

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 Science de la Matière



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

**Préparation et caractérisation des catalyseurs métal-
phosphate. Application dans le couplage C-C.**

Présenté Par :

- 1) M^{elle}. HAMIANI Zahra
- 2) M^{elle}. BOUMEDOUL Samiha

Soutenu en 04/07/ 2021

Devant le jury composé de :

Dr. BOUSSALEM Smain	Professeur	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Président
Dr. AZZI Hadjar	MCA	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice
Dr. BERRICHI Amina	MCA	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Encadrante

Année Universitaire 2020/2021

Dédicace

Grâce à Dieu tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce mémoire, J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail :

A ma très chère mère

Pour ses sacrifices, sa tendresse et ses prières tout au long de mes études, elle a su me donner toutes les chances pour réussir.

A mon frère unique Saïd et mon adorable sœur Hassiba et ma jumelle Wissem qui m'ont soigneusement épaulé.

A ma tendre nièce Razan.

A ceux qui m'ont encouragé et soutenue moralement pendant les moments les plus difficiles et durant toute ma vie.

J'exprime ma profonde gratitude à mon binôme et meilleure amie Zahra.

A ma grande famille BERRACHED.

Inchallah ce travail soit l'accomplissement de nos vœux !

Samiha

Dédicace

Grâce à Dieu tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce mémoire, J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail :

A mes très chers parents

Pour tous leurs sacrifices, leurs tendresses et leurs prières tout au long de mes études, ils ont su me donner toutes les chances pour réussir.

A mon adorable frère unique Oussama et mes précieuses sœurs Nabila, Amina et Maria qui m'ont soigneusement épaulé.

A mes tendres neveux fares, Khadidja, Adem.

A ceux qui m'ont encouragé et soutenu moralement pendant les moments les plus difficiles et durant toute ma vie

J'exprime ma profonde gratitude à mon binôme et meilleure amie Samiha.

*A ma grande famille **HAMIANI***

Inchallah ce travail soit l'accomplissement de nos vœux !

Zahra

Remerciements

Nous remercions **ALLAHE** le tout puissant pour le courage et la force qu'il nous a donné pour mener ce travail jusqu'à la fin.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements pour notre encadreur Mme. **BERRICHI Amina**, Maitre de conférences « A » à l'université Belhadj BOUCHAIB d'Ain Témouchent, d'avoir accepté de nous encadrer, ainsi que pour ses remarques pertinentes, son encouragement et la confiance qu'elle nous a accordée tout au long de la réalisation de ce travail.

Nous remercions Mr. **BOUSSALEM Smain**, Professeur à l'université Belhadj BOUCHAIB d'Ain Témouchent, pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce travail, et ses conseils judicieux.

Nous exprimons nos remerciements les plus sincères à Mme. **AZZI Hadjer**, Maitre de conférences « A » à l'université Belhadj BOUCHAIB d'Ain Témouchent, de lire et examiner ce mémoire.

Nous remercions aussi le directeur de laboratoire LCSCO, Monsieur **CHOUKCHOUK Braham Nourdine**, professeur à l'université de TLEMCEM pour sa contribution.

Nous remercions les ingénieures Mme **AMRAOUI Bahria** et Mme de **BEKADDA Ouahiba** de laboratoire à l'université d'Ain Temouchent.

Nous remercions aussi Mme **MOKRI Fatima** et Mr **Negadi Sofiane**, les ingénieures de laboratoire LCSCO, pour sa gentillesse.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références.....	2
<u>Chapitre I : Etude bibliographique</u>	
I. Introduction.....	3
II. Couplage A3.....	3
II.1. Les propargylamines.....	3
II.1.1. Définition.....	3
II.1.2. Les méthodes de synthèses des propargylamines.....	4
II.1.3. Les catalyseurs utilisés dans la synthèse de propargylamines.....	5
II.1.3.1. Catalyse homogène.....	6
II.1.3.2. Catalyse hétérogène.....	6
III. Couplage à trois composants pour la synthèse des hétérocycles.....	7
III.1. Imidazolidines.....	7
III.2. pyrazoles.....	8
III.3. Oxazolidinones.....	8
IV. Les différents méthylènes actifs et leurs réactivités.....	9
IV.1. Les différents méthylènes actifs.....	9
IV.2. Utilisation de méthylène actif dans la synthèse organique.....	10
IV.3. Leurs utilisations dans les réactions multicomposants.....	10
V. Synthèse des pyrroles.....	13
V.1. Synthèse des pyrroles en présence d'un catalyseur.....	13
V.2. Synthèse des pyrroles en absence d'un catalyseur.....	14
VI. Les catalyseurs à base de cuivre.....	15
VI.1. Généralités.....	15
VI.2. Les catalyseurs cuivre phosphate.....	16
VI.3. Méthode de préparation des catalyseurs cuivre-phosphate.....	17
VI.4. Les catalyseurs cuivre phosphate utilisés dans les réactions organiques.....	18
VII. Conclusion.....	19
Références.....	20

Chapitre II. Résultats et discussions

I. Introduction.....	23
II. Caractérisation de catalyseur.....	23
II.1. Caractérisation de CuPO_4 par diffraction des rayons X (DRX)	23
II.2. Caractérisation de CuPO_4 par spectroscopie infrarouge.....	24
II.3. Caractérisation de CuPO_4 par Raman.....	25
III. Synthèse de propargylamine.....	26
III.1. Application de catalyseur CuPO_4	26
III.2. Proposition de mécanisme réactionnel.....	28
IV. Synthèse de pyrrole.....	30
IV.1. Application de catalyseur CuPO_4	30
IV.2. Proposition de mécanisme réactionnel.....	31
V. Caractérisation de propargylamine et pyrrole.....	33
VI. Conclusion.....	35
Références.....	36

Chapitre III: Partie expérimentale

I. Introduction.....	37
II. Les produits, matériels et appareillages utilisés.....	37
II.1. Matériels et appareillages.....	37
II.2. Les propriétés des produits.....	38
III. Préparation du catalyseur CuPO_4	39
IV. Les Méthodes de caractérisations de catalyseur.....	39
IV.1. La diffraction des rayons X (DRX)	40
IV.1.1. Appareillage.....	40
IV.1.2. Principe.....	40
IV.2. Spectroscopie Raman.....	41
IV.2.1. Appareillage.....	42
IV.2.2. Principe.....	42
IV.3. Spectroscopie Infrarouge (IR)	43
IV.3.1. Appareillage.....	43
IV.3.2. Principe.....	44
V. La synthèse de propargylamine.....	44
VI. La synthèse de pyrrole.....	46
VII. Identification des produits.....	48
VII .1. La chromatographie sur une couche mince CCM.....	48
VII .1.1. Principe.....	48
VII .1.2. La chromatographie sur colonne.....	49
Références.....	51
Conclusion générale.....	52

Liste des figures

Figure 1.1 : Quelques structures de propargylamine utilisées dans le domaine de la pharmacie et l'industrie.....	4
Figure 1.2 : Quelques structures des méthylènes actifs.....	9
Figure 1.3 : L'oxydation de furfural catalysé par CaCu.....	16
Figure 1.4 : Image SEM de CuP à différents températures.....	17
Figure 2.1 : Spectre DRX de CuPO ₄	24
Figure 2.2 : Spectre infrarouge de CuPO ₄	25
Figure 2.3 : Spectre Raman de CuPO ₄	26
Figure 2.4 : Image Raman de CuPO ₄ (100 µm)	26
Figure 2.5 : Spectre infrarouge de propargylamine.....	34
Figure 2.6 : Spectre infrarouge de pyrrole.....	34
Figure 3.1 : Diffractomètre des rayons X.....	40
Figure 3.2 : Spectrométrie Raman.....	42
Figure 3.3 : Spectroscopie IR-TF.....	43
Figure 3.4 : Plaque chromatographique.....	49
Figure 3.5 : Chromatographie sur colonne.....	50

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Catalyseurs homogènes utilisés en réaction de couplage A3.....	6
Tableau 1.2 : Catalyseurs hétérogènes utilisés en réactions de couplages A3.....	7
Tableau 2.1 : Les résultats des différents produits préparés.....	28
Tableau 2.2 : Synthèse de pyrrole.....	31
Tableau 2.3 : Les bandes IR caractéristiques de propargylamine.....	33
Tableau 2.4 : Les bandes IR caractéristiques de pyrrole.....	33
Tableau 3.1 : Matériels et appareillages utilisés.....	37
Tableau 3.2 : Les produits utilisés pour la préparation de propargylamine.....	38
Tableau 3.3 : Les solvants utilisés.....	38
Tableau 3.4 : Les produits utilisés dans la préparation de catalyseur.....	39

Liste des schémas

Schéma 1.1 : Structure générale de propargylamine.....	3
Schéma 1.2 : Amination électrophile de la propargyle.....	5
Schéma 1.3 : Addition d'un alcyne sur une imine.....	5
Schéma 1.4 : Couplage A3 entre une amine, un aldéhyde et un alcyne.....	5
Schéma 1.5 : Synthèse de l'imidazolidine.....	8
Schéma 1.6 : Synthèse de pyrazole trisubstitué.....	8
Schéma 1.7 : Synthèse de l'Oxazolidinone.....	9
Schéma 1.8 : Réaction des alcools propargyliques avec les composés 1,3 dicarbonylé.....	10
Schéma 1.9 : Synthèse de dérivés d'hexahydroquinoléine.....	10
Schéma 1.10 : Synthèse d'arylsulfanylpyridines en présence de KF/ABM.....	11
Schéma 1.11 : Synthèse des cyanopyridines catalysée par un catalyseur homogène.....	11
Schéma 1.12 : Synthèse de 3-oxocyclohexyl-1-diène.....	12
Schéma 1.13 : Synthèse de 2-amino-6-nitroindole.....	12
Schéma 1.14 : Dimérisation de malononitrile.....	12
Schéma 1.15 : Synthèse de pyrrole par couplage d'un isocyanide et un alcyne.....	13
Schéma 1.16 : Synthèse de pyrrole par le 2,3 diphényl-2-H-Azirine et l'acide-3-oxo-3-phénylpropanoïque.....	14
Schéma 1.17 : Synthèse de pyrrole en présence de $\text{Cu}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$	14
Schéma 1.18 : Réaction de Knorr.....	14
Schéma 1.19 : Réaction de 4-hexén-3-one et le TosMIC....	15
Schéma 1.20 : La synthèse de Paal-Knorr.....	15
Schéma 1.21 : Oxydation des benzyles aromatiques en cétones aromatiques.....	18
Schéma 2.1 : Synthèse de propargylamine.....	27
Schéma 2.2 : Mécanisme de couplage de malononitrile, diéthylamine et phénylacétylène....	29
Schéma 2.3 : Synthèse de pyrrole.....	30
Schéma 2.4 : Mécanisme de la synthèse de pyrrole.....	32
Schéma 3.1 : Synthèse de propargylamine.....	45
Schéma 3.2 : Synthèse de pyrrole.....	47

Abréviations

LCSCO	Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique
MCR	Réaction Multicomposante
A3	Alcyne, Aldéhyde et Amine
SBA	Santa Barbara Amorphous
silica-CHDA-CuI	Cuivre supporté par la silice et cyclohexane dicarboxylique
MOF	Metal-organic framework
CCM	Chromatographie sur couche mince
NPs	Nanoparticules
FITR	Infrarouge à transformée de Fourier
IR	Infrarouge
mmol	Millimole
mL	Millilitre
mg	milligramme
g	gramme
Rdt	Rendement.
h	heure
min	Minute
R _f	Rapport frontale
Ph	phenyl
Ar	Aryl
Alk	Alkyl
TosMIC	toluenesulfonylmethyl isocyanide
T°	Température
T _f	Température de fusion
T _{éb}	Température d'ébullition
d	Densité
ABM	Animal bone metal
TsOH	p-Toluenesulfonic acid
OTf	Acide trifluoro

n-BuLi	Butyllithium normal
Eq	Equivalent
NH ₄ OAc	Acétate d'ammonium
AcOEt	Acétate d'éthyle
DCM	Dicchlorométane
DMSO	Diméthylsulfoxyde
Me	Méthyle

Introduction générale

Dans la société actuelle, la catalyse représente un domaine de recherche très important. Elle occupe une place stratégique dans la recherche de procédés de synthèse plus écologiques et plus économique en atome et en énergie. Le terme catalyse est entré dans le langage courant et dans quelques applications qui font partie de la vie quotidienne, tel que les matériaux, les parfumes, les médicaments ou encore les produits phytosanitaires [1].

Au cours des derniers siècles, les chimistes ont commencé à utiliser plusieurs catalyseurs métalliques pour former des liaisons carbone-carbone et carbone-hétéroatome [2].

De nouvelles stratégies se sont développées pour accélérer les processus de synthèses des molécules et accéder à une grande diversité moléculaire. La réaction à trois composants « le couplage A3 » d'un Alcyne, une Amine et un Aldéhyde est l'un des meilleurs exemples de réactions multi-composants (MCR) qui répondent parfaitement aux critères, et constituent l'un des outils les plus puissants de la synthèse organique, car des structures complexes sont rapidement obtenues à partir de substrats très simples. Parmi ces réactions :

- Homo-couplage des alcynes
- Synthèse des dérivés aminés
- Synthèse des propargylamines

L'objet principal de ce travail concerne la synthèse d'une famille de produits à hautes valeurs ajoutées pour des applications thérapeutiques. Ces produits sont les propargylamines.

Les propargylamines sont des blocs de construction polyvalents pour la synthèse organique. Ils sont généralement utilisés en tant que précurseurs pour la synthèse de composés hétérocycliques tels que les pyrrolidines, les pyrroles et les oxazoles, et des intermédiaires clés pour la synthèse de produits naturels. En effet, certaines propargylamines ont été cliniquement utilisées et actuellement testées pour le traitement de la maladie d'Alzheimer[3].

Notre couplage A3 consiste à utiliser le réactif malononitrile qui fournit le groupe méthylène actif. Il présente un intérêt unique dans la synthèse organique en raison de la conversion de différents groupes fonctionnels tel que les aldéhydes, les amines...etc. Il est largement utilisé comme réactif ou intermédiaire où les deux groupes cyano peuvent participer à des réactions

Introduction générale

de condensation pour donner une variété de produits d'addition et de composés hétérocycliques [4].

Ce manuscrite s'articule autour de trois grand chapitres :

Le chapitre I concerne l'étude bibliographique sur les propargylamines, les méthodes de synthèse, et réactivité de malononitrile ainsi un aperçu sur les catalyseurs CuPO_4 .

Le second chapitre est consacré aux résultats et discussions.

Le chapitre III présente une partie expérimentale qui montre les différentes méthodes de préparations et de caractérisations.

A la fin, on termine ce manuscrit par une conclusion générale.

Références :

- [1] A. Robertson, Platinum Metals Review, 19 (1975) 64.
- [2] R. Yassine, université hassan II mohammedia-casablanca (2013) 2.
- [3] O.M. Bautista-Aguilera, G. Esteban, I. Bolea, K. Nikolic, D. Agbaba, I. Moraleda, I. Iriepa, A. Samadi, E. Soriano and M. Unzeta, European journal of medicinal chemistry, 75 (2014) 82.
- [4] R. Dhivare and S. Rajput, International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, 57 (2015) 126.

*Chapitre 1 : Etude
bibliographique*

I. Introduction :

Le rôle des composés hétérocycliques est devenu de plus en plus important ces dernières années particulièrement dans la conception de nouvelles classes de composés [1].

Ce chapitre présente une recherche bibliographique sur la synthèse des propargylamines et ces dérivés qui constituent une structure importante pour la synthèse de nombreux composés biologiques et pharmaceutiques. La diversité moléculaire dans les réactions à trois composants aboutit à plusieurs méthodes pour le processus de découverte de médicaments vers la synthèse de composés hétérocycliques structurellement adaptés. Ces processus de transformation en un seul pot impliquent l'ajout simultané de réactifs, et de catalyseurs [2].

II. Couplage A3 :

II.1. Les propargylamines :

II.1.1. Définition :

On désigne propargylamine tout composé organique contenant une fonction amine en β d'un alcyne.

Ils sont classiquement synthétisés par une attaque nucléophile d'acétylures de lithium ou des réactifs de Grignard sur les imines ou dérivés. Cependant, ces procédés nécessitent l'utilisation de quantités stœchiométriques de réactif organométallique et des conditions de réaction strictement contrôlées [3].

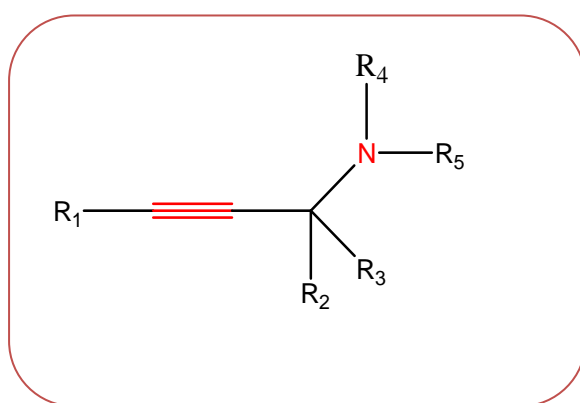


Schéma 1.1 : Structure générale de propargylamine

Les propargylamines sont des intermédiaires largement utilisées pour la préparation de produits biologiquement actifs et des produits à usage thérapeutique [4] tels que des β -lactames, des peptides, des analogues des produits naturels [5], et des intermédiaires utilisés contre la maladie de parkinson [6].

La figure 1.1 montre quelques propargylamines utilisées pour la fabrication des médicaments et les productions industrielles.

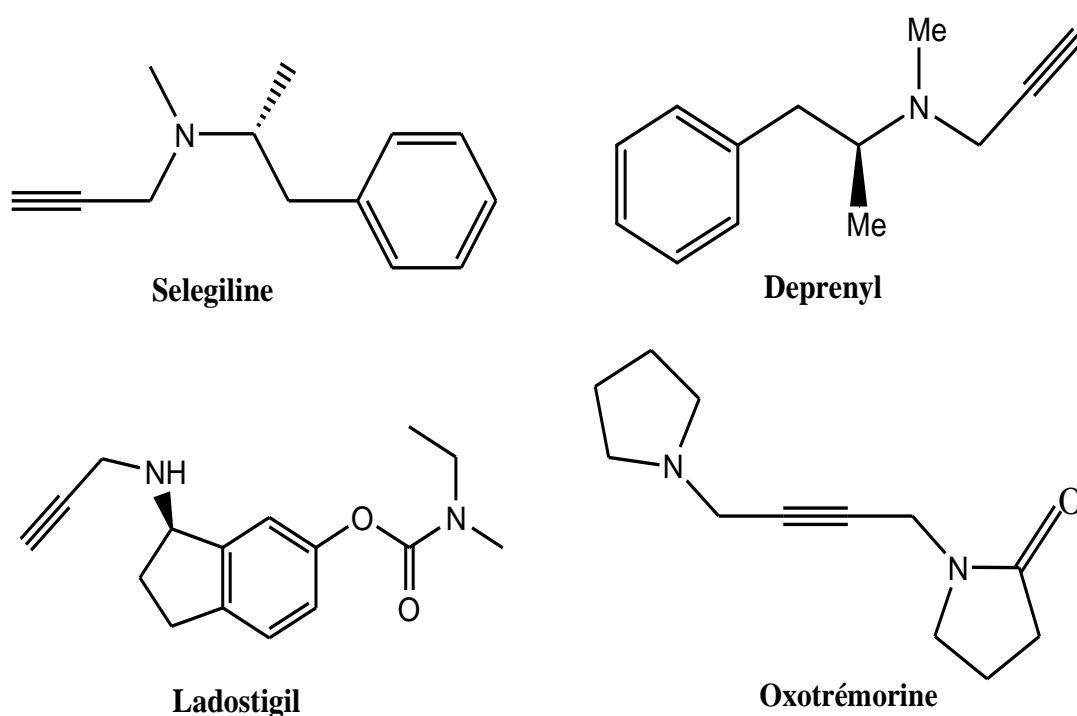


Figure 1.1 : Quelques structures de propargylamine utilisées dans le domaine de la pharmacie et l'industrie

II.1.2. Les méthodes de synthèses des propargylamines :

Les réactions classiques de synthèse de telles structures sont basées sur l'amination de la propargyle électrophile (halogénure, phosphates) [7] (Schéma 1.2).

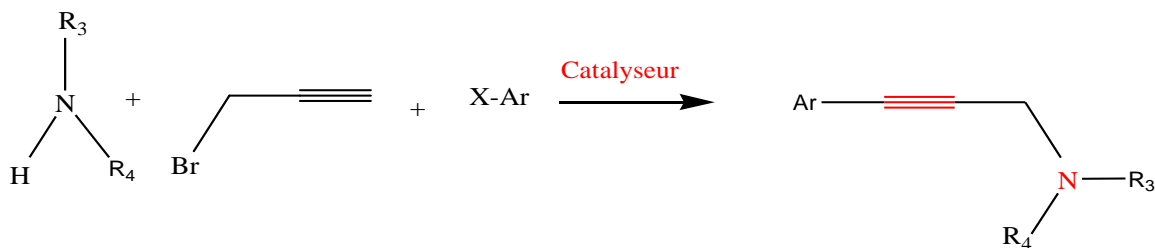


Schéma 1.2 : Amination électrophile de la propargyle

Une deuxième méthode de synthèse consiste à faire une addition directe d'un alcyne terminal sur une imine catalysée par un métal [8] (Schéma 1.3).

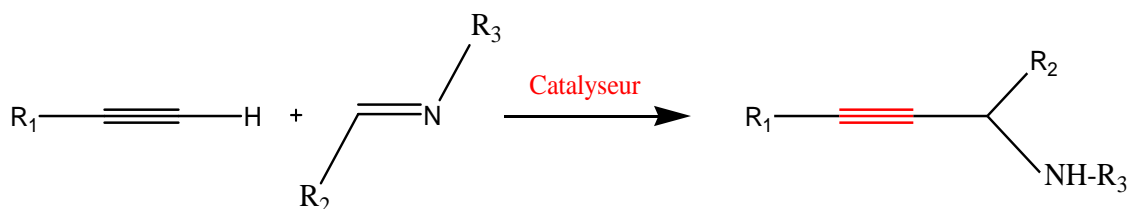


Schéma 1.3 : Addition d'un alcyne sur une imine

Enfin une autre méthode de synthèse a été décrite [9, 10], elle permet la condensation de trois composants en « one pot ». C'est la réaction de couplage A3 d'un alcyne, d'une amine, et d'une source d'un méthylène actif. Ce méthylène actif provient d'un aldéhyde.

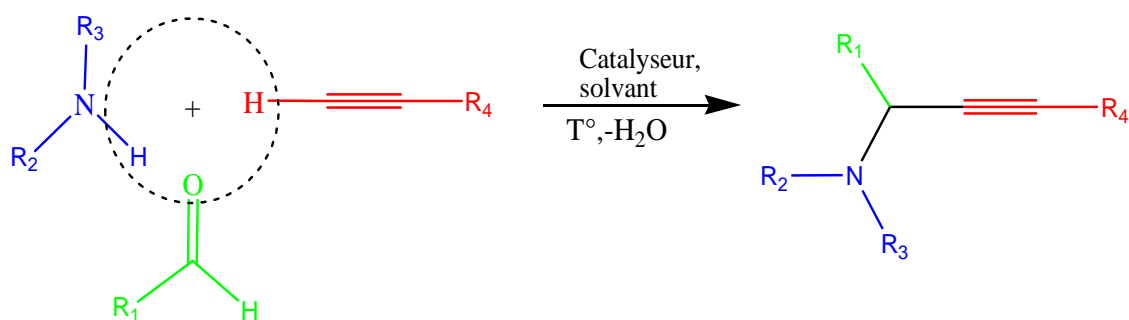


Schéma 1.4 : Couplage A3 entre une amine, un aldéhyde et un alcyne

II.1.3. Les catalyseurs utilisés dans la synthèse de propargylamines:

Plusieurs catalyseurs ont été utilisés pour la synthèse de propargylamines par couplage A3 dans des conditions homogènes et hétérogènes.

II.1.3.1. Catalyse homogène :

Dans la catalyse homogène, le catalyseur est liquide ou en solution comme les réactifs et les produits. Actuellement, cette catalyse n'est utilisée que lorsqu'une grande sélectivité est nécessaire.

Le tableau 1.1 résume les catalyseurs homogènes les plus utilisés en réactions de couplage A3

Tableau 1.1 : Catalyseurs homogènes utilisés en réaction de couplage A3

Catalyseur	Conditions	R ^{dt} (%)	Références
CuCl	MW, sans solvant	56	[11]
CuBr	70°C, toluène, 5h, N ₂	41-91	[12]
NiCl ₂	sous toluène, Argon, 110°C	78-95	[13]
AgI	dans H ₂ O, 100°C, N ₂	47-99	[14]
Zn poudre	CH ₃ CN reflux	95	[15]
MnCl ₂	Sans solvant, 90°C	98	[16]

II.1.3.2. Catalyse hétérogène :

Dans la catalyse hétérogène, le catalyseur est solide alors que les réactifs et les produits sont liquides ou gazeux. Ce type de réaction est essentiellement régi par la surface spécifique du catalyseur. Ainsi le but recherché est d'avoir des matériaux poreux avec une surface de pores la plus grande possible ou des métaux finement divisés.

Actuellement, la catalyse hétérogène représente environ 95% des procédés industriels, notamment pour la facilité de séparation des produits et du catalyseur.

Le couplage A3 a été réalisé avec des catalyseurs hétérogènes. Le tableau 1.2 résume quelques catalyseurs ainsi que les conditions dans lesquelles les réactions ont été faites.

Tableau 1.2 : Catalyseurs hétérogènes utilisés en réactions de couplages A3

catalyseur	Conditions	R ^{dt} (%)	Références
Cu/SBA-15	sous toluène et reflux à 70°C	95	[17]
CuNPs/MagSilica	10 mg, 100 °C, 1 h.	76	[18]
Cu/MCM-41	40 mg, 90 °C, 6h	85	[10]
Cu ₂ O/NBs CuFe ₂ O ₄	0.01g, 90°C, 60 min	75	[19]
Cu(II)/Polystyrène	30 mg, toluène, 110 °C, 6h	66	[20]
Cu-Ni	20w %, 90°C	83	[21]
Cu(I)MOF	0.0125mmol, 80°C	90	[22]

III. Couplage à trois composants pour la synthèse des hétérocycles:

Le couplage à trois composants (A3) d'un aldéhyde, d'un alcyne et d'une amine catalysé par un métal de transition est devenu un outil puissant dans la synthèse. Les diverses méthodologies sont basées sur le couplage A3 qui ont été développées pour la synthèse des hétérocycles **N**, **O**, **S**, en mettant l'accent sur l'influence des conditions de réaction et de l'utilisation des réactifs supplémentaires [23].

III.1. Imidazolidines :

Li et coll. [22] ont réalisé en un seul pot la synthèse de l'imidazolidine fonctionnalisée par la réaction de couplage à trois composants catalysés par le cuivre (I), des alcynes terminaux avec deux équivalents d'imines générés in situ à partir d'amines primaires et de formaldéhyde.

(Schéma 1.5). La réaction est proposée pour impliquer la cycloaddition de l'imine aux propargylamines activés par le Cu(I) cationique.

La stratégie proposée offre une voie simple et économique pour construire des imidazolidines à des rendements de 98 %.

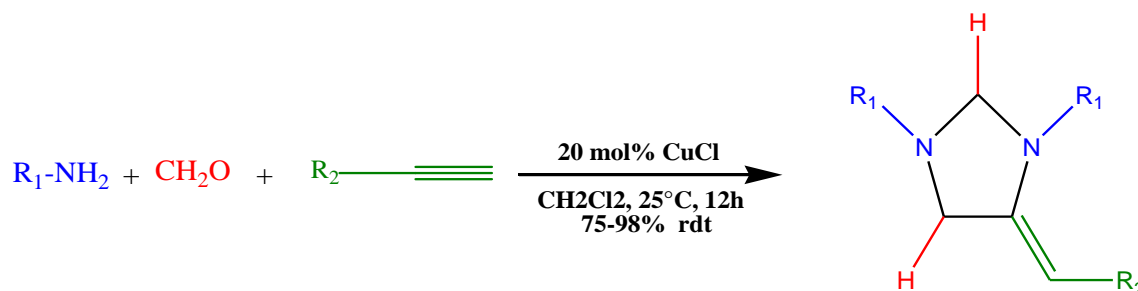


Schéma 1.5 : Synthèse de l'imidazolidine

III.2. Pyrazoles :

L'utilisation d'hydrazines organiques comme composant aminé dans les réactions de couplage A3 s'est révélée efficace pour la synthèse de pyrazole (Schéma 1.6).

Pan et ses coll. [24] Ont démontré que le couplage d'hydrazides aromatiques, des aldéhydes et des alcynes aromatiques en présence de TsOH donne des pyrazoles trisubstitués avec des bons rendements qui varient entre (45-88%).

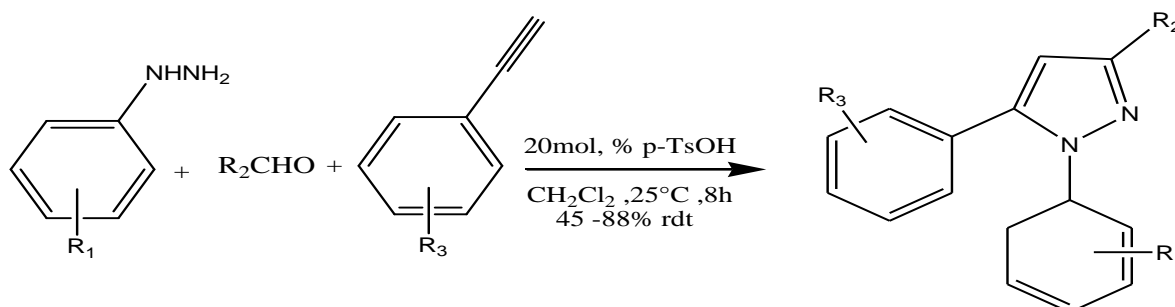


Schéma 1.6 : Synthèse de pyrazole trisubstitué

III.3. Oxazolidinones :

En 2008, Li et coll. [25] Ont rapporté la synthèse de N-aryl-2-Oxazolidinones par la séquence de couplage A3/carboxylation en tandem à quatre composants utilisant le CO₂ (schéma 1.7). La réaction des amines primaires aliphatiques, des aldéhydes et des alcynes aromatiques s'est déroulée en présence de CuBr dans l'éthanol à 75°C sous CO₂ à la pression ambiante [23].

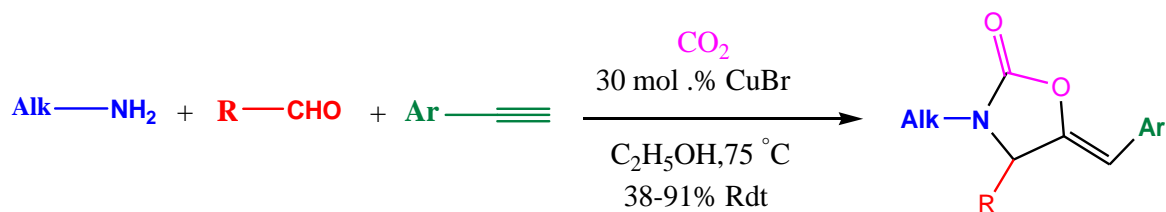


Schéma 1.7 : Synthèse de l'Oxazolidinones

IV. Les différents méthylènes actifs et leurs réactivités :

IV.1. Les méthylènes actifs :

Les composés méthyléniques actifs constituent une classe majeure de partenaires de réaction pour la formation de la liaison C-C avec des fragments sp^2 C- X (X=halogénure). Les réactions de couplage C-C à base de méthylène actif, l'une des versions les plus classiques de la réaction de couplage de type Ullmann. La renaissance de la catalyse par le cuivre à la fin de ces derniers siècles a conduit à des développements spectaculaires des réactions de couplage C-C. En raison de son faible coût, l'abondance, l'excellente activité catalytique ainsi que l'économie d'atomes [26].

La figure 1.2 représente les différentes structures des méthylènes actifs.

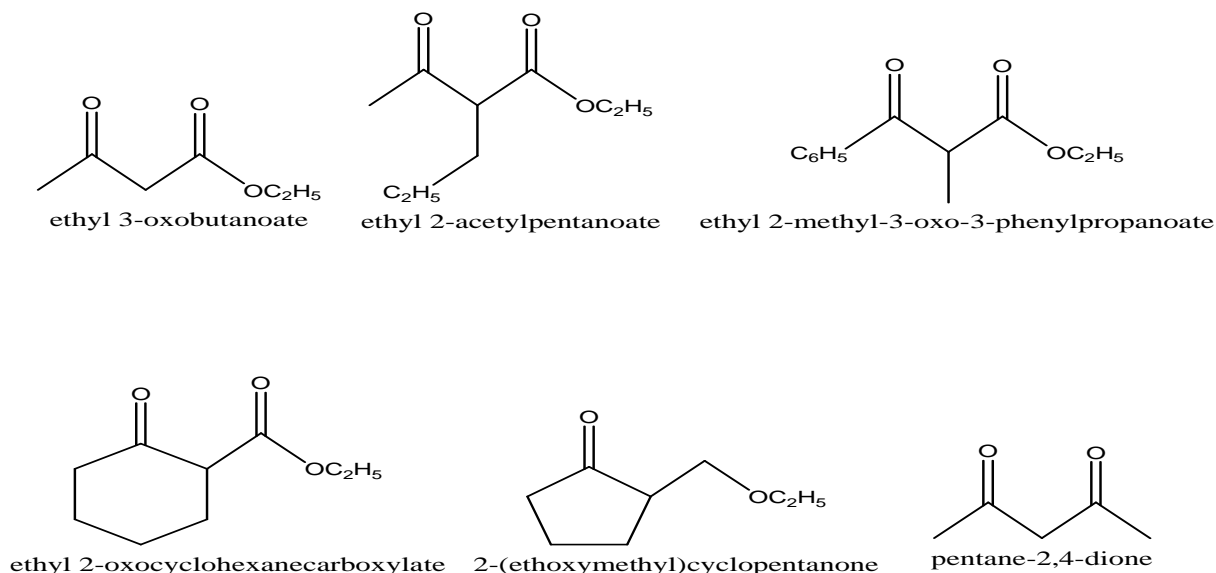


Figure 1.2 : Quelques structures des méthylènes actifs

IV.2. Utilisation de méthylène actif dans la synthèse organique :

D'autre part, l'alkylation des composés 1,3-dicarbonyles est très importante et constitue une réaction fondamentale dans la synthèse organique. Récemment, un certain nombre de méthodes ont été mises au point pour la synthèse de composés méthyléniques actifs substitués par substitution directe de l'alcool en présence d'une quantité catalytique de métal de transition et d'acides de Lewis et de Bronsted (schéma 1.8). Toutefois, cette stratégie a été appliquée principalement à la synthèse de composés 1,3-dicarbonyles substitués par des groupes allyliques et benzyliques, et la synthèse de composés 1,3-dicarbonyles substitués par des groupes propargyliques a été peu explorée [27].

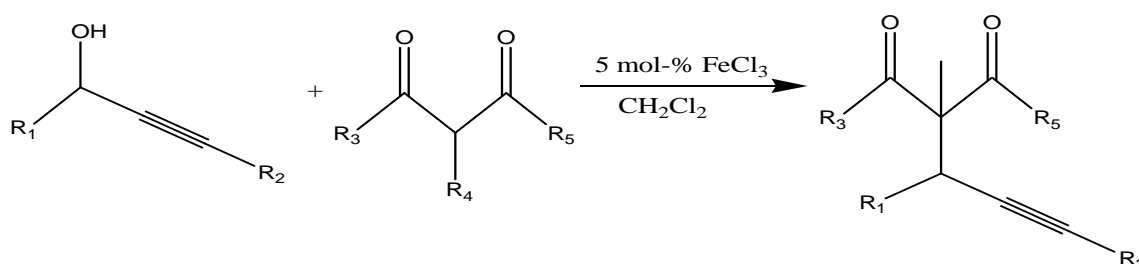


Schéma 1.8 : Réaction des alcools propargyliques avec les composés 1,3 dicarbonylé

IV.3. Leurs utilisations dans les réactions multicomposants :

Une synthèse efficace de polyhydroquinolines est obtenue par une réaction à quatre composants d'aldéhydes, dimédone, et de composés de méthylène actif et d'acétate d'ammonium en un seul pot sans solvant à une température ambiante [28] (schéma 1.9).

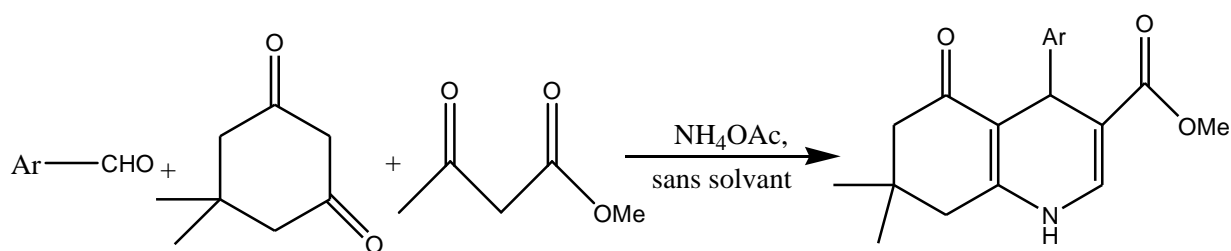


Schéma 1.9 : Synthèse de dérivés d'hexahydroquinoléine

- **Synthèse de 2-amino-3,5-dicarbonitrile-6-arylsulfanylpyridines :**

La synthèse multicomposant des 2-amino-3,5-dicarbonitrile-6-arylsulfanylpyridines via la condensation d'aldéhydes, de malononitrile et de thiols dans l'eau tant sous irradiation micro-ondes utilisant le couple KF/ABM comme catalyseur hétérogène [29].

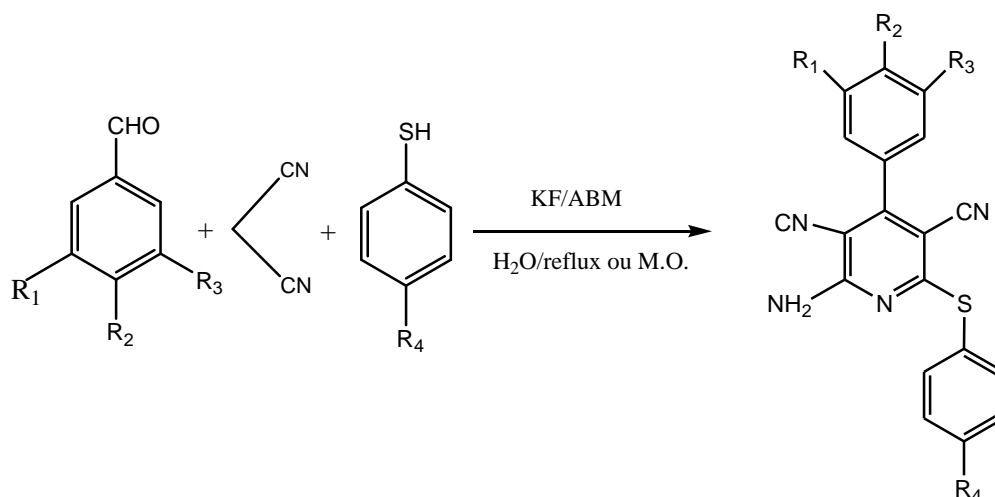


Schéma 1.10 : Synthèse d'arylsulfanylpyridines en présence de KF/ABM

- **Synthèse des cyanopyridines :**

Les cyanopyridines constituent une classe très intéressante de composés en raison de leurs nombreuses activités biologiques et pharmacologiques [30].

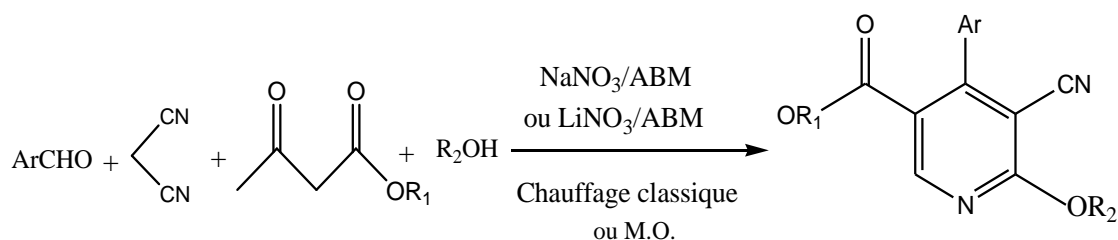


Schéma 1.11 : Synthèse des cyanopyridines catalysée par un catalyseur homogène

Suite à ces travaux, les diverses cyanopyridines substituées par condensation de quatre réactifs, un β -cétoesters, un arylaldéhyde, un malononitrile et un alcool en présence d'ABM dopé (NaNO_3/ABM et LiNO_3/ABM) comme catalyseur naturel et réutilisable sous irradiation micro-ondes et sans solvant voire sous chauffage classique [29].

- **Leurs réactivités avec les amines :**

Le dérivé (3-oxocyclohexyl-1-diène) malononitrile réagit avec le p-anisidène dans le benzène bouillant en présence de TsOH pour donner le 3-(4-méthoxyphénylamino)-2-cyclohexénylidène malononitrile [31].

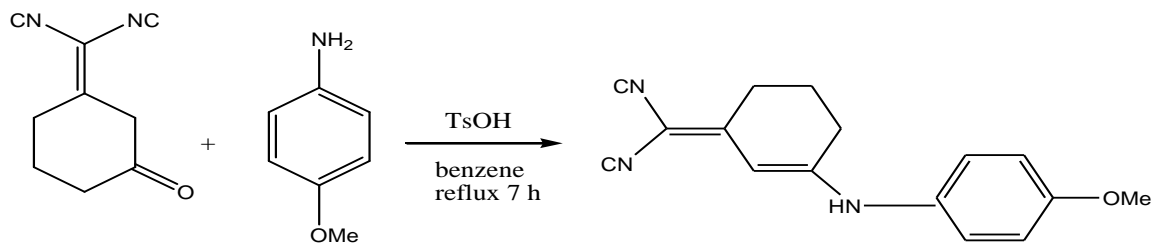


Schéma 1.12 : Synthèse de 3-oxocyclohexyl-1-diène

Le 2-amino-6-nitroindole a été obtenu par réaction du carbanion à partir du malononitrile par action d'une base avec la 2-chloro-5-nitroaniline [32].

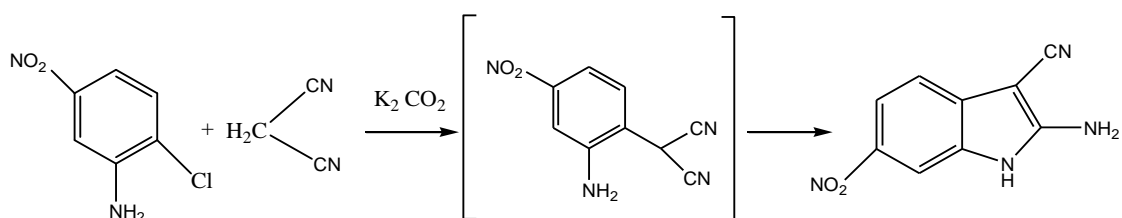


Schéma 1.13 : Synthèse de 2-amino-6-nitroindole

Il a été rapporté dans la littérature [33] que le malononitrile a réagi avec l'hydrate d'hydrazine pour donner le 3,5-diaminopyrazole. Par la suite, Sato [34] et Tayloret coll.[35] ont établi que le produit était en réalité formé par la dimérisation initiale du malononitrile [36].

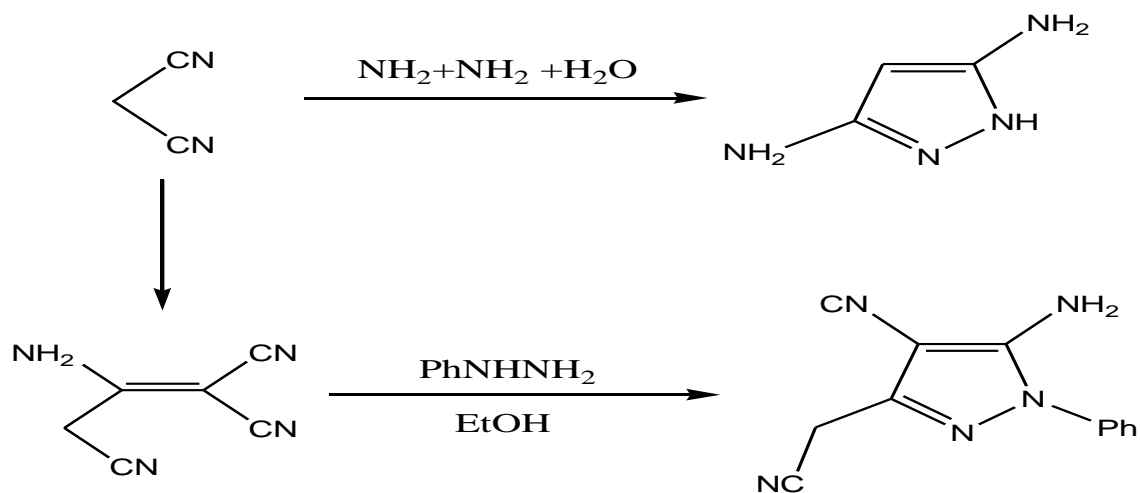


Schéma 1.14 : Dimérisation de malononitrile

V. Synthèse des pyrroles :

Les pyrroles sont des hétérocycles azotés importants les plus réputés en raison de leurs apparitions dans un grand nombre de molécules biologiquement pertinentes comme les antibactériens, anti inflammatoire et antitumereux.

En raison de la présence de leurs propriétés remarquables, une attention particulière a été accordée la mise au point de méthode douces et efficaces pour la synthèse de pyrrole.

V.1. Synthèse des pyrroles en présence d'un catalyseur :

La réaction en ce qui concerne les composants terminaux alcyne et isocyanide a été étudiée (Schéma 1.15). L'isocynoacétate d'éthyle a effectivement réagi avec les arylalcynes pendant 40-120 min pour donner des pyrroles 2,3-disubstitués correspondants avec des bons rendements. Ces rendements élevés démontrent la supériorité de l'activité du systèmes catalytique AgCO_3 [37].

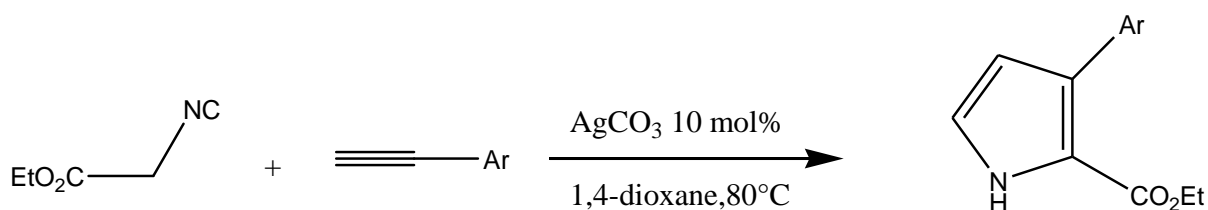


Schéma 1.15 : Synthèse de pyrrole par couplage d'un isocyanide et un alcyne

En 2017, la réaction de 2,3 diphényl-2-H-Azirine et de l'acide-3-oxo-3-phénylpropanoïque a été employée comme réaction modèle pour optimiser les conditions. Une série de sels métalliques : $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Al}(\text{OTf})_3$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, ZnCl_2 , $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ ont été testés et il a été trouvé que le catalyseur $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ donne les meilleurs rendements. Lorsque le THF a été utilisé, le pyrrole trisubstitué a été obtenu avec un rendement élevé égale à 90% (Schéma 1.16) [38].

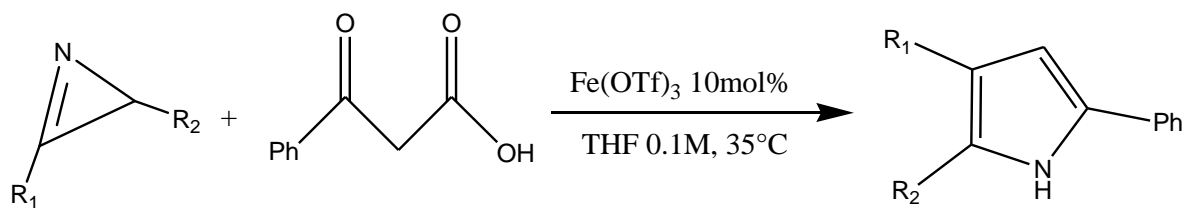


Schéma 1.16 : Synthèse de pyrrole par le 2,3 diphényl-2-H-Azirine et l'acide-3-oxo-3-phénylpropanoïque

Tiwari et coll. [39] ont utilisé le catalyseur $\text{Cu}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ dans la synthèse de pyrrole 2, 4-disubstitué. Ce catalyseur présente une bonne activité.

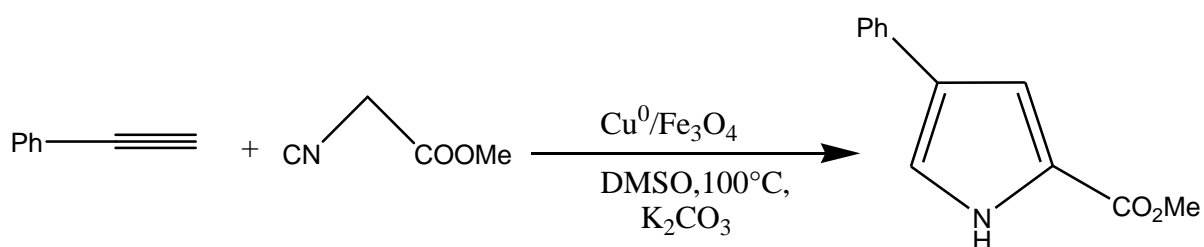


Schéma 1.17 : Synthèse de pyrrole en présence de $\text{Cu}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$

V.2. Synthèse des pyrroles en absence d'un catalyseur :

Parmi les méthodes les plus connues pour la synthèse des pyrroles, nous devons citer la méthode de Knorr [40]. Cette méthode correspond à la condensation d'une α -aminocétone avec un composé carbonylé possédant un groupe méthylène actif (Schéma 1.18).

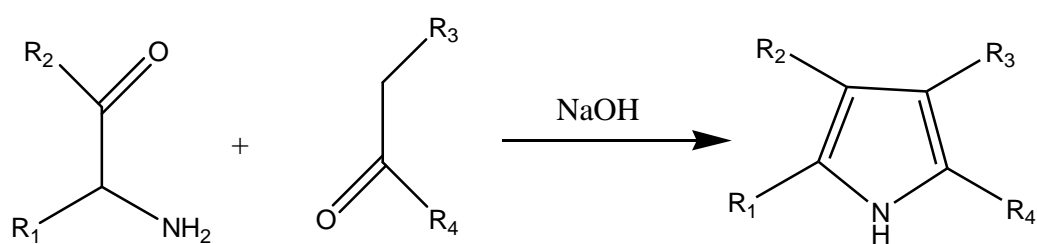


Schéma 1.18 : Réaction de Knorr

Une optimisation de la méthode décrite par Guillemin [41], impliquant la cyclisation pyrrolique entre la 4-hexèn-3-one et le TosMIC, et employant le $n\text{-BuLi}$ comme agent de déprotonation (Schéma 1.19).

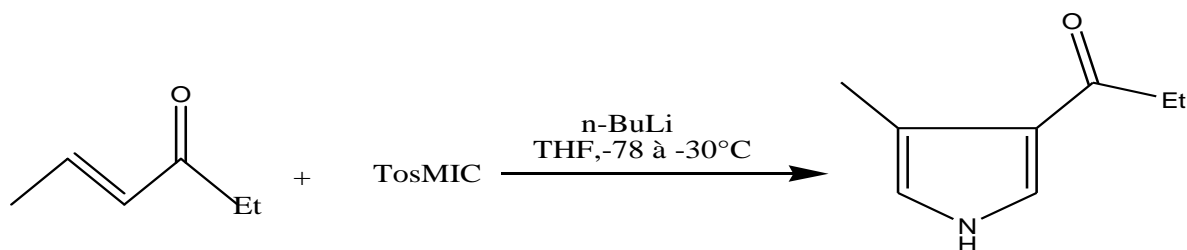


Schéma 1.19 : Réaction de 4-hexèn-3-one et le TosMIC

La synthèse de Paal-Knorr qui met en jeu une dicétone 1,4 et une amine pour former un pyrrole 2,5-disubstitué (Schéma 1.20) est une méthode efficace et facile utilisant un sel d'alumine [42].

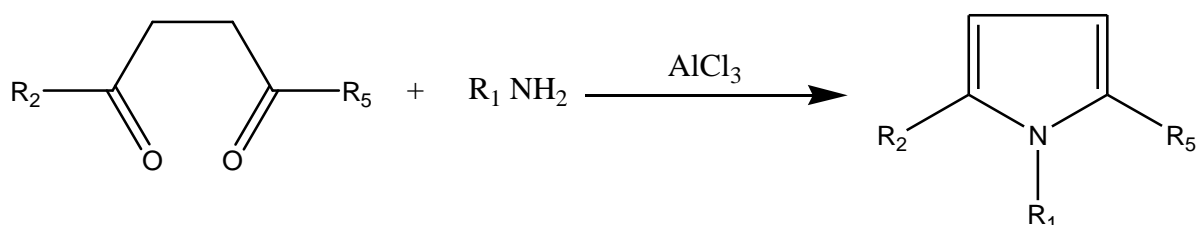


Schéma 1.20 : La synthèse de Paal-Knorr

VI. Les catalyseurs à base de cuivre :

VI.1. Généralités :

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique $Z=29$, il appartient au groupe 11 et la période 4. Sa masse atomique est de 63,546 g/mol.

Le cuivre est un métal malléable et ductile, présente sur ses surfaces fraîches une teinte rosée à pêche, excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité, très peu altéré dans ses propriétés fonctionnelles par l'exposition à l'air sec. Il existe dans la croûte terrestre avec une concentration d'environ 50 mg/Kg.

Les réactions facilitées par le cuivre ont une longue histoire en chimie organométallique, et de nouvelles réactions continuent d'être découvertes et développées [14, 43]. Les sels de cuivre peuvent agir comme agents de couplage croisé catalytique, acides de Lewis et agents oxydants. Le coût relativement faible du cuivre et la possibilité de l'utiliser en quantités catalytiques dans de nombreuses transformations chimiques, en font un réactif attractif. Le cuivre a une affinité élevée pour les liaisons π , en particulier pour les alcynes, et favorise une variété de réactions telles que des réactions d'addition d'hétéroatomes à des triples liaisons, [3 + 2] - cycloaddition et l'ajout d'acétylures de cuivre à des carbons électrophiles [44].

VI.2. Les catalyseurs cuivre phosphate :

La chimie des phosphates métalliques a attiré l'attention de plusieurs chercheurs à travers le monde entier ces dernières années à leur intense application comme catalyseurs hétérogènes [45, 46], sorbants et échangeurs d'ions [47].

Les phosphates des métaux de transition ont reçu un grand intérêt ces dernières années [48]. Nombreux catalyseurs à base de phosphates métalliques ont été étudiés dans différents réactions [43]. Ces dernières années, le phosphore de cuivre CuPO_4 a un énorme intérêt dans la catalyse comme matériau support, un aspect particulièrement intéressant en raison de ses caractéristiques [49].

En 2017, Soták et coll. [50] ont préparé le CuP et CuMP par précipitation, ils ont montrés que ces catalyseurs présente plusieurs phases telle que le $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MCu}_2\text{P}_2\text{O}_7$. La surface de ces matériaux est égale à $10 \text{ m}^2/\text{g}$. ce matériaux est utilisé dans l'oxydation de Furfural.

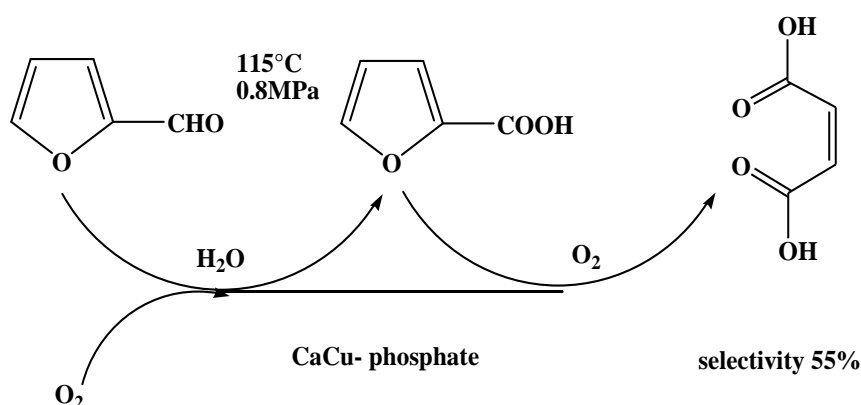


Figure 1.3 : L'oxydation de furfural catalysé par CaCuP

Luo et coll. [51] ont préparé les nanofleurs de CuP par un mélange de $\text{CuSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ils ont montrés que la morphologie et la structure de ces fleurs change avec :

- le PH de la solution pendant la préparation
- de temps de la réaction
- la concentration de la solution de cuivre utilisé
- la température de préparation

La figure 1.4 montre le changement de structure de CuP à différentes températures.

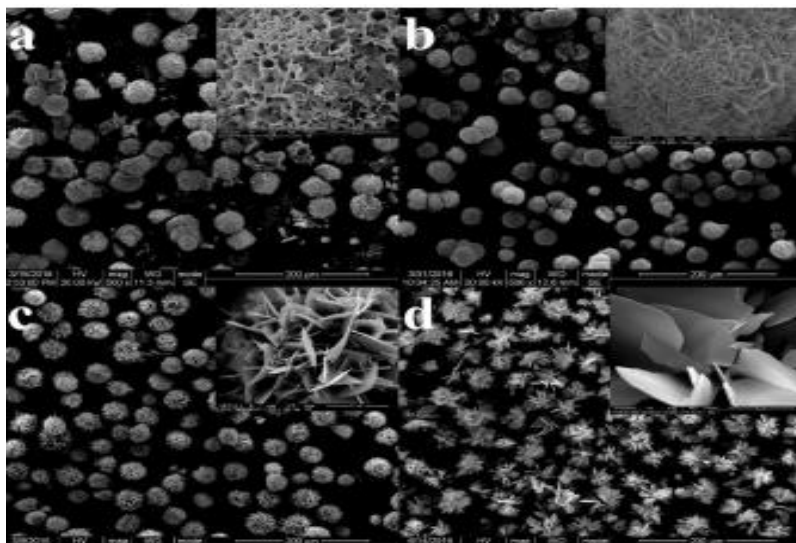


Figure 1.4 : Image SEM de CuP à différentes températures ; (a) 4°C, (b) 10°C, (c) 25°C and (d) 30°C

VI.3. Méthode de préparation des catalyseurs cuivre-phosphate :

➤ Synthèse hydrothermal :

Ils peuvent être définies comme des réactions ou des transformations de composés chimiques dans un système clos, en présence d'un solvant au-delà de sa température d'ébullition [52] d'une manière générale, elle est une technologie pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, composition ...). La synthèse hydrothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produit purs et bien cristallisés.

Le composé $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ a été synthétisée en deux étapes par une voie hydrothermale, les réactifs ont été mélangés dans un autoclave de Téflon et séché avant d'être chauffe hydrothermiquement dans un four à 383 K pendant diverses périodes, puis refroidi et centrifugé pour obtention du produit solide, qui a ensuite lavé à l'eau et à l'éthanol anhydre à plusieurs reprises et séché sous vide à 313 K pendant 24 h [53].

➤ Synthèse par mélange :

Synthèse des cristaux bleu clair de $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ ont été cultivés par un procédé en deux étapes :

Etape 01 :

Le précurseur Ba_2PO_7 a été préparé dans un creuset en alumine par calcination d'un mélange stœchiométrique de $(NH_4)_2HPO_4$, et de $BaCO_3$ dans l'air à $575^\circ C$.

Ensuite une quantité stœchiométrique de CuO et de Cu_2O a été ajoutée au précurseur du phosphate de baryum pour préparer un mélange réactionnel de composition nominale Ba_2Cu_4P [54].

Le mélange a été placé dans une ampoule de silice sous vide, recouverte de carbone, et chauffée à $500^\circ C$ pendant 8 jours, puis refroidie au four à température ambiante. Des morceaux de cristaux ont été isolés manuellement et lavés à l'eau distillé. Le produit de réaction ne présente aucune matière cristalline, à l'exception de la phase bleue de $Ba_2Cu(PO_4)_2$.

Etape 02 :

Le $Ba_2Cu(PO_4)_2$ a été préparée en utilisant le même précurseur ci-dessus, le $Ba_2P_2O_7$ a été combiné avec une quantité stœchiométrique de CuO et chauffé à l'air pendant 24 h à $750^\circ C$ [55].

VI.4. Les catalyseurs cuivre-phosphate utilisés dans les réactions organiques :

Wu et coll. [55] ont préparé le $Cu_3(PO_4)_2$ avec un pourcentage de 51,46% et 15,27% de cuivre et phosphate respectivement. Ce catalyseur a une bonne activité dans la réaction d'oxydation de diphenylmethane à diphenylmethanone en présence de *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) qui est un promoteur radicalaire.

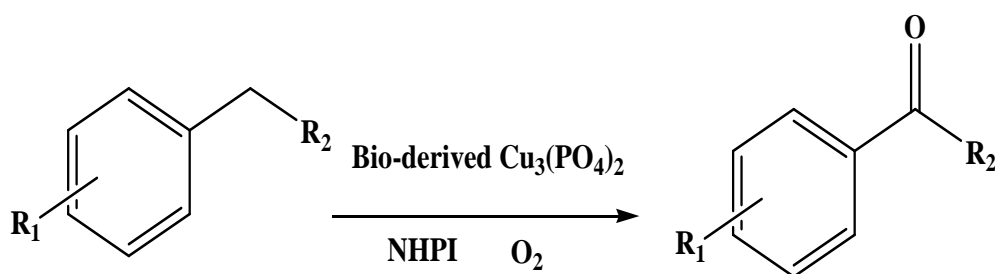


Schéma 1.21 : Oxydation des benzyles aromatiques en cétones aromatique

VII. Conclusion :

Cette partie bibliographique a montré les différentes méthodes de synthèse des propargylamines, des pyrroles et des catalyseurs CuPO_4 . On a conclu que :

- les propargylamines sont synthétisées par des réactions de couplage à trois composants, en « one pot » a été décrite. Cette méthode présente trois variantes qui sont les couplages A3 (Amine, Alcyne, Aldéhyde).
- Les catalyseurs à base de cuivre en homogène et hétérogène ont été largement utilisés pour la synthèse des propargylamines.
- Le groupe méthylène actif des malononitriles est une partie attaquante très importante dans les conversions hétérocycliques et a également une grande puissance vis-à-vis de plusieurs systèmes microbiens et biologiques.
- Les pyrroles ont été préparés par plusieurs méthodes.
- Les catalyseurs hétérogènes ne sont jamais utilisés dans la synthèse des pyrroles
- Les méthodes de préparation des catalyseurs à base de cuivre phosphate sont:
 - * La méthode hydrothermale.
 - * La préparation par mélange.

Références :

- [1] T. Kametani and T. Honda, *Advances in heterocyclic chemistry*, 39 (1986) 181.
- [2] A. Bisai and V.K. Singh, *Organic Letters*, 8 (2006) 2405.
- [3] A.G. Márquez, T. Hidalgo, H. Lana, D. Cunha, M.J. Blanco-Prieto, C. Álvarez-Lorenzo, C. Boissière, C. Sánchez, C. Serre and P. Horcajada, *Journal of Materials Chemistry B*, 4 (2016) 7031.
- [4] I. Bolea, A. Gella and M. Unzeta, *Journal of neural transmission*, 120 (2013) 893.
- [5] J.S.a.H.N. I. Matsuda, *Tetrahedron Lett.*, 1991, 32, 7431-7434.
- [6] M. Löhle and H. Reichmann, *Journal of the neurological sciences*, 289 (2010) 104.
- [7] N. Olivi, P. Spruyt, J.-F. Peyrat, M. Alami and J.-D. Brion, *Tetrahedron letters*, 45 (2004) 2607.
- [8] L. Zani and C. Bolm, *Chemical communications*, (2006) 4263.
- [9] H.M. Abd El-Lateef, A.H. Touny and M.M. Saleh, *Materials Research Express*, 6 (2018) 035030.
- [10] M. Abdollahi-Alibeik and A. Moaddeli, *RSC advances*, 4 (2014) 39759.
- [11] Y. Zhang, H. Feng, X. Liu and L. Huang, *European Journal of Organic Chemistry*, 2018 (2018) 2039.
- [12] N. Gommermann and P. Knochel, *Chemical communications*, (2005) 4175.
- [13] S. Samai, G.C. Nandi and M. Singh, *Tetrahedron letters*, 51 (2010) 5555.
- [14] S.E. Allen, R.R. Walvoord, R. Padilla-Salinas and M.C. Kozlowski, *Chemical Reviews*, 113 (2013) 6234.
- [15] N.P. Eagalapati, A. Rajack and Y. Murthy, *Journal of molecular catalysis a: chemical*, 381 (2014) 126.
- [16] S.N. Afraj, C. Chen and G.-H. Lee, *RSC advances*, 4 (2014) 26301.
- [17] M. Srinivas, P. Srinivasu, S.K. Bhargava and M.L. Kantam, *Catalysis Today*, 208 (2013) 66.
- [18] F. Nador, M.A. Volpe, F. Alonso, A. Feldhoff, A. Kirschning and G. Radivoy, *Applied Catalysis A: General*, 455 (2013) 39.
- [19] F. Nemat, A. Elhampour, H. Farrokhi and M.B. Natanzi, *Catalysis Communications*, 66 (2015) 15.
- [20] B. Kodicherla, P.C. Perumgani and M.R. Mandapati, *Applied Organometallic Chemistry*, 28 (2014) 756.

- [21] S.V. Katkar and R. Jayaram, RSC advances, 4 (2014) 47958.
- [22] Y. Li, Z. Wu, J. Shi, H. Bu, J. Gu and Y. Pan, Tetrahedron, 70 (2014) 3134.
- [23] Y. Volkova, S. Baranin and I. Zavarzin, Advanced Synthesis & Catalysis, 363 (2021) 40.
- [24] P. Liu, Y.-M. Pan, Y.-L. Xu and H.-S. Wang, Organic & biomolecular chemistry, 10 (2012) 4696.
- [25] W.J. Yoo and C.J. Li, Advanced Synthesis & Catalysis, 350 (2008) 1503.
- [26] Y. Liu and J.P. Wan, Chemistry—An Asian Journal, 7 (2012) 1488.
- [27] P. Kothandaraman, W. Rao, X. Zhang and P.W.H. Chan, Tetrahedron, 65 (2009) 1833.
- [28] E. Yamuna, K. Prabakaran, M. Zeller and K.J. Rajendra Prasad, Synthetic Communications, 42 (2012) 1330.
- [29] Y. RIADI, université hassan II mohammedia-casablanca (2013) 51.
- [30] P.O. Miranda, J.M. Padrón, J.I. Padrón, J. Villar and V.S. Martín, ChemMedChem: Chemistry Enabling Drug Discovery, 1 (2006) 323.
- [31] V. Lyubchanskaya, L. Alekseeva and V. Granik, Russian chemical bulletin, 55 (2006) 1659.
- [32] Y.M. Volovenko and T. Volovnenko, Chemistry of Heterocyclic Compounds, 37 (2001) 1092.
- [33] R. von Rothenburg, Ges, 27 (1894) 685.
- [34] T. SATO, The Journal of organic chemistry, 24 (1959) 963.
- [35] E.C. Taylor and K.S. Hartke, Journal of the American Chemical Society, 81 (1959) 2456.
- [36] H.F. Anwar and M.H. Elnagdi, ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry, (2009).
- [37] A.V. Lygin, O.V. Larionov, V.S. Korotkov and A. de Meijere, Chemistry—A European Journal, 15 (2009) 227.
- [38] H. Hayashi, A. Kaga and S. Chiba, The Journal of organic chemistry, 82 (2017) 11981.
- [39] D.K. Tiwari, M. Phanindrudu, V.K. Aravilli, B. Sridhar, P.R. Likhar and D.K. Tiwari, Chemical Communications, 54 (2018) 12272.
- [40] P. Nagafuji and M. Cushman, The Journal of organic chemistry, 61 (1996) 4999.

- [41] S.P. Van Nispen, C. Mensink and A.M. van Leusen, *Tetrahedron letters*, 21 (1980) 3723.
- [42] C. POULARD, université du maine (2007) 57.
- [43] S. Al-Zahrani, N. Elbashir, A. Abasaheed and M. Abdulwahed, *Catalysis letters*, 69 (2000) 65.
- [44] S.R. Chemler and P.H. Fuller, *Chemical Society Reviews*, 36 (2007) 1153.
- [45] G. Centi, *Catalysis Today*, 16 (1993) 5.
- [46] H. Merazig.
- [47] A. Clearfield, *Chemical Reviews*, 88 (1988) 125.
- [48] H. Boukerma, (2011).
- [49] H. Wu, J. Song, C. Xie, Y. Hu, S. Liu and B. Han, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (2018) 13670.
- [50] T. Soták, M. Hronec, M. Gál, E. Dobročka and J. Škriniarová, *Catalysis Letters*, 147 (2017) 2714.
- [51] Y.-K. Luo, F. Song, X.-L. Wang and Y.-Z. Wang, *CrystEngComm*, 19 (2017) 2996.
- [52] G. Demazeau, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, 2 (1999) 685.
- [53] X. Guo, X. Guo, W. Tao, L. Chen, L. Peng and W. Ding, *Chemical communications*, 47 (2011) 10061.
- [54] E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. McMurdie, Inc., Columbus, OH, (1964) 219.
- [55] K.M. Etheredge and S.-J. Hwu, *Inorganic chemistry*, 35 (1996) 1474.

Chapitre II : Résultats et discussions

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les différents résultats obtenus dans le cadre de ce travail. Ces résultats sont divisés sur deux parties :

- Les caractérisations de catalyseur CuPO_4 par
 - Spectroscopie infrarouge.
 - Spectroscopie Raman.
 - Diffraction des rayons X (DRX).
- La deuxième partie de ce chapitre concerne les résultats obtenus lors de la synthèse de propargylamine par couplage A3 et pyrrole.

II. Caractérisation de catalyseur :

II.1. Caractérisation de CuPO_4 par diffraction des rayons X (DRX) :

La figure 2.1 montre la diffraction des rayons X de catalyseur CuPO_4 . Le catalyseur a une structure cristalline. Les pics à $2\theta = 22^\circ$, 37° et 42° sont attribués à la phase CuP_2 avec les plans (011), (020) et (120) respectivement [1].

D'un autre côté, nous constatons l'apparition des nouveaux pics à $2\theta = 30^\circ, 43^\circ$ et 70° qui sont caractéristiques à l'oxyde de cuivre Cu_2O avec les plans (110), (200) et (310) respectivement [2]. Le spectre montre aussi un pic moins intense à $2\theta = 42^\circ$ qui correspond au cuivre métallique qui a une phase cubique centrée (111) [3].

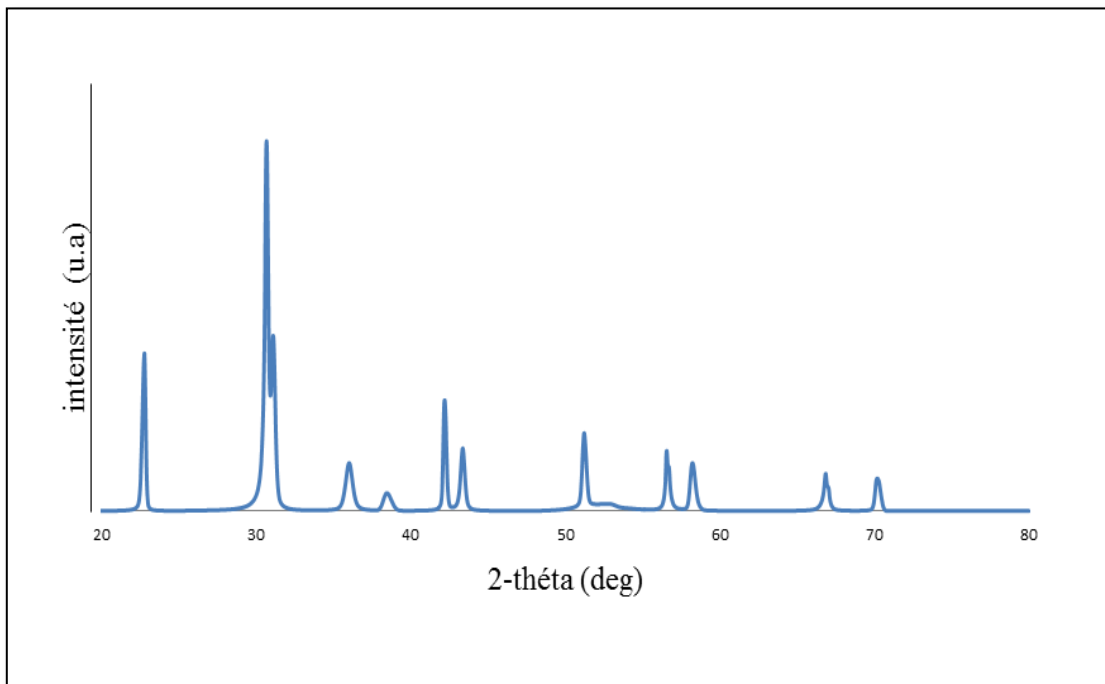


Figure 2.1 : Spectre DRX de CuPO₄

II.2. Caractérisation de CuPO₄ par spectroscopie infrarouge :

Le spectre FTIR de matériau préparé est représenté dans la (figure 2.2). Une bande apparaitre à 557 cm^{-1} est assignée au vibration des liaisons O-P-O [4]. Les bandes attribués aux anions PO₄⁻³ sont observés à 1018 cm^{-1} [5]. Les bandes situés à 600 cm^{-1} sont assignées au mode de vibration de liaison Cu-O [6].

Le spectre présente aussi des bandes comprises entre $3400 - 3200\text{ cm}^{-1}$ et $1635 - 1762\text{ cm}^{-1}$ qui sont attribués à la vibration de liaison O-H de la molécule H₂O [7]. La bande située à 1323 cm^{-1} est due à la vibration de la liaison O-H...O conformément à celle de KH₂PO₄ [8].

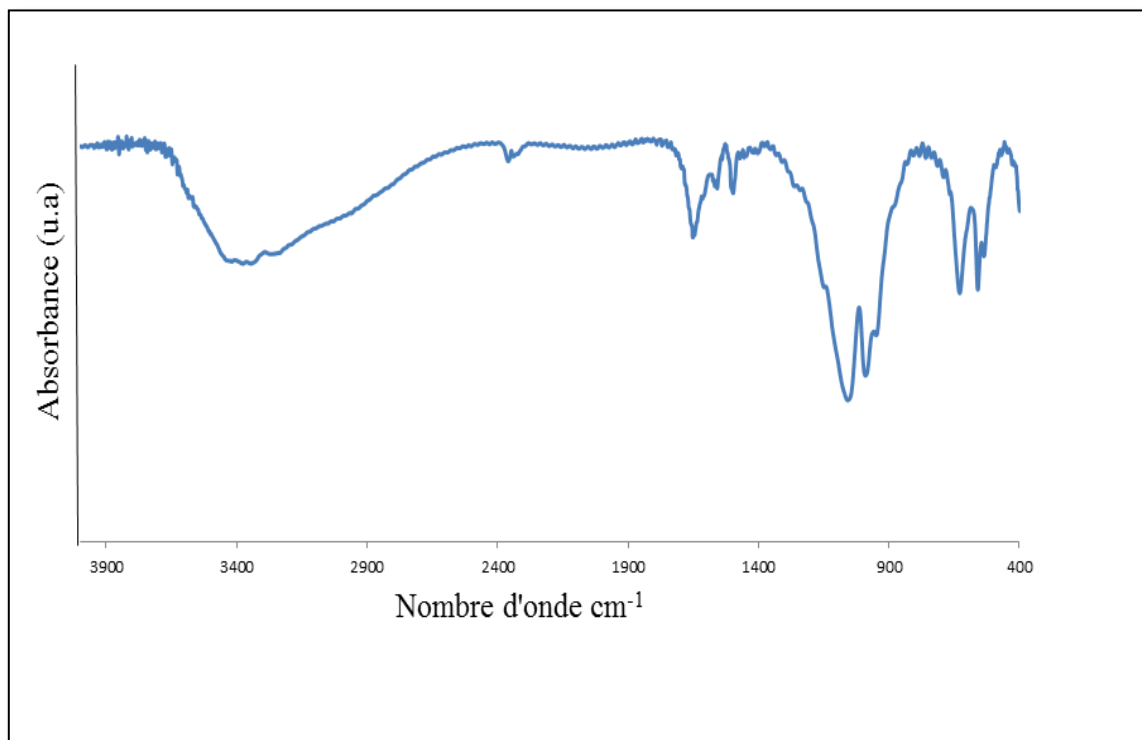


Figure 2.2 : Spectre infrarouge de CuPO₄

II.3. Caractérisation de CuPO₄ par Raman :

Notre catalyseur CuPO₄ a également été mis en évidence par l'analyse Raman (figure 2.3).

Cette méthode de caractérisation a confirmé la cristallinité de ce catalyseur (figure 2.4). L'image montre la présence des cristaux avec des différentes tailles où leur structure est hétérogène.

Le spectre Raman montre la présence d'une bande à 1000 cm⁻¹ qui est caractéristique à l'espèce PO₄³⁻, cette bande est attribuée à l'étirement antisymétrique des modes de flexion O-P-O [9]. Une autre bande se situe à 525 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation de la liaison Cu-O [10]. Une large bande située à 3500 cm⁻¹ est caractéristique à la vibration de liaison O-H de la molécule H₂O [10].

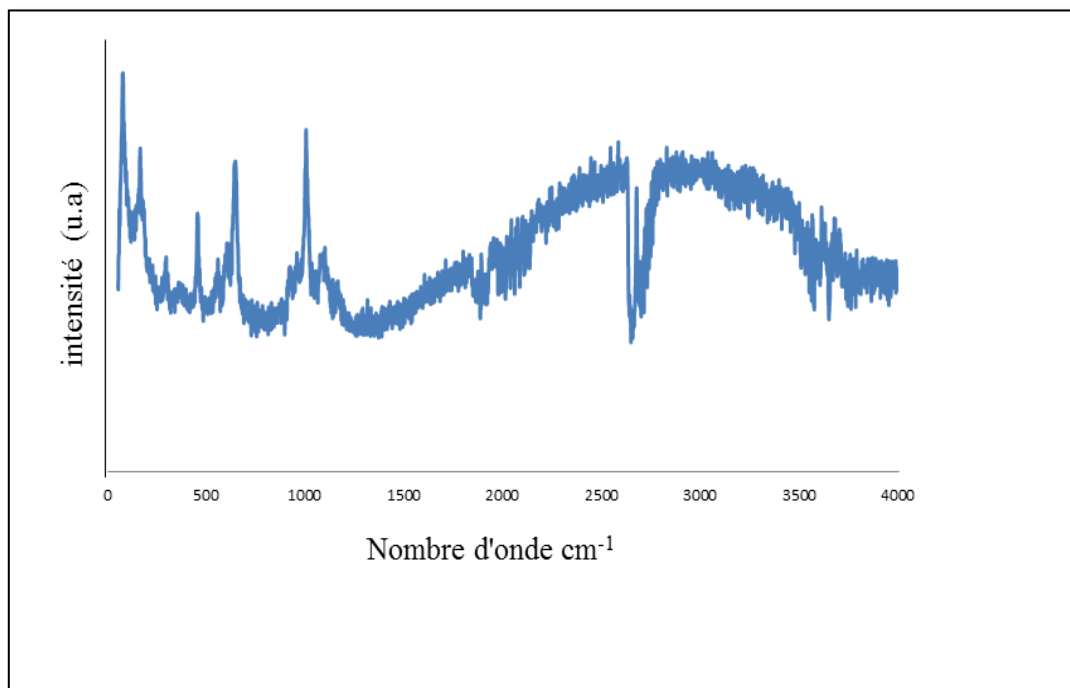


Figure 2.3 : Spectre Raman de CuPO_4

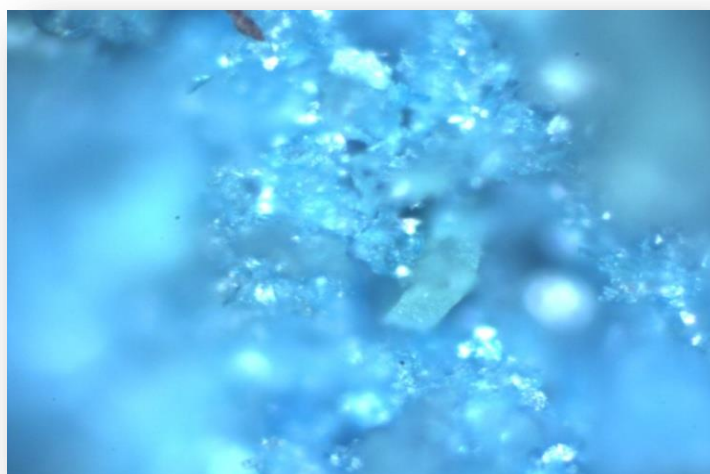


Figure 2.4 : Image Raman de CuPO_4 (100 μm)

III. Synthèse de propargylamine :

III.1. Application de catalyseur CuPO_4 :

Dans cette partie, nous rapportons les résultats obtenus de la réaction de couplage A3 pour la synthèse de propargylamine, cette réaction est catalysée par le CuPO_4 .

Le propargylamine est préparé par le couplage de malononitrile, diéthylamine et phénylacétylène en présence de catalyseur préparé pendant 2h à 80°C (Schéma 2.1). Cette réaction a été effectuée en présence et en absence de catalyseur CuPO_4 .

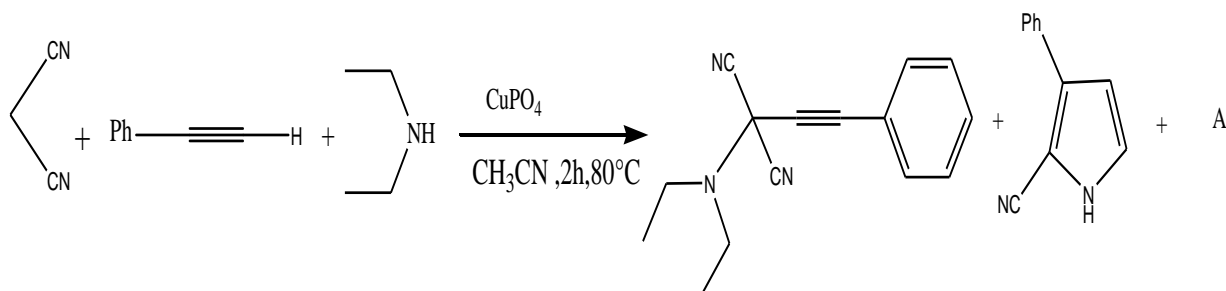


Schéma 2.1 : Synthèse de propargylamine

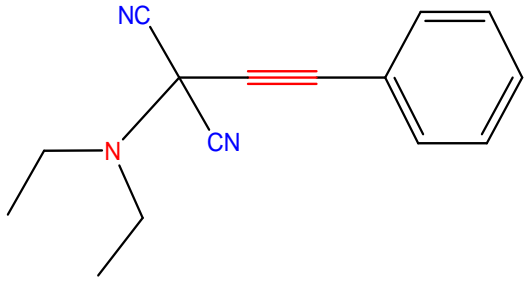
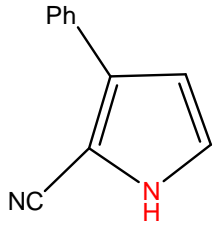
Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2.1 :

- En absence de catalyseur aucun produit n'a été formé (entrée 1) donc la réaction ne donne aucun rendement s'il y'a pas un catalyseur, cela due à l'alcyne terminal qui ne peut pas réagir si la liaison C-H n'est pas activé par un métal ou par un catalyseur.
- En présence de catalyseur, la réaction de couplage A3 entre les trois réactifs en one-pot a été réalisée pour la synthèse de propargylamine.

En plus, d'autres produits ont été formés, l'un c'est le pyrrole qui est le produit issu d'un couplage entre le malononitrile et phénylacétylène (entrée 3), et l'autre c'est un produit inconnu et non identifié issu de la réaction de diéthylamine et malononitrile.

- ❖ Le catalyseur présente une bonne activité dans le couplage de malononitrile, diéthylamine et phénylacétylène en one pot, les rendements obtenus de propargylamine et de pyrrole sont 21% et 74% respectivement (entrée 2 et 3).

Tableau 2.1 : Les résultats des différents produits préparés

Entrée	Produits	Temps (h)	Rendements (%)
1	/	2	/
2		2	21
3		2	74
4	/	2	/

Conditions opératoires : malononitrile (2mmol), diéthylamine (2mmol), phénylacétylène (2mmol), 20 mg de CuPO_4 , 4 mL CH_3CN , 2h, 80°C

III.2. Proposition de mécanisme réactionnel :

Nous avons proposé un mécanisme de couplage A3 de malononitrile, diéthylamine et phénylacétylène en présence de CuPO_4 (schéma 2.2).

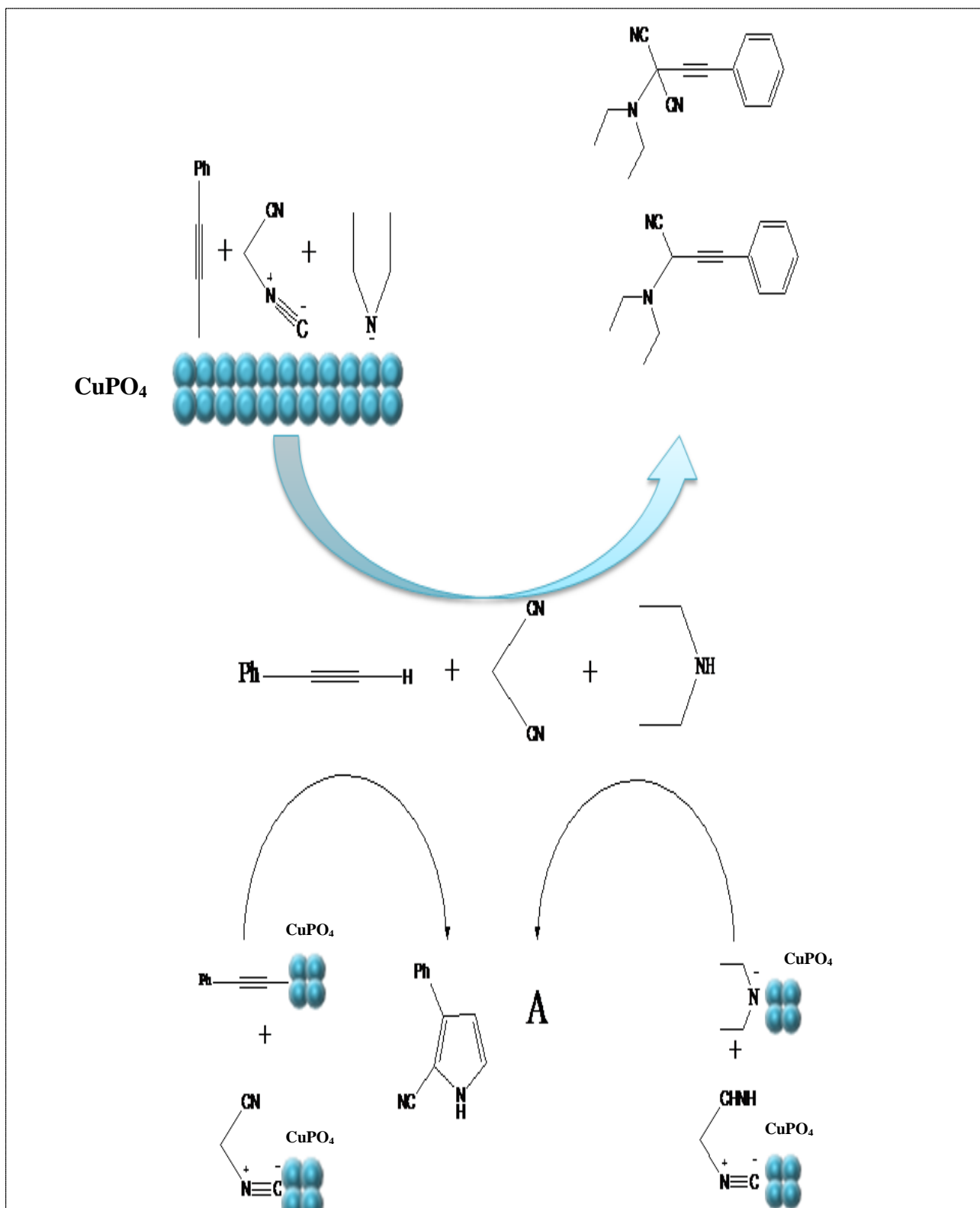


Schéma 2.2 : Mécanisme de couplage de malononitrile, diéthylamine et phénylacétylène

La réaction de couplage de malononitrile, diéthylamine et phénylacétylène en présence de catalyseur en one pot donne trois différents produits qui sont le propargylamine, le pyrrole et un autre produit non identifié.

Le but de cette synthèse est l'obtention d'une nouvelle structure de propargylamine qui se produit par la réaction de malononitrile avec les deux autres réactifs, Ce dernier est utilisé comme un groupe de méthylène actif à la place de CH_2Cl_2 ou l'aldéhyde [11].

❖ Le mécanisme proposé pour la formation de propargylamine est le suivant :

La 1^{ère} étape c'est l'activation de la liaison C-H de l'alcyne terminal et la liaison C-N de malononitrile par les particules de CuPO_4 .

La 2^{ème} étape c'est la réaction entre l'anion de l'amine formé après l'adsorption sur la surface de catalyseur et les produits issus de la 1^{ère} étape.

La 3^{ème} étape c'est la formation de pyrrol par la réaction de l'alcyne et le malononitrile et la production de produit A qui n'est pas identifié.

IV. Synthèse de pyrrole :

IV.1. Application de catalyseur CuPO_4 :

Nous avons réalisé la réaction de couplage de malononitrile et phénylacétylène pour la synthèse de pyrrole en présence et en absence de catalyseur CuPO_4 pendant 2h à 80°C (schéma2.3). Les résultats obtenus sont regroupés dans le (tableau 2.2).

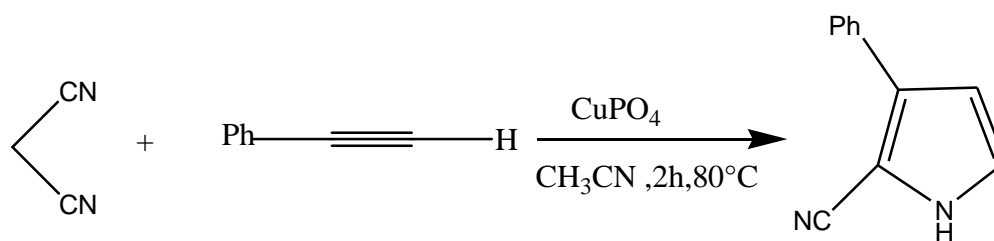
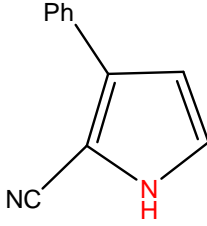


Schéma 2.3 : Synthèse de pyrrole

- En absence de catalyseur, aucun produit n'a été formé, donc pour l'activation de la liaison C-N et C-H de malononitrile et l'alcyne demande une source d'activation soit un métal ou un catalyseur.
- En présence de catalyseur CuPO_4 un seul produit a été formé qui est le pyrrole issu de cycloaddition, le rendement obtenu est égal à 89% (tableau 2.2).

Tableau 2.2 : Synthèse de pyrrole

Catalyseurs	Produits	Temps(h)	Rendements (%)
Sans catalyseur	/	2	/
CuPO_4		2	89

Conditions opératoires : malononitrile (2mmol), phénylacétylène (2mmol), 20 mg de CuPO_4 , 4 mL CH_3CN , 2h, 80°C

IV.2. Proposition de mécanisme réactionnel :

On a proposé un mécanisme de cycloaddition de phénylacétylène avec le malononitrile en présence de catalyseur, il est présenté dans le (schéma2.4).

Les deux réactifs sont activés par le catalyseur avec libération de HCN, on a la formation de pyrrole.

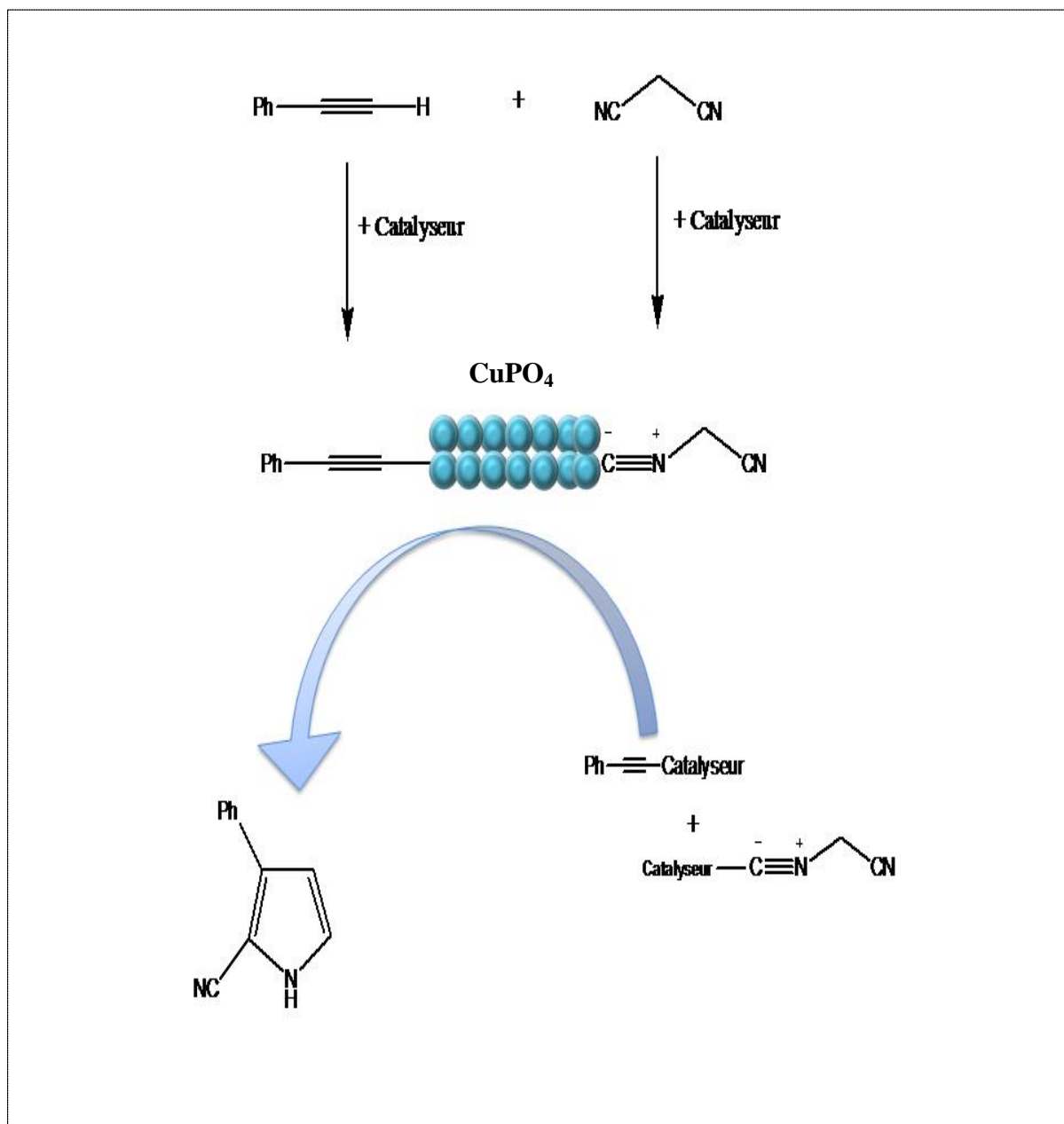


Schéma 2.4 : Mécanisme de la synthèse de pyrrole

V. Caractérisation de propargylamine et pyrrole :

Les produits obtenus ont été caractérisé par spectroscopie infrarouge. Les tableaux si dessous montrent les différentes bandes IR de propargylamine et pyrrole respectivement. Ainsi les spectres sont présentés dans les figures 2.5 et 2.6

Tableau 2.3 : Les bandes IR caractéristiques de propargylamine

La liaison	La bande caractéristique (cm ⁻¹)
C≡N	2120-2260
C≡C	2008
C-C.	900-1100
C-N	1025-1200
C=C(aromatique)	1600

Tableau 2.4 : Les bandes IR caractéristiques de pyrrole

Liaison	Bande caractéristiques (cm ⁻¹)
N-H	3500
C≡N	2120-2260
C=C(Aromatique)	1400-1600
C _{tri} -H	3000
C-N	1263
C-C	900-1200

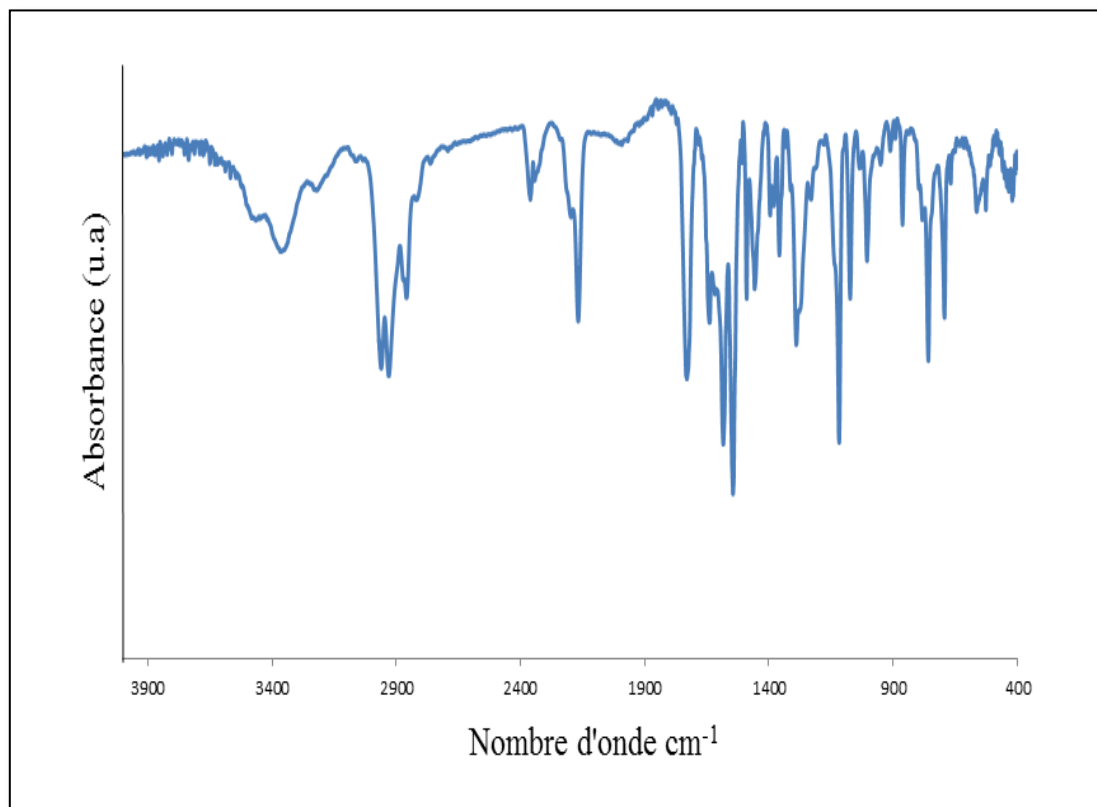


Figure 2.5 : Spectre infrarouge de propargylamine

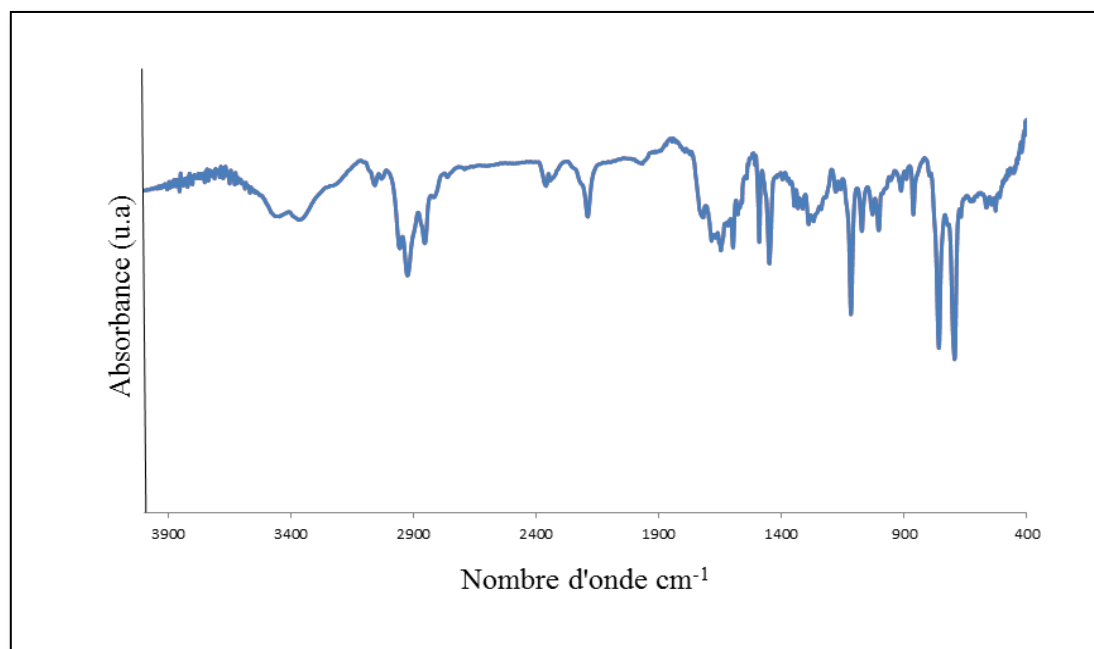


Figure 2.6 : Spectre infrarouge de pyrrole

VI. Conclusion :

Au cours de cette étude nous avons conclu que:

- ✚ Le nouveau réactif « Malononitrile » pouvait être consacré à l'obtention de propargylamine et pyrrole, catalysées par CuPO_4 .
- ✚ Les résultats obtenus par les différentes méthodes d'analyse utilisées dans cette étude (FTIR, DRX, Raman) permettant de montrer que le catalyseur CuPO_4 a une bonne cristallinité.
- ✚ Les conditions optimales pour la synthèse de propargylamine et pyrrole sont :
 - Température : 80°C
 - Temps : 2h
 - Catalyseur : CuPO_4
 - Solvant : Acétonitrile

Références :

- [1] X.-X. Guo, D.-W. Gu, Z. Wu and W. Zhang, *Chemical Reviews*, 115 (2015) 1622.
- [2] H.M. Abd El-Lateef, A.H. Touny and M.M. Saleh, *Materials Research Express*, 6 (2018) 035030.
- [3] J. Lin, Y. Shang, X. Li, J. Yu, X. Wang and L. Guo, *Advanced Materials*, 29 (2017) 1604797.
- [4] M. Salim, G. Khattak and M.S. Hussain, *Journal of non-crystalline solids*, 185 (1995) 101.
- [5] R. Bagtache, G. Rekhila, K. Abdmeziem and M. Trari, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 23 (2014) 144.
- [6] S. Narang, V. Kartha and N. Patel, *Physica C: Superconductivity*, 204 (1992) 8.
- [7] S. Kullyakool, C. Danvirutai, K. Siriwong and P. Noisong, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115 (2014) 1497.
- [8] Y. Jai, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 49 (1993) 1015.
- [9] D.A. White, E.G. Hafsteinsdóttir, D.B. Gore, G. Thorogood and S.C. Stark, *Environmental Pollution*, 161 (2012) 143.
- [10] G. Le Polles, J.-J. Videau, R. Olazcuaga and M. Couzi, *Journal of Solid State Chemistry*, 127 (1996) 341.
- [11] A. Berrichi, R. Bachir, M. Benabdallah and N. Choukchou-Braham, *Tetrahedron letters*, 56 (2015) 1302.

*Chapitre III : Partie
expérimentale*

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter la préparation de catalyseur CuPO_4 , la méthode de synthèse de propargylamine et pyrrole en « one pot ». Nous aborderons par la suite les méthodes de caractérisations.

II. Les produits, matériels et appareillages utilisés :**II.1. Matériels et appareillages :**

Nous avons utilisé différents matériels et appareillages pendant le travail, ils sont résumés dans le (tableau 3.1).

Tableau 3.1 : Matériels et appareillages utilisés

Matériels	Appareillages
Bécher	Balance, Plaque chauffante
Erlenmeyer	Agitateur magnétique
Eprouvette graduée	Etuve
Pipette graduée et pasteur	Bain ultrason
Boite de pétrie, verre à montre	Centrifugeuse
Ampoule a décanté,	Autoclave à téflon
Spatule, Barreaux magnétique	Evaporateur rotatif
Les tubes à essais	
colonne de séparation	
Ballon rodé	

II.2. Les propriétés des produits :

Différents produits organiques et solvants ont été utilisés dans la synthèse du propargylamine et du pyrrole, se sont regroupés dans les tableaux 3.2 et 3.3 ci-dessous:

Tableau 3.2 : Les produits utilisés pour la préparation de propargylamine

Produits	Formule	M (g/mol)	T _f (°C)	T _{eb} (°C)	d (g/cm ³)
Phénylacétylène	C ₈ H ₆	102,1332	-44,8	142 à 144	0,93
Malononitrile	C ₃ H ₂ N ₂	66,06	30-32	220	1,049
Diéthylamine	C ₄ H ₁₁ N	73,1368	-50	55,5	0,707

Tableau 3.3 : Les solvants utilisés

Solvants	formule	M (g/mol)	T _f (°C)	T _{eb} (°C)	d (g/cm ³)
L'eau	H ₂ O	18	0	100	1
Acétonitrile	C ₂ H ₃ N	41,05	-45	82	0,786
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	84,93	-96,7	39,6	1,33
Hexane	C ₆ H ₁₄	86,17	-95,35	68,73	0,66
chloroforme	CHCl ₃	119,38	-63,5	61,2	1,49

Autres produits ont été utilisés dans la préparation de catalyseur cuivre-phosphate, ils sont présentés dans le (tableau 3.4).

Tableau 3.4 : Les produits utilisés dans la préparation de catalyseur

Produits	Formule	M(g/mol)	T _f (°C)	T _{eb} (°C)	d (g/cm ³)
Urée	CH ₄ N ₂ O	174,2	132,7-135	/	2.44
Sulfate de cuivre	CuSO ₄ .5H ₂ O	249,68	110	650	3.6
hydrogénophosphate de potassium	K ₂ HPO ₄	174,2	252,6	400	2,34
Acide Nitrique	HNO ₃	63,1	-41,6	121	1,33

III. Préparation du catalyseur CuPO₄ :

Au début, nous avons préparé deux solutions (A) et (B):

Solution « A » : une solution de CuSO₄.5H₂O de concentration 2M.

Solution « B » : une solution de KH₂PO₄ de concentration 2M.

Ensuite, dans un bécher de 50 mL, nous avons mélangé 5 mL de chaque solution « A » et « B », sous agitation et on ajoute 1,6 mL de HNO₃ et 2,42 g d'urée.

A la fin, le mélange obtenu est introduit dans un autoclave à téflon à l'étuve à une température de 90°C pendant 72h.

Après 72 h, le produit est lavé par l'eau distillé sous ultrason et centrifugé plusieurs fois, et à la fin il a été séché dans l'étuve à 80°C.

IV. Les Méthodes de caractérisation de catalyseur :

Différents méthodes de caractérisation ont été utilisées pour analyser notre catalyseur :

- La diffraction des rayons X (DRX).
- La spectroscopie Raman.
- La spectroscopie infrarouge (IR).

IV.1. La diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique couramment utilisée pour l'étude des matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramiques [1]. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallin). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains [2]. Elle permet aussi de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente.

IV.1.1. Appareillage :



Figure 3.1 : Diffractomètre des rayons X

IV.1.2. Principe :

Les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre

plans intracristallins). La relation empirique qui relie les angles aux quels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg : $2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$ [3].

L'identification des phases cristallines se fait par comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les données de la littérature. La taille moyenne des particules peut être déterminée en utilisant l'équation de Scherrer [4].

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos\theta}$$

- d : taille moyenne des cristallites (Å).
- λ : longueur d'onde du rayonnement de cuivre (= 1,5406 Å).
- k : constante de Scherrer (= 0,94)
- θ = angle de Bragg (en degré)
- β : est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

IV.2. La spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons). Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge [5] qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. La technique « Raman » consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée.

C'est une des rares méthodes qui permettent d'obtenir une caractérisation chimique d'un matériau dans de larges gammes de températures. De plus, elle ne nécessite qu'une très petite quantité de matière et sans préparation au préalable. Il est également possible, si on possède une référence, d'estimer les concentrations d'espèces chimiques constituant un composé.

- ❖ Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Raman de type HORIBA au laboratoire de recherche LCSCO à Tlemcen.

IV.2.1. Appareillage :**Figure 3.2 :** Spectroscopie Raman**IV.2.2. Principe :**

Une matière soumise à une radiation monochromatique peut réfléchir, absorber, transmettre ou diffuser l'onde incidente [6]. L'analyse spectrale de la lumière diffusée montre d'une part une composante intense de même fréquence que l'onde incidente, appelée raie de diffusion Rayleigh et d'autre part, des radiations de fréquences différentes qui constituent la diffusion Raman [7]. Les fréquences constituant la diffusion Raman sont caractéristiques des espèces moléculaires de l'échantillon illuminé.

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par la relation suivante :

$$E_0 = h \nu_0 = h c / \lambda_0$$

Avec :

h : constante de Planck (6.63×10^{-34} J·s).

ν_0 : fréquence de la radiation incidente.

c : vitesse de la lumière dans le vide (3×10^8 m/s).

λ_0 : longueur d'onde de la radiation incidente.

IV.3. Spectroscopie Infrarouge (IR) :

La spectroscopie infrarouge « IR » est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnels et rotationnels d'une liaison moléculaire fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux. [8] 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.

IV.3.1. Appareillage :

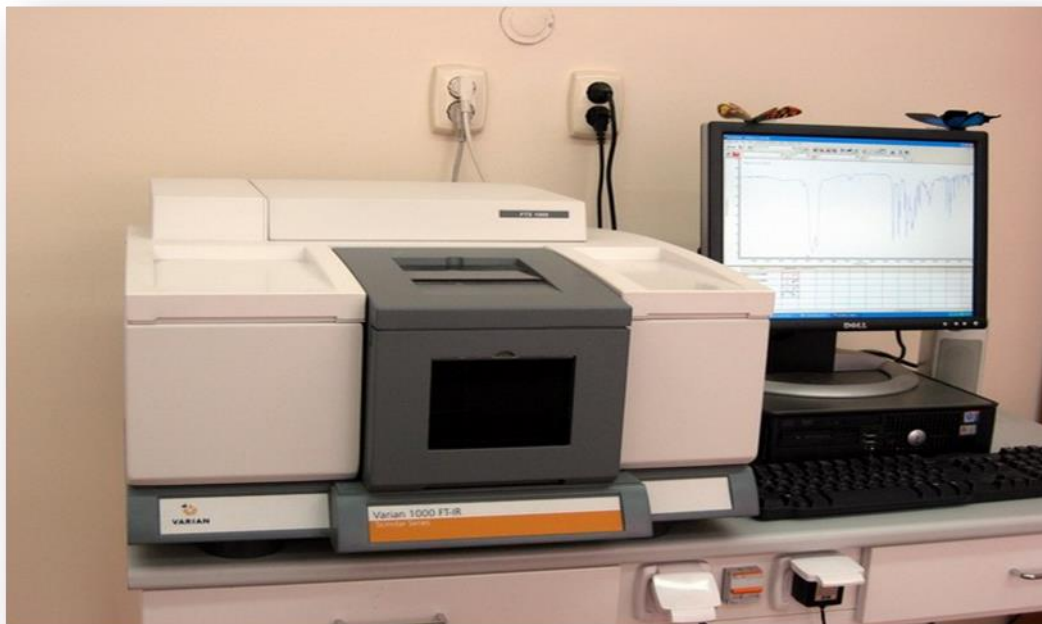


Figure 3.3 : Spectroscopie IR-TF

IV.3.2. 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 constituant sont exposés à un rayonnement électromagnétique. Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaire, est divisé en trois zones [9]:

- ✓ Proche infrarouge : $\lambda=0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu=4000$ à 12500cm^{-1}).
- ✓ Moyen infrarouge : $\lambda=2,5$ à 25 mm (ou $\nu=400$ à 4000cm^{-1}).
- ✓ Lointain infrarouge : $\lambda=25$ à 1000 mm (ou $\nu=10$ à 400cm^{-1}).

V. La synthèse de propargylamine :

Au cours de cette étude, on a établi la réaction de propargylamine par couplage à trois composants en one pot d'un Malononitrile, diéthylamine et phénylacétylène catalysée par le CuPO_4 . (Schéma 1)

La réaction a été réalisée en absence et en présence du catalyseur CuPO_4 .

❖ En absence de catalyseur CuPO_4 :

Dans un bécher de 25 mL, on introduit en one pot 1 mmol de malononitrile, 1 mmol diéthylamine et 1 mmol de phénylacétylène dans 2 mL d'Acétonitrile comme solvant à 80°C et sous agitation magnétique pendant 2h.

Après 2h, on a vérifié la présence du produit par CCM (éluant : hexane/ chloroforme de rapport molaire 1 :1), aucune tâche n'a été formé ce qui confirme qu'il y'a pas une réaction en absence de catalyseur.

❖ En présence du catalyseur CuPO_4 :

Dans un bécher de 25 mL, on introduit en one pot le malononitrile (0,132 g, 2 mmol), diéthylamine (0,146 g, 2 mmol), et phénylacétylène (0.20 g, 2 mmol) et 20 mg de catalyseur

CuPO₄ dans 4 mL d'Acétonitrile comme solvant à 80°C et sous agitation magnétique pendant 2 h.

Après 2 h, on a vérifié la présence du produit par CCM (éluant : hexane/ chloroforme de rapport molaire 1 :1). Après décantation et extraction, nous avons effectué une séparation par colonne pour purifier notre produit.

- Trois produits ont été obtenus, deux sont identifiées :

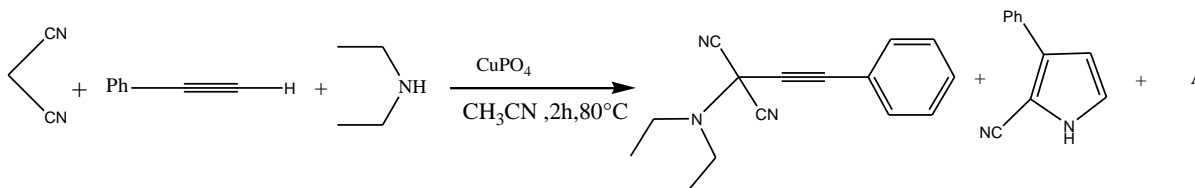
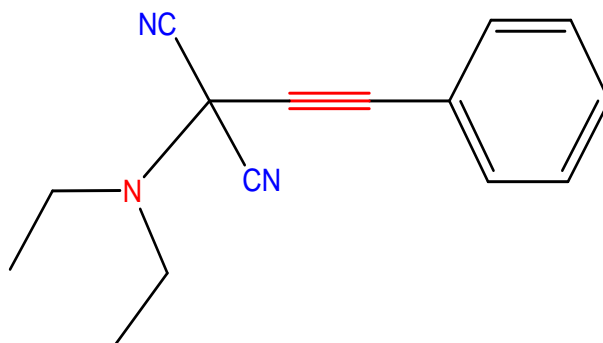


Schéma 3.1 : Synthèse de propargylamine

Caractéristiques des produits obtenus :

Produit 1 : Propargylamine

- **Formule brut** : C₁₅H₁₅N₃



- **Nom** : 2-(diéthylammino)-2-(2-phenylethynyl) Malononitrile.
- **Masse molaire** : 237,13 g/mol
- **Couleur** : Marron foncée.
- **Etat physique** : Liquide
- **Rf (rapport frontale)** : 0,15

Interprétation IR :

- Le groupe $C\equiv N$ génère une bande intense dans la région $[2120-2260] \text{ cm}^{-1}$.
- $\gamma C\equiv C$ cette liaison fait apparaître une bande vers 2008 cm^{-1} .
- Une bande localisée vers $[900-1100] \text{ cm}^{-1}$ signifie une vibration d'élongation de la liaison C-C.
- La liaison C-N correspondant à une bande caractéristique entre $[1025-1200] \text{ cm}^{-1}$.
- La bande caractéristique de la liaison C=C (aromatique) est attribuée vers 1600 cm^{-1} .

Produit 2 : Pyrrole.

Produit 3 : Produit non identifié (A).

Identification de produit 3 :

Dans un bécher de 25 mL, on introduit le malononitrile (0,132 g, 2 mmol), Diéthylamine (0,146 g, 2 mmol), et 20 mg de catalyseur CuPO_4 dans 2 mL d'Acétonitrile comme solvant à 80°C et sous agitation magnétique pendant 2h.

Après 2h, on vérifie par CCM (éluant : hexane/ chloroforme de rapport molaire 1 :1)

Le produit obtenu est non identifié.

VI. La synthèse de pyrrole :**❖ En absence du catalyseur CuPO_4 :**

Dans un bécher de 25 mL d'un barreau aimanté, on introduit en « one-pot » 1 mmol de malononitrile, 1 mmol de phénylacétylène et 2 mL d'Acétonitrile comme solvant. Le milieu réactionnel est agité à une température de 80°C pendant 2h.

Après 2h, on a vérifié la réaction par CCM ; aucun produit n'a été obtenu

❖ En présence du catalyseur CuPO_4 :

Dans un bécher de 25 mL d'un barreau aimanté, on introduit en « one pot » (0,132 g, 2 mmol) de malononitrile, (0,20 g, 2 mmol) de phénylacétylène, et 20 mg de catalyseur CuPO_4 dans 4 mL d'Acétonitrile comme solvant. Le milieu réactionnel est agité à une température de 80°C pendant 2h. (Schéma 3.2)

Après 2h, on a vérifié la réaction par CCM, un seul produit a été obtenu. Après décantation et extraction, nous avons effectué une séparation par colonne pour purifier notre produit.

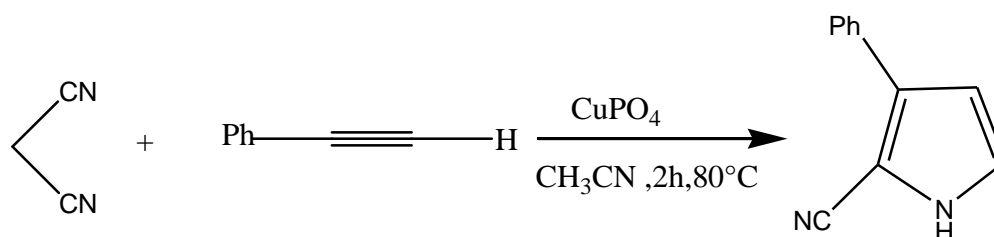
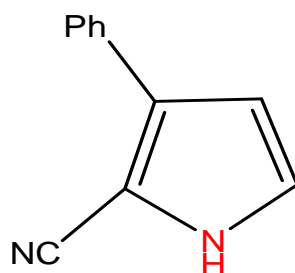


Schéma 3.2 : Synthèse de pyrrole

Produit : Pyrrole

- **Formule brut** : $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2$



- **Nom** : 3-phényl-1H-pyrrole-2-carbonitrile.
- **Masse molaire** : 168.26 g/mol
- **Couleur** : Jaune.
- **Etat physique** : Liquide
- **Rf (Rapport frontale)** : 0,09

Interprétation infrarouge : Afin d'étudier les différentes vibrations du pyrrole on obtient:

- La bande localisée à 3500 cm^{-1} signifie une vibration d'élongation de liaison N-H.
- La présence d'un groupe $\text{C}\equiv\text{N}$ est confirmée par la présence d'une bande intense entre $[2120-2260]\text{ cm}^{-1}$.
- La bande localisée à $[1400-1600]\text{ cm}^{-1}$ indique la présence d'une vibration d'élongation de liaison $\text{C}=\text{C}$ (aromatique).
- La fréquence $\gamma_{\text{C}_{\text{tri}}-\text{H}}$ se situe à 3000 (élongation).
- La bande moyenne intensité à 1263 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de valence de la liaison C-N.
- La vibration du cycle aromatique est comprise entre $1700-2000\text{ cm}^{-1}$.
- Dans la zone $[900-1200]\text{ cm}^{-1}$, on trouve une bande d'élongation de la liaison C-C.

VII. Identification des produits :

Les produits obtenus ont été identifiés, purifiés par les méthodes suivantes :

- Chromatographie sur couche mince (CCM).
- Chromatographie sur colonne.

VII.1. La chromatographie sur une couche mince CCM :

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une chromatographie d'adsorption, il s'agit d'une technique d'analyse qui s'appuie sur les différences d'affinités de substances chimiques entre une phase fixe (la plaque), et une phase mobile (l'éluant). Cette différence va permettre la séparation de ces différentes substances sur la plaque.

VII.1.1. Principe :

Le principe de séparation des composés par CCM est proche de celle en HPLC. Le principal intérêt de la CCM est l'identification rapide des composés d'un mélange. En contrepartie, l'analyse est uniquement qualitative et ne permet pas le dosage d'un composé.

La chromatographie sur couche mince s'effectue généralement sur une fine couche de silice (phase stationnaire) déposée sur un support. Le mélange à étudier est ensuite posé à l'aide d'un capillaire (pipette Pasteur par exemple ou micropipette) à environ 1 cm du bord puis placé dans une cuve contenant l'éluant. Le niveau de l'éluant devant être en dessous du

produit déposé. La cuve de chromatographie est ensuite refermée par un couvercle. L'éluant migre sur la plaque de silice par capillarité et entraîne les composés du mélange étudié. Si les vitesses de migration des composés sont différentes, ils seront séparés, Il y a plusieurs façons d'identifier les endroits où se trouvent les produits ainsi séparés.

La plaque de chromatographie est lue directement si les composés sont visibles (colorés), ou placée sous une lumière UV si ils sont fluorescents. Ils peuvent également être révélés en pulvérisant un révélateur qui réagira chimiquement avec les produits (en les détruisant) et dont le résultat sera coloré.

Le rapport frontal ou rétention frontale (R_f) est indiqué, suivi de la nature de l'éluant.

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



Figure 3.4 : Plaque chromatographique

VII.1.2. La chromatographie sur colonne :

Cette chromatographie est basée sur le même principe que la CCM, sauf que la silice est placée dans une colonne et non sur une plaque.

Le but est toutefois différent: La chromatographie sur colonne sert à séparer des produits, soit à purifier un produit de réaction. Il existe deux types :

Chromatographie par gravité: Cette technique est désuète car elle demande une plus grande quantité de silice et de solvant et ce dernier s'écoule au goutte-à-goutte.

Chromatographie éclair ("flash "): Elle utilise des petites quantités des particules de silice et le solvant s'écoule sous pression d'air comprimé.



Figure 3.5 : Chromatographie sur colonne

Références :

- [1] J. Langford, *Journal of Applied Crystallography*, 8 (1975) 573.
- [2] B. Lanson and A. Bouchet, *Bulletin des centres de recherches exploration-Production Elf-Aquitaine*, 19 (1995) 91.
- [3] L. Brillouin, *J. phys. radium*, 1 (1930) 377.
- [4] M. Matousek, M. Mikuni, K. Mitsube, M. Yoshida and M. Brännström, *Reproduction*, 117 (1999) 379.
- [5] L.A. Lyon, C.D. Keating, A.P. Fox, B.E. Baker, L. He, S.R. Nicewarner, S.P. Mulvaney and M.J. Natan, *Analytical Chemistry*, 70 (1998) 341.
- [6] R. Krishnan and R. Shankar, *Journal of Raman Spectroscopy*, 10 (1981) 1.
- [7] A. Bisai and V.K. Singh, *Organic Letters*, 8 (2006) 2405.
- [8] A. Fina, H. Abbenhuis, D. Tabuani, A. Frache and G. Camino, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) 1064.
- [9] J.-L. Le Quéré and E. Semon, *Analisis Mag*, 26 (1998) M40.

Conclusion générale

Conclusion générale

A la fin de ce travail nous avons conclu que :

- Les méthodes de synthèse propargylamine sont A3, AHA et KA2.
- Le pyrrole a été préparé par différents méthodes en présence des catalyseurs homogène.
- L'utilisation des isocyanides et les méthylènes actifs ont été décrits dans la synthèse et ne sont jamais utilisé dans la synthèse de propargylamine.
- Une nouvelle méthode de synthèse de propargylamine a été établie, cette méthode est le couplage d'un alcyne, malononitrile et une amine secondaire.
- Nous avons aussi préparé une nouvelle structure de pyrrole en présence de catalyseurs CuPO_4 .
- La première fois, on a utilisé le catalyseur dans la synthèse de propargylamine et de pyrrole.
- Les différentes méthodes de caractérisation (FTIR, DRX, Raman) ont montré que nous avons préparé un matériau cristallin de surface hétérogène.
- Le catalyseur CuPO_4 a été préparé par la méthode hydrothermale et il est utilisé dans la synthèse organique pour la première fois.
- Le catalyseur CuPO_4 présente une bonne activité dans la réaction de propargylamine et pyrrole avec des rendements de 21 % -89 % Respectivement.
- Les catalyseurs de type métal-phosphate, en particulier le CuPO_4 ne sont jamais utilisés dans la synthèse organique ou les réactions de couplage.

Résumé :

Dans cette étude nous avons préparé le catalyseur hétérogène à base de cuivre phosphate par la méthode hydrothermale qui a été utilisé dans une nouvelle synthèse de pyrrole et propargylamine en « one pot » à partir de réaction de couplage A3 phénylacétylène, diéthylamine et malononitrile.

Le CuPO_4 a été caractérisé par diffraction des rayons X « DRX », spectroscopie infrarouge « IR » et Raman. Notre catalyseur préparés a été utilisés avec succès dans la synthèse propargylamine et pyrrole.

Mots clés : CuPO_4 , synthèse de pyrrole, propargylamine, malononitrile.

Abstract :

In this study we prepared the heterogeneous copper phosphate catalyst by hydrothermal method which was used in the one pot synthesis of new pyrrole and propargylamine from A3 coupling reaction of phenylacetylene, diethylamine and malononitrile.

CuPO_4 was characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and Raman. Our prepared catalyst was successfully used in the synthesis of propargylamine and pyrrole.

Keywords : CuPO_4 , pyrrole synthesis, propargylamine, malononitrile.

الخلاصة :

في هذه الدراسة قمنا بصنع محفز فوسفات النحاس غير المتجانس بالطريقة الحرارية المائية التي استخدمت في صنع جديد للبيرول و بروباجيلامين في "وعاء واحد" من تفاعل اقتران A3 من ثنائي ايثيل أمين , و فنيل استيلين و Malononitrile.

تم تشخيص المحفز CuPO_4 عن طريق DRX, IR, Raman , و قد تم استخدامه بنجاح في تكوين بروباجيلامين و البيروول .

الكلمات المفتاحية : CuPO_4 , البيروول, بروباجيلامين, Malononitrile.