
- [8] P. Kaur, B. Kumar, V. Kumar and R. Kumar, Tetrahedron Letters 2018, 59, 1986-1991.
- [9] M. Nikkhoo, M. Amini, S. M. F. Farnia, G. R. Mahdavinia, S. Gautam and K. H. Chae, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials 2018, 28, 2028-2035.
- [10] A. Shaabani, M. Shadi, R. Mohammadian, S. Javanbakht, M. T. Nazeri and F. Bahri, Applied Organometallic Chemistry 2019, 33, e5074.
- [11] F. Rafiee and F. R. Karder, Reactive and Functional Polymers 2020, 146, 104434.
- [12] F. Rafiee and F. R. Karder, International journal of biological macromolecules 2020, 146, 1124-1132.

CHAPITRE II :
PARTIE EXPERIMENTALE

I. Introduction:

Dans ce chapitre nous présenterons les produits utilisés dans la synthèse de propargylamine par couplage AHA, ainsi la méthode de préparation et nous aborderons par la suite les méthodes de caractérisations qui ont été utilisées dans le cadre de ce travail.

II. Produits chimiques utilisés au cours de l'étude:

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

Tableau 1: les produits utilisés dans notre étude

Produits	Formule	M(g/mol)	Tf (°C)	Teb(°C)
Phényléthylène	C_8H_6	102,1332	-44,8	142
Diéthylamine	$C_4H_{11}N$	73,1368	-50	55.5
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	84,933	-95,1	40
Acétonitrile	C_2H_3N	41,0519	-46	82
chitosane	$C_{56}H_{103}N_9O_{39}$	1 526, 4539 ± 0, 0655		
Nitrate de cuivre	$Cu(NO_3)_2$	187,556 ± 0,005	114,5	170
Urée	CH₄N₂O	60,055 3 ± 0,001 8	132,7 à 135	décomposition

III. Synthèse de propargylamine:

Au cours de cette étude, on a établi la réaction de propargylamine par un mélange de trois composants d'un alcyne terminal, un aldéhyde ou un haloalcane (CH_2Cl_2) et une amine afin de synthétiser des propargylamine. Cette dernière est catalysée par le catalyseur hétérogène Cu/Chitosane.

III.1. Réaction de synthèse de propargylamine par couplage AHA:

La réaction de propargylamine a été réalisée par la réaction de couplage AHA du phénylacétylène, diéthylamine et du dichlorométhane (schéma2).

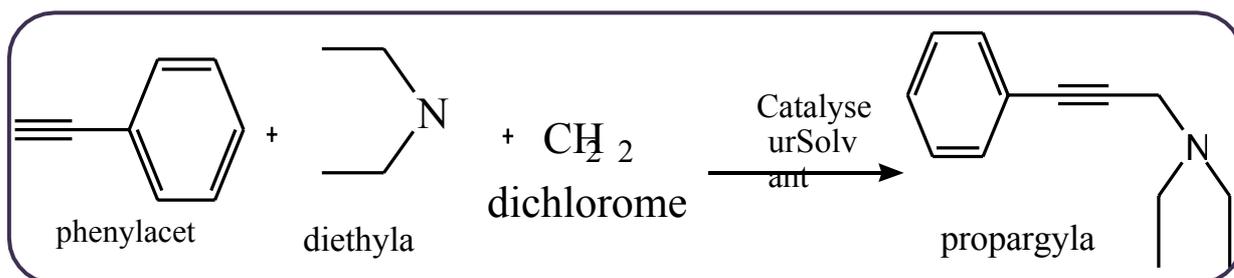


Schéma 2: Synthèse de propargylamine par couplage AHA

➤ **Mode opératoire:**

Dans un ballon mono-col muni d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté, on introduit en « one-pot » 2 mmol de phénylacétylène, 2,2 mmol diéthylamine, 2 mL de dichlorométhane, et une masse de 80 mg de catalyseur Cu/Chitosan, dans 3 mL d'acétonitrile sous reflux à une température de 80°C (Figure1). Au bout d'un certain temps de réaction (24h) le ballon est refroidi puis on vérifie l'existence de produit par la CCM.

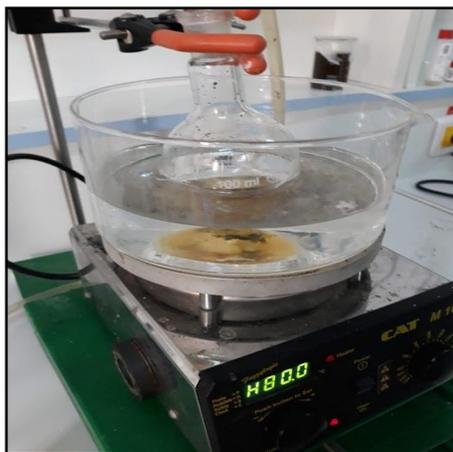


Figure1 : montage pour le couplage AHA

III.2. Recyclage de catalyseur :

➤ **Première étape :**

Après récupération de propargylamine (le premier cycle), le catalyseur Cu/Chitosan a été séparé du mélange réactionnel par filtration. Puis il a été lavé avec le dichlorométhane et de l'eau pour éliminer tous les produits organiques et minéraux qui restent sur la surface de catalyseur. Le catalyseur recyclé a été utilisé de nouveau dans la réaction du couplage AHA dans les mêmes conditions réactionnelles.

➤ Deuxième étape :

Après chaque réaction, le catalyseur et la solution de la réaction ont été caractérisées par adsorption atomique afin de déterminer le taux de perte de cuivre ce qui montre est ce qu'on a une perte de métal ou non.

IV. Les Méthodes de caractérisation:**IV.1 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 précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux [1]. 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 δ 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 constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique. Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation) **2, 3**].

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

- proche infrarouge : $\lambda=0,8\text{ à }2,5\text{ mm}$ (ou $\nu=4000\text{ à }12500\text{ cm}^{-1}$).
- moyen infrarouge : $\lambda=2,5\text{ à }25\text{ mm}$ (ou $\nu=400\text{ à }4000\text{ cm}^{-1}$).
- lointain infrarouge : $\lambda=25\text{ à }1000\text{ mm}$ (ou $\nu=10\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$).

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

Figure2: Appareil de spectroscopie infrarouge



IV.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN):

➤ Définition :

La RMN est une technique de détermination des structures moléculaires reposent sur la réponse (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).

➤ Caractérisation par RMN ^{13}C :

➤ Principe:

La RMN ^{13}C est une méthode spectroscopique de résonance magnétique nucléaire .Elle permet d'analyser des atomes de carbones dans une molécule organique ,elle est identique a la RMN de proton qui identifie des atomes d'hydrogène.

➤ 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 environnement, par exemple n'ont pas la même énergie s'ils sont dans un groupe méthyle CH_3 , méthylène CH_2 ou hydroxyde OH ...l'environnement influe sur la position du signal

IV.3. Chromatographie sur couche mince (CCM):

➤ Définition :

La chromatographie d'adsorption est une technique de séparation de composés basée sur la différence d'affinité existant entre ces composés, la phase mobile, qui entraîne les composés, et la phase stationnaire.

La technique présentée ici est la chromatographie sur couche mince (CCM). Elle utilise une phase stationnaire déposée sur une plaque d'aluminium. La phase mobile est entraînée par capillarité vers le haut de la plaque. Cette technique est très largement utilisée, notamment lors de la réalisation de colonnes, en tant que technique d'analyse.

Au cours de cette séquence nous verrons le principe de cette technique sur deux exemples :

- la séparation de colorants visibles à l'oeil nu
- la séparation de composés non colorés qu'il faudra révéler par un autre moyen.

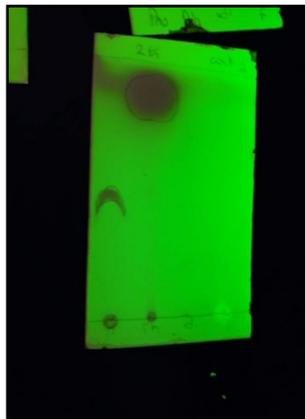


Figure 3 : une plaque de CCM

➤ Principe:

Cette méthode se repose sur la séparation des différents constituants d'un extrait selon leur force de migration dans la phase mobile qui est en général un mélange de solvants, adapté au type de séparation recherché, et leur affinité vis-à-vis la phase stationnaire qui peut être un gel de polyamide ou de silice.

La chromatographie sur couche mince a été effectuée sur les plaques de silice Merck60F254, en utilisant (acétate d'éthyle /hexane, 1 :1) comme éluant et les produits ont été révélés sous une lampe UV de250 nm.

IV.4. Adsorption atomique (AAS) :

➤ Définition :

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode de dosage d'éléments chimiques fondée sur l'absorption des radiations atomiques en phase vapeur.

➤ Caractéristiques principales

- Analyst 400
- Gamme spectrale : 189 - 900nm
- 4 Lampes multi-éléments
- Bande passante : 0.12nm à 2nm
- Fonction EDL(Electrodeless discharge lamp)
- Passeur automatique d'échantillons
- Reconnaissance automatique du type de lampes
- Lampe de référence au Deutérium

➤ Principe:

La solution contenant l'élément à doser est aspirée à travers un capillaire et dirigée vers le nébuliseur. Elle est ensuite pulvérisée à très grande vitesse à travers une chambre où s'éliminent les grosses gouttes grâce à une bille brise-jet. La solution ainsi vaporisée est entraînée par le combustible à travers le brûleur à la sortie duquel a lieu la combustion. Après dissociation thermique dans la flamme, les radiations incidentes qui sont fournies par une lampe à cathode creuse qui émet le spectre de l'élément que l'on veut doser sont absorbées. La mesure de cette absorption permet de déterminer la concentration de l'élément à doser.

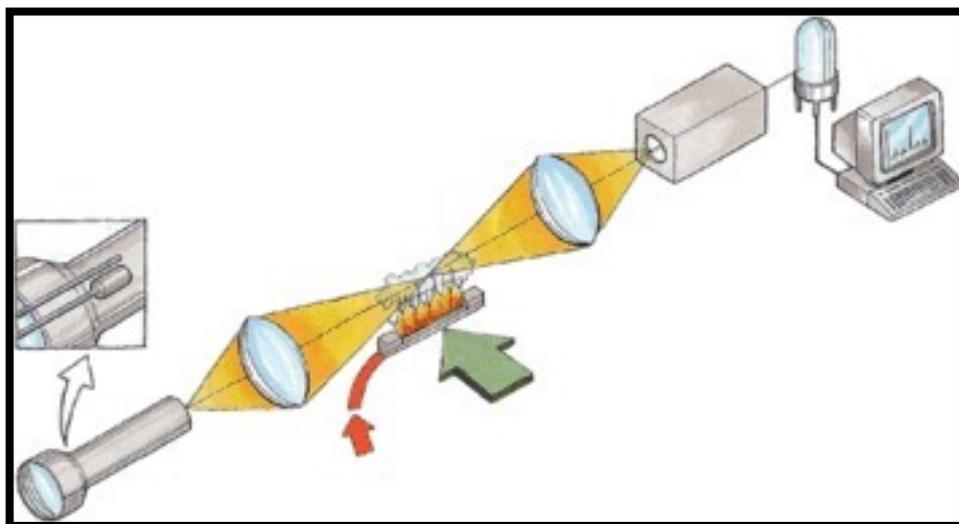


Figure 4 : Principe de fonctionnement de adsorption atomique AAS

I) Références :

- [1] A. Fina, H. Abbenhuis, D. Tabuani, A. Frache and G. Camino, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) 1064.
- [2] H.A. Khalaf, G.A. Mekhemer, A.K. Nohman and S.A. Mansour, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 138 (2007) 641.
- [3] K. Fogar, *Dispersed metal catalysts*, Catalysis, Springer, 1984, p. 227

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Introduction :

Ce chapitre présente les résultats obtenus dans la synthèse de propargylamine et le recyclage de catalyseur, ainsi l'étude de lixiviation de ce dernier.

II. Synthèse de propargylamine :

Le catalyseur Cu/chitosan est utilisé dans la synthèse de propargylamine par couplage AHA de phenylacetylene, CH_2Cl_2 et diethylamine sans l'utilisation d'une base (schéma 1).

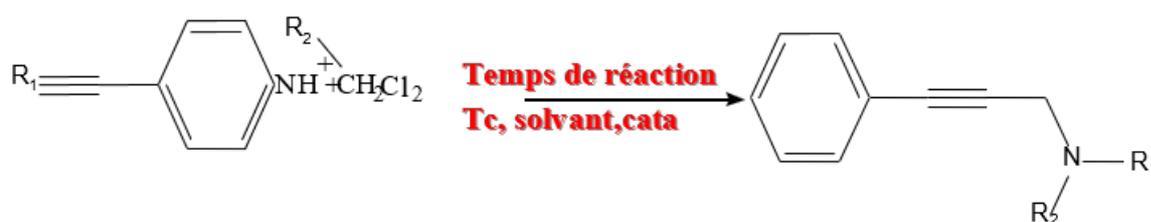


Schéma 1 : synthèse de propargylamine par couplage AHA

➤ Les conditions utilisées dans cette réaction se sont :

- 2 mmol phenylacetylene, 2 mmol diethylamine et 3mL DCM,
- 0,08g Cu/chitosan,
- Solvant : 3mL CH_3CN
- Temperature : 65°C reflux
- Temps : 24h,

Le rendement propargylamine obtenus par la réaction de couplage de phenylacetylene, CH_2Cl_2 et diethylamine est égal à 70% (schéma 2).

Le propargylamine synthétisée dans le cadre de ce travail à été identifiées par IR, GC-MS et RMN proton H1 et C13.

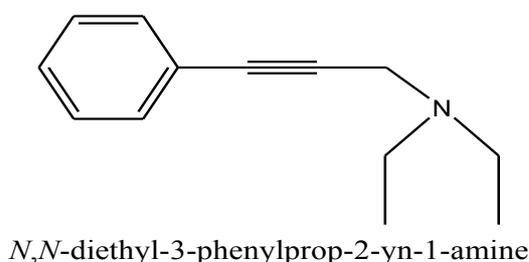


schéma 2 : propargylamine issu de couplage AHA

C'est un Liquide jaune, $R_f = 0,5$ (50:50 Ethyle Acétate/Hexane)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) (δ ppm): 1,10-1,136 (t, 6H, 2CH_3), 2,60-2,66 (q, 4H, 2CH_2), 3,643 (s, 2H, CH_2), 7,27-7,30 (m, 3H_{ar}), 7,41-7,43 (m, 2H_{ar});

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) (δ ppm): 11,61(2C), 40,44(1C), 46,31(2C), 83,34(1C), 83,96(1C), 122,35(1C), 126,89(2C), 127,20 (1C), 130,69 (2C);

MS: $m/z = 188,089, 115,027$ ($-\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$),

IR (ν, cm^{-1}) = 760, 689, 1198, 1320.

III. Recyclage de catalyseur :

Dans cette partie nous avons étudié le recyclage de catalyseur Cu /chitosane dans la synthèse des propargylamines par le couplage AHA. Nous avons choisi la réaction modèle entre phénylacétylène, le diéthylamine et le dichlorométhane .

Après la première réaction où le propargylamine a été obtenu avec un rendement de 70%, le catalyseur a été lavé avec le DCM pour éliminer les résidus organiques, ensuite lavé par l'eau distillée et séché. Après séchage de catalyseur on a effectué la même réaction (deuxième cycle).

Les mêmes étapes sont répétées après chaque cycle. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 4.

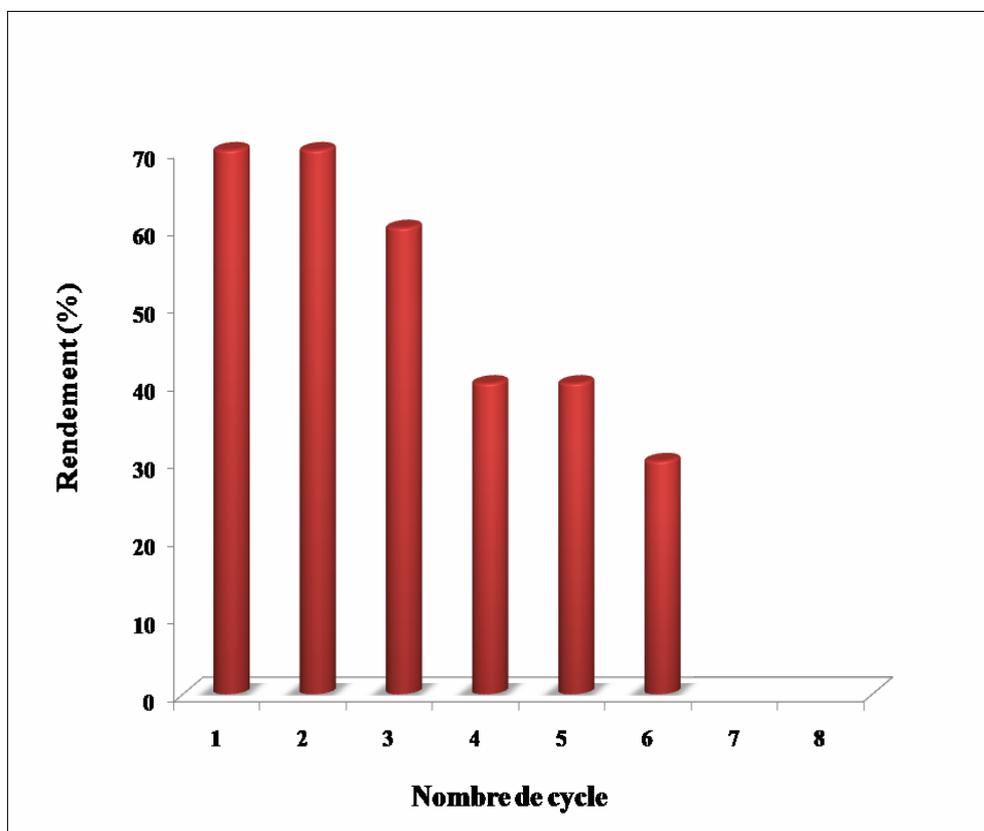


Figure4 : Recyclage de catalyseur Cu/Chitosan

La figure 4 montre que le catalyseur est très stable pendant trois cycles. Une léger diminution de rendement après le troisième cycle, ce qui est due probablement à la désactivation des sites actif de catalyseur ou elle est due à la lixiviation de cuivre. On peut aussi avoir une diminution de la masse de catalyseur après chaque réaction.

IV. Etude de lixiviation de catalyseur :

Pour vérifier est ce qu'on a une lixiviation de cuivre pendant la réaction et qui influe directement sur la stabilité, les solutions de réactions ont été analysés par adsorption atomique à flam. Les résultats sont résumés dans le tableau 1.

Les pourcentages de cuivre qui se présente dans les solutions de recyclage sont très faibles et ne dépassent pas 0,015%.

Ce résultat montre que le rendement de troisième et quatrième cycle a été faible a cause de perte de masse de catalyseur et pas de lixiviation de cuivre.

Cycle	Pourcentage de la lixiviation (%)
1	0,016
2	0,01
3	0,002
4	0,01

Tableau 1 : Les résultats de la lixiviation de cuivre

V. Conclusion :

Nous avons conclus que :

- Le catalyseur Cu/Chitosan est très actif dans la synthèse de propargylamine par couplage AHA.
- Le catalyseur est stable pour trois cycles successifs
- Le cuivre n'a pas été perdu dans la réaction de couplage AHA
- La perte d'activité après troisième cycle est due à la perte de masse de catalyseur.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était la synthèse de propargylamine avec un catalyseur hétérogène à base de cuivre- chitosan. En effet cette étude est constituée de deux parties:

Dans la première partie , nous avons présenté un rappel bibliographique sur la synthèse des propargylamines par différents types de couplage, les catalyseurs utilisés et les différents domaines d'utilisation des catalyseurs à base de chitosanet de cuivre ainsi que la méthode de leur préparation.

Dans la deuxième partie, nous avons préparé le propargylamine par la réaction de couplageA3 et AHA, puis nous avons étudié les effets qui influent sur la réaction.

Nous avons conclu que :

- ❖ La réaction de synthèse de propargylamine est influencé par :
 - Le temps de la réaction
 - La température
 - Le solvant
 - Le catalyseur utilisé
 - La masse de catalyseur

- ❖ Le catalyseur Cu-chitosane présente une bonne activité dans la réaction des propargylamines, le rendements est 70%.

- ❖ Le catalyseur Cu/Chitosan est très actif dans la synthèse de propargylamine par couplage AHA.

ملخص

لألكين وأمين AHA في هذا العمل ، قمنا بتصنيع بروبرجيل أمين في "وعاء واحد" من تفاعل اقتران وهالواكان مع محفز متجانس يعتمد على النحاس والكيروزان ^{13}C NMR ، ^1H NMR. المركبة بالأشعة تحت الحمراء و البروبار جيلامين تميزت مادة مع البروبار جيلامين الخاص بنا محفزًا نشطًا في تخليق نحاس الكيتوزان Cu-chitosan كان محفز 70% عائد جيد تم الحصول عليه: الكلمات المفتاحية: البروبار جيلامين ، Cu-chirosan ، "وعاء واحد" ، AHA.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons synthétisé le propargylamine en « one pot » à partir d'une réaction de couplage AHA d'un alcyne, d'une amine et un haloacane avec un catalyseur homogène à base de cuivre et de chitosan.

Le propargylamine synthétisé a été caractérisé par infrarouge et RMN ^{13}C , RMN ^1H .

Notre catalyseur Cu-chitosan a été un catalyseur actif dans la synthèse propargylamine avec un bon rendement qui a été obtenu : 70%.

Mot clés : Propargylamine, Cu-chirosan, « one pot », AHA.

Abstract:

Dans ce travail, nous avons synthétisé le propargylamine en « one pot » à partir d'une réaction de couplage AHA d'un alcyne, d'une amine et un haloacane avec un catalyseur homogène à base de cuivre et de chitosan.

Le propargylamine synthétisé a été caractérisé par infrarouge et RMN ^{13}C , RMN ^1H .

Notre catalyseur Cu-chitosan a été un catalyseur actif dans la synthèse propargylamine avec un bon rendement qui a été obtenu : 70%.

Key Words : Propargylamine, Cu-chirosan, « one pot », AHA.



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 -
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



**Formulaire de déclaration sur l'honneur
Relatif à l'engagement pour respecter les règles d'authenticité
scientifique dans l'élaboration d'un travail de recherche**

(Annexe de l'arrêté n°933 du 28 juillet 2016 fixant les règles relatives à la prévention et la lutte contre le plagiat)

Je soussigné,

Etudiant, M. ou Melle. *EL-ALAMI Mohamed Azedine*

Détenteur d'une carte d'étudiant N° : *4444*, délivrée le : *10/06/2022* à *10/06/2022*

Inscrit à la faculté : **Sciences et de Technologie**

Département : *Sciences de la matière*

Et chargé de préparer un mémoire de fin d'études Master 2 en *chimie macromoléculaire*
intitulé : *Synthèse de propargolone et présence de colatyrone au/dite*

Déclare sur l'honneur, m'engager à respecter les règles scientifiques, méthodologiques, et les normes de déontologie professionnelle et de l'authenticité académique requise dans l'élaboration du projet de recherche suscité.

À Ain Temouchent, le : *22/10/2022*

Signature

EL-ALAMI



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 -
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



**Formulaire de déclaration sur l'honneur
Relatif à l'engagement pour respecter les règles d'authenticité
scientifique dans l'élaboration d'un travail de recherche**

(Annexe de l'arrêté n°933 du 28 juillet 2016 fixant les règles relatives à la prévention et la lutte contre le plagiat)

Je soussigné,

Etudiant, M. ou M^{lle}. *BENEDDINE Lotfi*

Détenteur d'une carte d'étudiant N° : *18163706193* délivrée le : à

Inscrit à la faculté : **Sciences et de Technologie**

Département : *Sciences de la matière*

Et chargé de préparer un mémoire de fin d'études Master 2 en *chimie macromoléculaire*
intitulé : *Synthèse de propargolamine en présence de catalyseur / d'ita*

Déclare sur l'honneur, m'engager à respecter les règles scientifiques, méthodologiques, et les normes de déontologie professionnelle et de l'authenticité académique requise dans l'élaboration du projet de recherche suscité.

À Ain Temouchent, le : *22/06/2022*

Signature

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'enseignement Supérieur
et de La Recherche Scientifique



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة عين تموشنت - بلحاج بوشعيب

Université Ain Témouchent - Belhadj Bouchaib -

Faculté..... *Sciences technologiques*

Département..... *Sciences de la matière*

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم علوم المادة

شهادة الترخيص لإيداع مذكرة الماستر

انا الأستاذ(ة): *بن بيشي أمينة*
المشرف على اعداد مذكرة الماستر الموسومة بـ :

Synthèse de propargylamine à partir de catalyseur cu/clitor

من انجاز الطالبين:

(1) *العلي محمد عني الدين*

(2) *بن ديه لطفي*

كلية: *العلوم والتكنولوجيا*

القسم: *علوم المادة*

التخصص: *كيمياء البرق والبيئية*

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم/المناقشة وإمكانهم ايداع
النسخ الورقية والالكترونية على مستوى المكتبة المركزية للجامعة

امضاء رئيس اللجنة

امضاء المشرف

عين تموشنت في:

تأشيرة رئيس القسم

