

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

Couplage A3 Catalysée Par Des Nano-Catalyseurs

Présenté Par :

- 1) Melle. HADJ-SAID Badra
- 2) Melle. MEHDID Nour El-Houda

Devant le jury composé de :

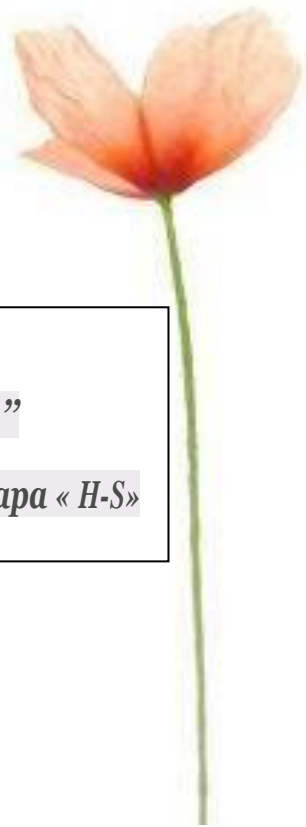
Dr. MEKHISSI Khaled	M C B	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Président
Dr. BAILICHE Zohra	M C A	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Examineur
Dr. BERRICHI Amina	M C A	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Encadrant

Année Universitaire 2020/2021

Mon père ma toujours dit :

“C'est en forgeant qu'on devient forgeron”

Je t'aime papa « H-S »



Remerciement

En premier lieu, Nous tenons à remercier Dieu qui nous a offert la force et la patience pour accomplir ce présent travail

*On a l'honneur de remercier notre adorable professeur **M^{me}.Berrechi Amina** pour ces qualités humaine et ces conseils durant tout les années, on la remercie aussi d'avoir accepté de nos encadrée et pour sa disponibilité, merci d'avoir partagé avec nous vos histoires c'était un plaisir de les entendre, que dieu protège votre famille grand et petit, de la part de votre deux **filles** (Badra et Nour)*

D'autre part, on tient à remercier tout personne qui fait partie de Département « Sciences de la Matière » et en particulier, nos enseignants et enseignantes qu'ils ont assurés durant tout les années de nous transmettre les informations

*Nous voudrions adresser nos vifs remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce modeste travail **M^{me}.Bailiche** et **Dr.Mekhiss**.*

*Nous remercions les ingénieurs de « laboratoire du centre universitaire d'Ain Témouchent et de laboratoire (**LCSCO**) »*

*Par ailleurs, nous tenons à remercier toute l'équipe de « laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique à Tlemcen (**LCSCO**) », en particulier **Dr.Nassima** et toute personne qui a pris la peine de nous aider et nous conseiller*

*A nos **ami** (e)s et toute la promo **2020/2021**, avec qui on a créé de réels liens d'amitié, on les remercie pour leur présence et leur amitié. Et pour nos « **souvenirs de fac** ».*

*Nos sincères remerciements revient naturellement à nos famille, et plus particulièrement à nos parents (**Hadj-Saïd Taher, Dali-Youcef**) et (**Mehdid Abd-Elrahmen, Bekhich**) pour leur amour et leur soutien le plus sincère, financièrement et moralement dans l'accomplissement de nos études et nous ont permis d'arriver jusqu'ici.*

Pour finir, on est très reconnaissante envers toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, au bon déroulement de ce travail, on vous remercie du fond du cœur pour tout <3.

Je dédie ce modeste travail

En premier lieu, au brave homme qui a réussi à nous élever, l'indispensable qui ma tant appris et qui grâce à ses encouragements et ses précieux conseils, j'ai pu accomplir l'un de mes rêves, à mon Père « Taher Hadj-Saïd » ; à la femme la plus merveilleuse a mes yeux, la confidente, l'indispensable, celle qui à réussi à rendre notre famille heureuse, qui a tant sacrifier pour nous, à ma Mère « Dali-Youcef »

*A mes agréables grands-parents qui égayent notre vie, qui veille sur notre sécurité grâce leur Douaa et bénédictions ;qui grâce eux j'ai eue les meilleurs parents, à ma grand-mère paternelle **Habiba** « Habib-Daho » je tien a vous dire, je suis si fière de porter ton prénom « Badra », a mon grand-père maternelle **Baba** « Youcef », je vous aime énormément ,à la mémoire de mes défunts grands parents « **Abd El-moula Hadj-Saïd** » et «**Yamina Benadou** » et mon bien aimé oncle « **Mohamed** Habib-Daho » et mes chers « **Saïd** Hadj-Saïd », « **Menkour** Hadj-Saïd » vous nous manquez*

*C'est un privilège très rare d'avoir une famille si solidaire et pleine d'amour, a ma honorable famille « **Hadj-Saïd** et **Dali-Youcef** » ainsi que les familles qu'ils ont des liens à la notre*

*A mon cher grand-frère « **Abd El-moula** » je te remercie pour tout ce que tu es pour moi, pour ta disponibilité et ta protection ca me rassure, à mon idole, à mon frère « **Mohamed** » qui m'a toujours pousser à faire de mon mieux et croire a ce que je puisse accomplir, qui a su m'écouter et me conseiller, à mon frère adoré, «**El-hadi** » avec qui je passe trop de temps, plein de souvenirs nous a réunis ,je remercie chacun de vous pour ces qualités et ces valeurs comme un frère, je vous souhaite que votre vie comble de bonheur ;sans oublier mes chers petits frères « **Saïd** » mon binôme et « **Nadjib** » ma joie de vivre ;à ma unique sœur « **Wissem** » que j'aime trop, je vous souhaite une vie plein de joie et la réussite, j'espère que vous serez toujours entourer des bonnes personnes, n'oubliez jamais vos valeurs et croyez en vos capacités .*

*A mes adorables tantes paternelles celle qui veille à notre réussite de tous les moyens « **Fadila** » et « **Naima** » et notre adorée « **Mami** », ainsi que mes oncles « **Benouda** » ;en particulier mon bien-aimé «**Nadjib** » celui qui je considère comme mon grand-père lui qui je n'ai pas eu l'occasion de le connaître, à ma cher tante « **Karima** » qui m'a offert de meilleurs vœux pour que je puisse en arriver là ;je remercie Dieu m'avoir donné des cousin(e)s :{**Zoubir** ,**Habib** ,**Nadia**,**Nabil** ,**Wahiba**,**Karim** ,**Imen**,**Sadek**,**Hanaa**,**Abd El-Allah**,**Iheb**,**Saïd**,**Amine**, **Inès**,**Saida**,**Ayoub**,**Chaima**,**Aymen** }.*

*A mes très chers tantes maternelle « **Chahrazed** » et notre bien-aimée « **Téma** », et l'adorée « **Esmâ** », ainsi que mes adorables oncles «**Ghouti** » et « **Chokri** », mon bien-aimé « **Nabil** » je remercie Dieu de m'avoir donné des cousin(e)s :{**Merwa**,**Abdesslam**,**Safaa**,**Norhen**,**Meriam**,**Rihem**,**Zineb**,**Bilel**,**Nazim**,**Islem** }.*

*A mon oncle adoré « **Chemss-Eddine** » et sa femme «**Fadia Khiat** » je les remercie pour leur disponibilités rien que pour moi, je n'oublierais jamais les moments partagés avec vous et vos adorable petits anges « **Youcef** » et « **Yamina** » que Dieu vous bénisse de joie et bonheur.*

*A « **Amine** Hadj-Saïd » mon confident, je te remercie pour tout ce que tu es pour moi , pour la confiance que tu ma offert, j'espère que notre duo ne perd jamais ces qualités et ces valeurs.*

*A l'adorable femme «**Mama Nawel**» je suis très honorée, sache que vous participez à mon bonheur*

*Au meilleurs ami (e)s, à mes très cher copines : **Rania** Arbaoui "ma jumelle" qui ma tjrs soutenue,**Kamila** Attar "ma sœurlette" **Rania** Lechlech "ma précieuse sœur",**Nour Mehdid**, la meilleur binôme ne change surtout pas A mes adorables copines : **Ibtissem** Hammoumi ,**Meriam** Zerwali ,**Ibtissem** Mekkaoui .*

Dédicaces :

Je dédie cet événement marquant de ma vie à la mémoire de mon grand-père Si Abd El-kader Mehdid
” il me manque trop “

À Mon cher père

la personne qui a su m’inculquer la bonne éducation, le sens de la responsabilité, la forte personnalité,
l’optimisme et la confiance en soi face aux difficultés de la vie.

À ma chère mère

Qui m’a soutenu et encouragé durant mon parcours ,Qu’elle trouve ici le témoignage de ma profonde
reconnaissance

À ma soeurs : Kawter j’espère que son parcours d’études médecine sera épanoui et plein de réussite

Sans oublier mes deux petits frères adoré Abd El-nour et Chamsse El-dine.

A mon fiancé Kadiro ,je le remercie pour les efforts et les moments passée avec lui durant mon
expérience et son encouragement

A mes aimables cousines (Imane , Khouloud , Youssra , Wissem)

A mon binôme et ma très chère copine Bedra Hadj-Said

À mes collègues (zahra , samiha , imane , sanaa).

À toutes les familles Mehdid et Bekhiche grand et petit, du pré ou du loin.

Sommaire

<i>Introduction général</i>	1
-----------------------------------	---

Chapitre I : Étude bibliographique

<i>I-Introduction</i>	4
<i>II- Les catalyseurs à base métal-phosphate</i>	4
<i>II-1-les différents types catalyseur métal-phosphate</i>	4
<i>II-2-L'utilisation des catalyseurs métal- phosphate</i>	5
<i>III- Méthodes de préparation des catalyseurs de à base de métal- phosphate</i>	6
<i>III-1-Méthode de préparation par précipitation</i>	6
<i>III-2-Méthode hydrothermale</i>	7
<i>V -Les propargylamines</i>	7
<i>VI- Méthode de synthèse de propargylamine</i>	8
<i>VI-1-Couplage A3</i>	9
<i>VI-2-Couplage KA2</i>	10
<i>VI-3-Couplage AHA</i>	10
<i>VII-Catalyseurs utilisés pour la synthèse de propargylamine</i>	11
<i>VII-1-Le catalyseur à base de cuivre</i>	11
<i>VII-2-Les catalyseurs à base de Fer</i>	12
<i>VIII-Conclusion</i>	15
<i>Références bibliographique</i>	16

Chapitre II : Résultats et Discussions

<i>I-Introduction</i>	17
<i>II- Caractérisations de catalyseur:</i>	17
<i>II-1- Caractérisation par Infrarouge IR</i>	17
<i>II-2- Caractérisation par RAMAN</i>	18
<i>II-3-Caractérisation par DRX</i>	19
<i>II -4- Caractérisation par MEB-EDX</i>	20
<i>III- Synthèse de propargylamines avec différentes amines</i>	21
<i>III-2- Mécanisme</i>	22
<i>IV- Analyse des propargylamine par infrarouge</i>	23
<i>IV -1-IR de propargylamine 4-(3-phenylprop-2-ynyl) morpholine</i>	23
<i>IV-2- IR de propargylamine a base de dibutylamine</i>	24
<i>V-Conclusion</i>	25
<i>Références</i>	26

Chapitre III : Étude Expérimentale

<i>I-Introduction</i>	27
<i>II-Produits chimiques utilisés au cours de l'étude</i>	27
<i>III- Préparation de catalyseur FeCuPO₄</i>	28
<i>IV- Synthèse de propargylamine</i>	28
<i>IV-1-Mode opératoire générale</i>	29
<i>V- Les Méthodes de caractérisation</i>	32
<i>V-1-Spectroscopie Infrarouge (IR)</i>	32
<i>V-2- La spectroscopie Raman (Raman)</i>	33
<i>V-3- Diffraction des Rayons X (DRX)</i>	34
<i>V-4- Microanalyse X couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB /EDX)</i>	36
<i>V-5- Chromatographie sur couche mince</i>	37
<i>V-6-Chromatographe sur colonne</i>	38
<i>Références</i>	40
<i>Conclusion général</i>	41

Liste des schémas

Chapitre I : Etude bibliographique

<i>Schéma 01-1 : La synthèse de 4-quinolones ...</i>	5
<i>Schéma 01-2 : La synthèse d'imidazoles ...</i>	5
<i>Schéma 01-3 : La synthèse de dérivés de polyhydroquinoléine ...</i>	6
<i>Schéma 01-4 : Couplage A3 entre une amine, un aldéhyde et un alcyne ...</i>	9
<i>Schéma 01-5 : Couplage KA2 entre une amine, une cétone et un alcyne ...</i>	10
<i>Schéma 01-6 : Couplage AHA entre un alcyne, un halogène et une amine ...</i>	11
<i>Schéma 01.7: Synthèse de propargylamine à base de aldéhydes, alcyne, et hydroxylamine ...</i>	11
<i>Schéma 01.8 : Synthèse de propargylamine à base d'arylazides, d'aldéhydes et une amine</i>	12
<i>Schéma 01.9 : Couplage A3 entre une amine, un aldéhyde et phénylacétylene ...</i>	13

Chapitre II : Résultats et Discussions

<i>Schéma 02.1 : Réaction de propargylamine (N,N-diethyl-3-phenylprop-2-yn-1 amine) à base de diethylamine ...</i>	21
<i>Schéma02.2 : Mécanisme proposé pour le couplage A3 d'un formaldéhyde, morpholine et phénylacétylene sur un catalyseur FeCuPO₄ ...</i>	22

Chapitre III : Etude Expérimentale

<i>Schéma 03.1 : Couplage A3 entre une amine, un aldéhyde et un alcyne ...</i>	28
<i>Schéma 03.2 : Synthèse de propargylamine par couplage A3 ...</i>	29
<i>Schéma03. 3 : Synthèse de propargylamine à partir du couplage A3 ...</i>	30
<i>Schéma 03.4 : Synthèse de propargylamine à partir du couplage A3 ...</i>	31

Liste des Figure

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure 01.1 : Structure de catalyseur phosphates de cuivre	7
Figure 01.02 : Structure de propargylamine	8
Figure 01.03 : Quelque exemple de propargylamines utilisées dans le domaine de la pharmacie	8
Figure 01.4 : Structure de catalyseur Fe_3O_4	13

Chapitre II : Résultats et Discussions

Figure02.1 : Spectre IR de catalyseur $FeCuPO_4$	17
Figure 02.2 : Spectre RAMAN de catalyseur $FeCuPO_4$	18
Figure 02 .3 : Image Raman de catalyseur $FeCuPO_4$	18
Figure 02.4 : Spectre Caractérisation par DRX de catalyseur $FeCuPO_4$	19
Figure 02 .5 : Spectre Caractérisation par EDX de catalyseur $FeCuPO_4$	20
Figure 02 .6 : Les images MEB	20
Figure 02 .7 : Spectre IR de propargylamine a base de morpholine	23
Figure 02 .8 : Spectre IR de propargylamine a base de dibutylamine ...	24

Chapitre III : Etude Expérimentale

Figure 03 .1 :Structur <i>N,N</i> -diethyl-3phenylprop-2-yn-1-amine	29
Figure 03.2 structur 4(3-phenylprop-2-ynyl) morpholine	30
Figure 03 .3 :Structur <i>N</i> -butyl- <i>N</i> -(3-phenylprop-2-ynyl) butan-1-amine.....	31
Figure 03.4 : Spectroscopie Infrarouge	33
Figure 03.5 : La spectroscopie Raman (Raman)	33
Figure 03.6 : Diffraction des Rayons X (DRX).....	34
Figure 03.7 : Principe Diffraction des Rayons X (DRX)	35
Figure 03.8 : Chromatographie sur couche mince.....	37
Figure 03.9 : Mise en évidence de produit par CCM	38
Figure 03-10 : Chromatographe sur colonne.....	39

Liste des Tableaux

Chapitre I : Étude bibliographique

Tableau01.1 : Quelque résultat de couplage A3 catalysée par Fe/TiO₂..... 14

Tableau 01.2 : Quelque condition de la réaction A3 catalysé par le Fer.....15

Chapitre II : Résultats et Discussions

Tableau02 .1. Synthèse de propargylamine par le catalyseur FeCuPO₄.....21

Chapitre III : Étude Expérimentale

Tableau 03.1 : Propriétés des produits utilisés 27

Abréviation

LCOSCO : Laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique

A3: Alcyne, Aldéhyde, Amine.

AHA : Alcyne, Haloalcane , Amine.

KA2 : Alcyne , Cétone , Amine.

h : Heure.

°C: Degré Celsius.

Rdt: Rendement

mL : Millilitre.

mol : Mole.

mg : milli Gramme.

nm : nanomètre.

g : Gramme.

Cm : centimètre cube.

M : masse molaire.

mmol : milli mole.

µm : Micro mettre.

Cm : Centimètre.

mA : milliampère

MEB : Microscopie électronique à balayage.

CCM : chromatographie sur couche mince.

IR : Infrarouge

DRX : diffraction des rayons X.

UV : Ultra violé.

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.

Rf : Rétention frontale.

A decorative border of graduation caps (mortarboards) with gold tassels, arranged in a frame around the central text. The caps are positioned at the top, left, and bottom right corners of the frame.

Introduction général



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

«**Qu'est-ce qu'un nanomatériau ?** ». Alors que la définition universelle d'un nanomatériau indique que c'est un matériau qui a au moins une de ses dimensions inférieure à 100 nm, la définition restrictive indique qu'un nanomatériau possède des propriétés qui dépendent de façon intrinsèque de la taille des grains^[1]. Leur utilisation dans la catalyse est l'une des voies qui ont pris un essor formidable^[2]

Les matériaux à base de métal-phosphate présentent une large application catalytique à cause de leurs structure cristallin et la présence de trois fonctions découlant le rôle du groupement structural élémentaire comme les tétraèdres $[\text{PO}_4]$ ^[3]

- **une fonction structurante** présente dans la plupart des matériaux. Les divers types de groupements phosphatés constituent la partie essentielle de la charpente cristalline et même vitreuse.
- **une fonction de transfert** Les groupements phosphatés jouent le rôle essentiel dans la propriété en se déplaçant d'une phase à une autre : c'est le cas typique des engrais et des biomatériaux.
- **une fonction inductive** Les propriétés des matériaux mettant en jeu cette fonction dépendent directement ou indirectement du caractère covalent de la liaison phosphore oxygène des groupements $[\text{PO}_4]$.

L'objectif de l'utilisation des phosphates est de minimiser les émissions nocives, de réduire l'énergie impliquée et de réduire l'utilisation de solvants. Parmi les catalyseurs phosphatés les plus utilisés, on peut citer les phosphates d'aluminium, de zirconium, de vanadium, de titane. ^[4]

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 a une biodiversité et des hétérocycles ^[5].

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 ^[6].

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 ^[7]

- ❖ Dans le cadre de ce travail, nous avons préparé un nouveau catalyseur nanostructuré FeCuP. Et nous avons par la suite étudié leur activité dans le couplage A3 pour la synthèse de propargylamine.
- 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 les différents résultats de caractérisations et de tests catalytiques.
- ✓ Le dernier chapitre est consacré à la partie expérimentale et les méthodes de caractérisations et à la fin, on termine par une conclusion générale.

Référence :

- [1] F. Sallem ,thèse,Université Bourgogne Franche-Comté, **2017**.
- [2] J.-P. Dupuy and F. Roure, Conseil Général des Mines et Conseil Général des Technologies de l'Information **2004**.
- [3] H. Boukerma, mémoire master , université mentouri constantine **2011**,11.
- [4] S. Sebti, M. Zahouily and H. Lazrek, Covaphos II,Marocco, **2006**, 4, 19-21.
- [5] G. Shore, W. J. Yoo, C. J. Li and M. G. Organ, Chemistry–A European Journal **2010**, 16, 126-133.
- [6] A. Albreht, I. Vovk, J. Mavri, J. Marco-Contelles and R. R. Ramsay, Frontiers in chemistry **2018**, 6, 169.
- [7] A. KECHE,mémoire master,UniversitéTlemcen,**2017**.

***Chapitre I : Étude
bibliographique***



I-Introduction :

Ce chapitre présente des rappels bibliographiques sur l'utilisation des catalyseurs dans la synthèse organique et dans la synthèse des propargylamines par couplage A3. Nous présentons aussi le domaine d'utilisation des catalyseurs métal-phosphate et la méthode de leur préparation.

II-Les catalyseurs à base métal-phosphate :

Les matériaux métal-phosphate c'est une famille très large, ils sont appliqués dans différents domaines suivant le métal utilisé et la structure obtenue, comme les matériaux de Lithium phosphate qu'ont été utilisés largement dans l'électrochimie comme des électrodes.

II-1-les différents types de catalyseur métal-phosphate :

☞ Les phosphates de cuivre de type $Cu_xM_2(PO_4)_3$ ($x=0,5$ pour Cu^{2+} ; $x=1$ pour Cu^+) ($M=Ti, Zr$) sont des matériaux remarquables par leurs propriétés catalytiques et luminescentes. ils sont utilisés dans^[1] :

- ✓ La fabrication d'engrais superphosphates.
- ✓ Les liants pour les matériaux réfractaires et céramiques.
- ✓ La synthèse de produits pharmaceutiques.

☞ Le phosphate de sodium et de nickel $NaNiPO_4$ a été synthétisé par cristallisation à partir de solution salines contenant les métaux et l'acide phosphorique sous un traitement thermique. La structure de ce matériau est composée d'octaèdres NiO_6 et les tétraèdres PO_4 disposés en colonnes et les cavités de la structure contiennent des ions Na^+ ^[2]

☞ Les phosphates de nickel avec différentes structures sont développés par différentes méthodes. Les structures de NiPO-a sont des nanotubes moins ordonnés de différentes longueurs et NiPO-b, NiPO-c, ils sont disposés sous forme de film poreux nanofeuillé semblable à une fleur. Tandis que NiPO-d est un empilement de nanocristaux.^[1]

Unnikrishnan et coll.^[3] ont préparé les FePO mésoporeux par précipitation de FePO₄ à partir d'une solution aqueuse de Fe(NO₃)₃.9H₂O et Na₂HPO₄. Cette méthode de préparation donne des FePO méso poreux qui est confirmé par analyse DRX et BET. Ce matériau est préparé aussi par un mélange de Fe(NO₃)₃.9H₂O et Na₂HPO₄.

II-2-L'utilisation des catalyseurs métal- phosphate :

Samadi et coll.^[4] Ont développé une nouvelle méthode de synthèse des 4-quinolones. Le catalyseur multivalent FePO₄ est préparé par reflux dans du diphényléther (schéma 01).

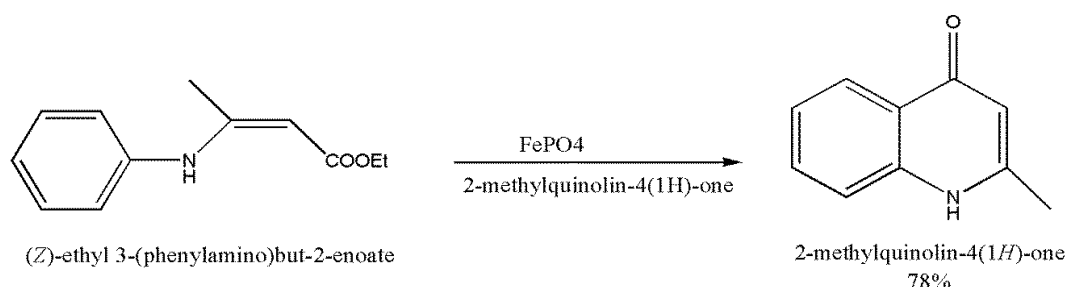


Schéma 01-1 : La synthèse de 4-quinolones

Behbahani et coll.^[5] Ont étudié la synthèse de divers imidazoles tétra aryles par la condensation de quatre composants le benzil ou benzoïne, l'aldéhyde, l'amine et d'acétate d'ammonium) dans l'éthanol utilisant le FePO₄ anhydre comme catalyseur (schéma 02).

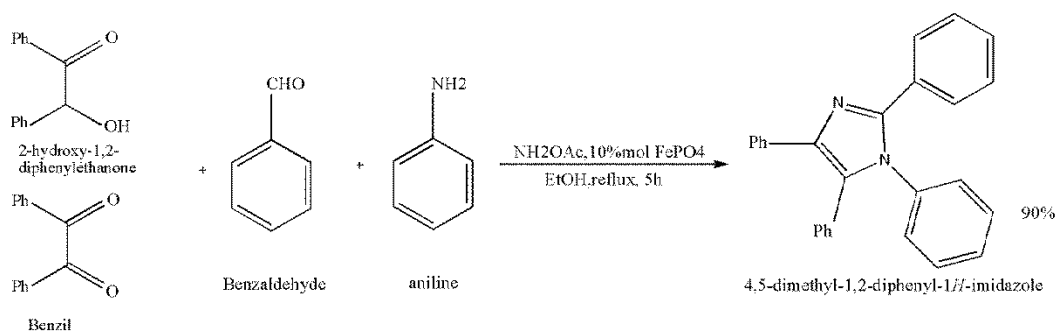


Schéma 01-2 : La synthèse d'imidazoles.

Les dérivés de polyhydroquinoléine ont été synthétisés par le même groupe. Ils ont utilisé le phosphate de fer (III) dans de l'éthanol sous reflux (schéma 03). Des bons rendements ont été obtenus qui varie entre 50-90%.^[5]

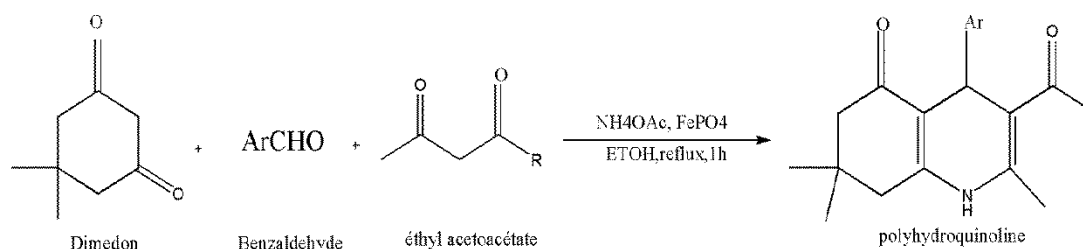


Schéma 01-3 : La synthèse de dérivés de polyhydroquinoléine

III- Méthodes de préparation des catalyseurs de à base de métal- phosphate :

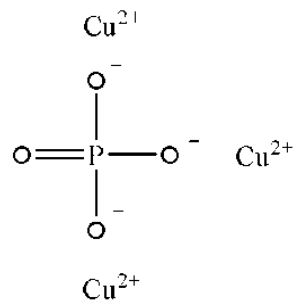
Nombreux phosphates ont été utilisés dans la catalyse hétérogène solide/liquide. Ceci a été possible grâce à leur structure, plusieurs méthodes :

III-1-Méthode de préparation par précipitation :

C'est une réaction durant la quelle un produit très peu soluble est formé. Ce produit peu soluble se nomme précipité et se dépose généralement au fond du récipient. La formation d'un précipité peut être la suite de la réaction entre deux solutions électrolytes.

Les phosphates de cuivre sont des matériaux remarquables par leurs propriétés catalytiques et luminescentes. Ils ont été synthétisés dans des procédés humides par Précipitation de la solution, suivie de processus de torréfaction dans l'air à 600 et 900 ° C.

La structure de ces matériaux a été étudiée avec diverses techniques. Puis il a été testé dans la transformation de fructose sous pression à chaud dans l'eau.^[6]



tricopper(II) monophosphate

*Figure 01.1 : structure de catalyseur phosphates de cuivre***III-2-Méthode hydrothermale :**

Le traitement hydrothermal permet de cristalliser des matériaux céramiques dont la vitesse de cristallisation est trop lente dans les conditions standards ou de précipiter des phases qui ne sont pas stables dans ces conditions. Elle est aussi la méthode la plus utilisée pour la synthèse des nanotubes de taille nanométrique, cette dernière est basée sur des réactions qui se produisent en présence d'un équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur sous une température et une pression élevées ($T > 100^\circ\text{C}$ et $P > 1 \text{ bar}$)^[7].

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...)^[8]

Dans cette méthode généralement, on utilise les réactions sous pression ou des Téflon. Elle se réalise en deux étapes hydrothermales :

1. les réactifs ont été mélangés dans un autoclave de Téflon avant d'être chauffés hydrothermiquement dans un four
2. 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

V - Les propargylamines :

Les propargylamines sont une famille de composés organiques possédant des propriétés uniques, qui a fait l'objet de vaste recherche avec une intensité toujours croissante, l'intérêt scientifique grandissant autour de ces composés est en partie à cause de la nature bioactive manifestée.

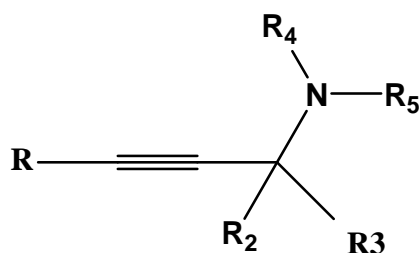


Figure 01.02 : structure de propargylamine

Ils sont des précurseurs utilisés dans la synthèse des produits pharmaceutiques comme : Depenille, ladostigil, rasagiline et autres, se sont aussi des intermédiaires pour les synthèses totales de certains produits naturels, la figure 3 montre quelques exemples de propargylamines utilisées dans le domaine de la pharmacie^[9]

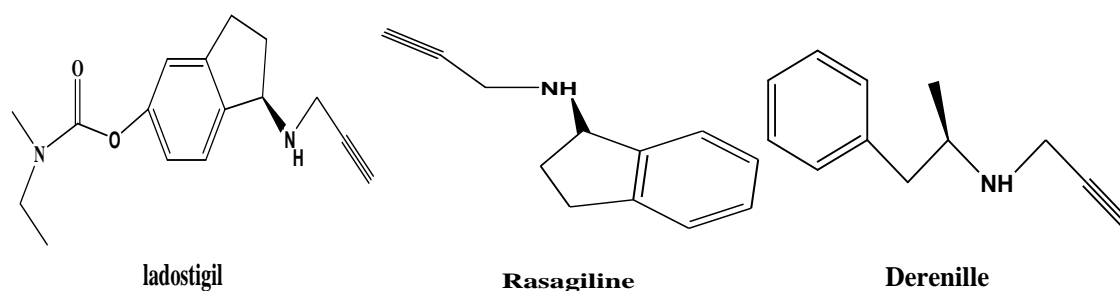


Figure 01.03 : quelques exemples de propargylamines utilisées dans le domaine de la pharmacie

VI- Méthode de synthèse de propargylamine :

Les propargylamines sont 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, d'une cétone, ou d'un halo-alcane.^[10]

VI-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 iminium 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'H₂O.

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^[11].

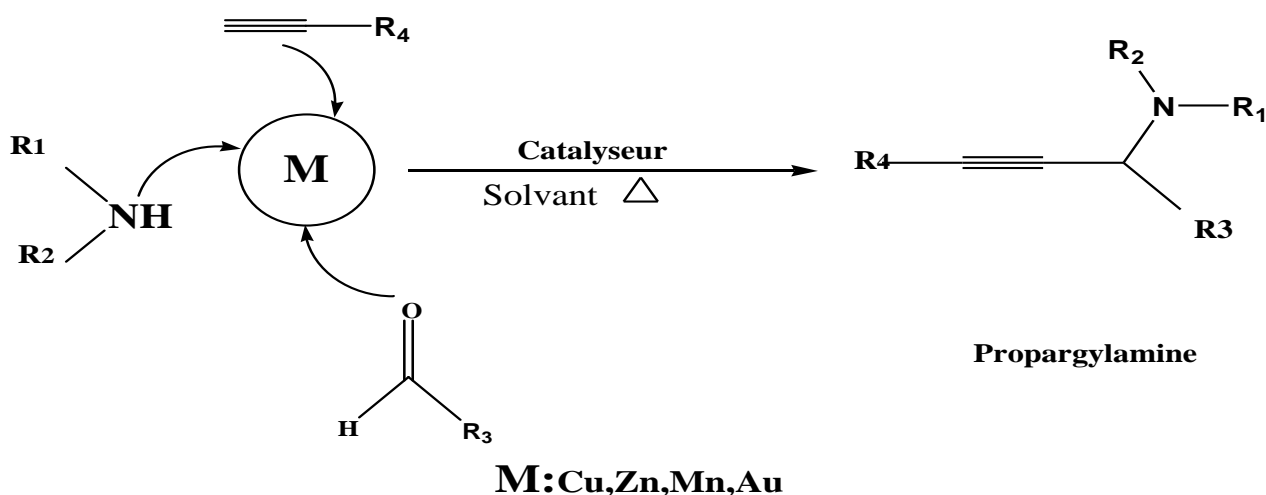


Schéma 01-4 : Couplage A3 entre une amine, un aldéhyde et un alcyne.

VI-2-Couplage KA2

Le couplage KA2 consiste à faire réagir une cétone, une amine et un alcyne en présence d'un catalyseur, dans ce cas l'aldéhyde a été remplacé par une cétone, le schéma suivant montre le mécanisme proposé.

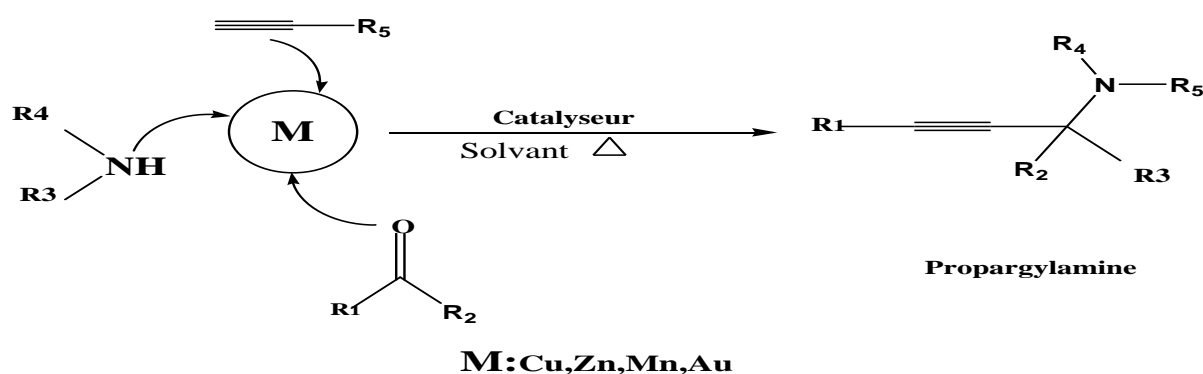


Schéma 01-5 : Couplage KA2 entre une amine, une cétone et un alcyne.

VI-3-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 :

- 1- La réaction de CH_2Cl_2 et l'amine donne (chloro-N, N- R_1R_2 - Sel de chlorure de méthammonium)
- 2- Ce composé produit du chloro-N, NR_1R_2 - Méthanamine en donnant de l'acide chlorhydrique HCl .
- 3- Enfin, le chloro-N, NR_1R_2 -méthanamine réagit avec une molécule de phénylacétylène adsorbé sur la surface du catalyseur pour donner la propargylamine.

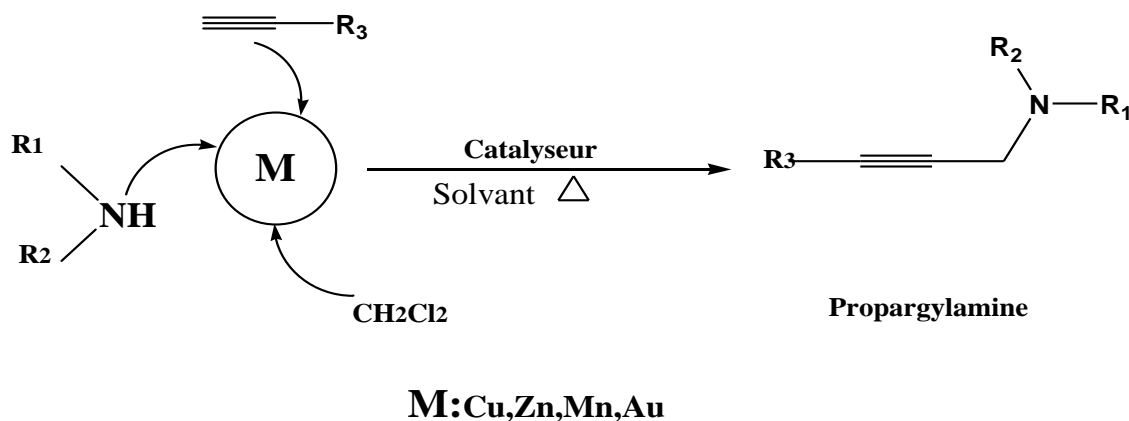


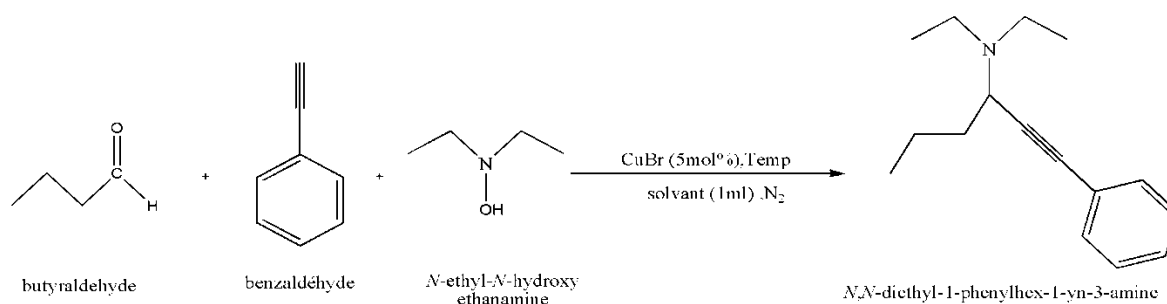
Schéma 01-6 : Couplage AHA entre un alcyne, un halogène et une amine.

VII-Catalyseurs utilisés pour la synthèse de propargylamine :

➤ **Couplage A3 :** Plusieurs métaux ont été utilisés pour catalyser la synthèse de propargylamines par couplage A3 dans des conditions homogènes les catalyseurs homogènes sont généralement corrosifs^[6]

VII-1-Les catalyseurs à base de cuivre :

❖ En Homogène le $\text{CuBr}^{[13]}$ a été développée pour catalyser la réaction de couplage à trois composants d'aldéhydes, d'alcynes, et d'hydroxylamines conduisant aux propargylamines. Les rendements de 58%.



❖ un nouveau catalyseur Cu (I) –MOF^[14] hautement efficace pour la synthèse A3 de propargylamines dans des conditions sans solvant. Les propargylamines ont été obtenus avec des bons rendements, à excellents, en particulier lorsque la pipéridine a été utilisée comme composant amine secondaire.

- ❖ Le Fe-I₂-CuBr^[15] a été développé avec succès un nouveau protocole de synthèse pour la préparation de dérivés de propargylamine via des réactions de couplage à trois composants d'arylazides, d'aldéhydes et une amine

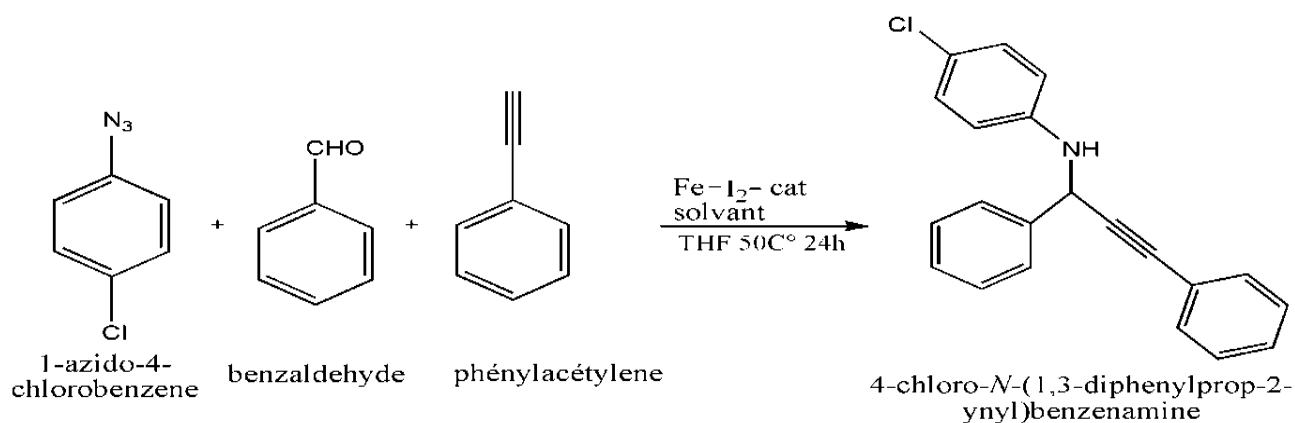


Schéma 01.8 : synthèse de propargylamine à base d'arylazides, d'aldéhydes et une amine

- ❖ En Hétérogène CuHAP^[16] a catalysé la réaction de couplage à trois composants de benzaldéhyde, de pipéridine et phénylacétylène dans l'acétonitrile à reflux et le mélange a été agité pendant 6 h, ensuite le CuSBA-15^[17] a été efficace dans le couplage A3 car il possède une structure de pores bidimensionnelle ordonnée et grande surface spécifique. Le catalyseur a montré une excellente performance pour la synthèse des propargylamines avec des rendements élevés dans un temps de réaction court.
- ❖ Le CuO nanocristallin^[18] est utilisé dans la réaction de benzaldéhyde, pyrrolidine, phénylacétylène dans le toluène à 90 ° C. la réaction a donné la propargylamine correspondante, N- (1,3- diphényl-2-propynyl) pyrrolidine avec un rendement de 98%.

VII-2-Les catalyseurs à base de Fer :

- ❖ En Homogène Eshghi et coll.^[19] Ont utilisé le Fe(HSO₄)₃ pour la synthèse efficace de propargylamines par couplage à trois composants d'aldéhydes, amines et phénylacétylène via activation C-H. Le FeCl₃ est utilisé à une température relativement basse, sans solvant dans l'air pendant 14 h.

❖ En hétérogène les nanoparticules de Fe_3O_4 sont synthétisées sur du SBA-15 mésoporeux par une approche «in situ»^[20]. L'activité catalytique du matériau nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SBA-15}$ a été testée avec succès pour la réaction de couplage à trois composants d'aldéhyde, d'amine et d'alcyne. La très grande surface et la meilleure dispersion du Fe_3O_4 nanoparticules sur SBA-15 est peut-être le facteur clé de son excellente activité catalytique pour A3 réaction de couplage. Le catalyseur est récupérable magnétiquement et réutilisable jusqu'à 5 fois sans perte d'activité importante.

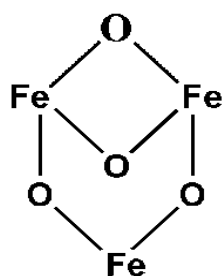


Figure 01.4 : structure de catalyseur Fe_3O_4

Le Fe/TiO_2 ^[21] est avéré d'être un catalyseur efficace pour A3 réaction de couplage dans des conditions sans solvant et irradiation par micro-ondes. Les rendements obtenus de propargylamines varient de 60 à 90%.

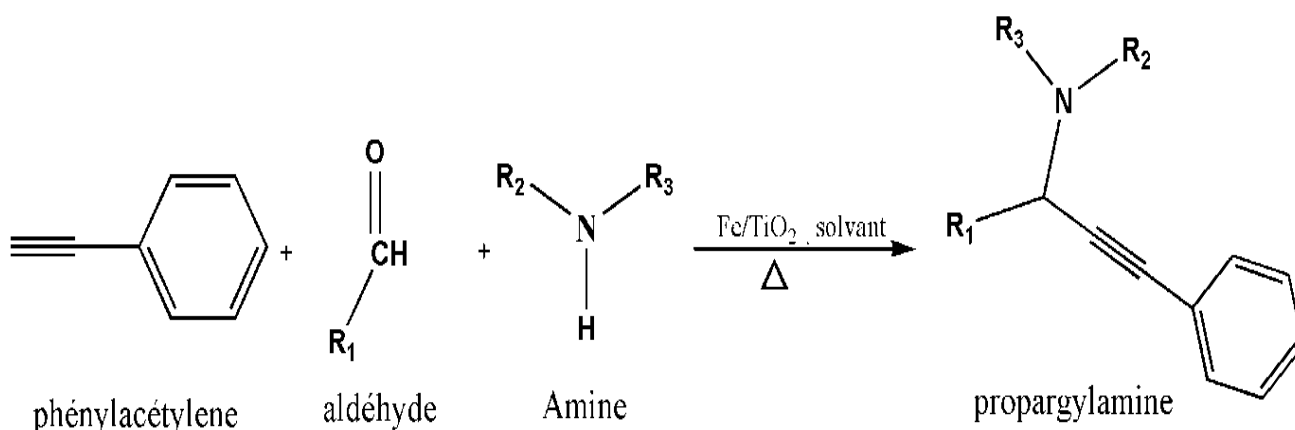


Schéma 01.9 : Couplage A3 entre une amine, un aldéhyde et phénylacétylène.

Tableau01.1 : Quelque résultat de couplage A3 catalysée par Fe/TiO₂

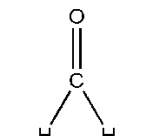
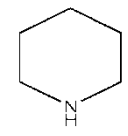
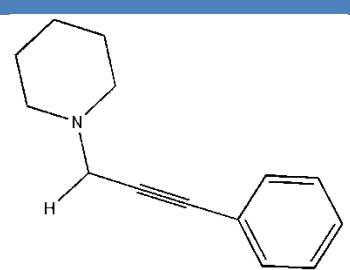
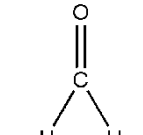
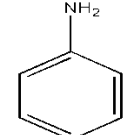
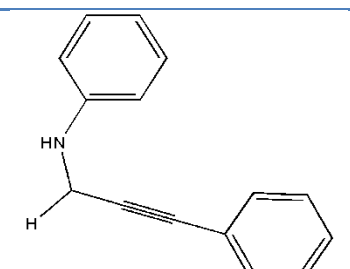
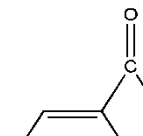
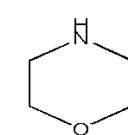
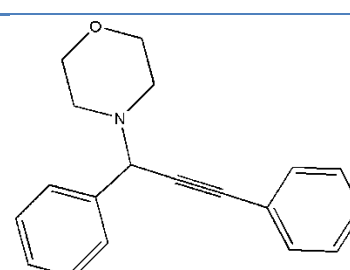
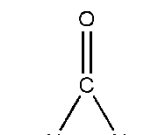
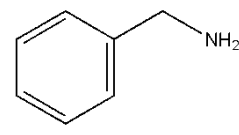
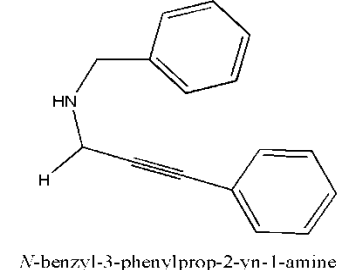
	Aldéhyde	Amine	propargylamine	Rdt%
1	 formaldehyde	 piperidine	 1-(3-phenylprop-2-ynyl)piperidine	94
2	 formaldehyde	 aniline	 N-(3-phenylprop-2-ynyl)benzenamine	88
3	 benzaldehyde	 morpholine	 4-(1,3-diphenylprop-2-ynyl)morpholine	82
4	 formaldehyde	 Benzylamine	 N-benzyl-3-phenylprop-2-yn-1-amine	85

Tableau 01.2 : Quelques conditions de la réaction A3 catalysée par le Fer

Catalyseurs	Solvants	Temp ^r (°C)	temps	Réf
Fe ₃ O ₄ /SBA-15	Toluène	110	8h	[20]
FeCl ₃	Sans solvant	70	14h	[22]
Fe/TiO ₂	Sans solvant	54	15 min	[21]

VIII-Conclusion :

Nous avons conclu que :

- ✓ Différents catalyseurs homogènes et hétérogènes ont été décrits pour synthétiser les propargylamines, parmi ces catalyseurs, les catalyseurs à base de cuivre et fer
- ✓ Les méthodes les plus connues pour la synthèse de propargylamine sont AHA, A3 et KA2
- ✓ Les conditions opératoires influent sur l'activité des catalyseurs dans le couplage A3
- ✓ La structure des matériaux métal-phosphate est influencée par :
 - La méthode de préparation
 - Le traitement après préparation
- ✓ Les matériaux métal-phosphate ont été utilisés dans l'électrochimie et quelques réactions organiques
- ✓ Les matériaux métal-phosphate ne sont jamais utilisés dans le couplage A3 ou un autre pour donner les propargylamines

Référence :

- [1] M. B. Feras, M. B. Smain and M. B. Cherifa, **27/08/ 2020**, page 11.
- [2] I. Korchemkin, I. Pet'kov, V. Kurazhkovskaya and E. Y. Borovikova, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, 60, 265-269.
- [3] D. Yu, J. Qian, N. Xue, D. Zhang, C. Wang, X. Guo, W. Ding and Y. Chen, *Langmuir* **2007**, 23, 382-386.
- [4] S. Samadi and F. K Behbahani, *Chemical Methodologies* **2018**, 2, 181-185.
- [5] F. K. Behbahani and M. Homafar, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* **2012**, 42, 291-295.
- [6] P. Khemthong, P. Daorattanachai, N. Laosiripojana and K. Faungnawakij, *Catalysis Communications* **2012**, 29, 96-100.
- [7] F. Sallem in *Synthèses optimisées et caractérisations avancées de nanotubes de titanate et de leurs fonctionnalisations: vers l'élaboration de nanovecteurs de molécules thérapeutiques*, . Université Bourgogne Franche-Comté, **2017**.
- [8] H. Bouchareb . université des freres mentouri-costantine, **22 Mai 2017**, p. 30.
- [9] I. Bolea, A. Gella and M. Unzeta, *Journal of neural transmission* **2013**, 120, 893-902.
- [10] M. Syamala, *Organic Preparations and Procedures International* **2009**, 41, 1-68.
- [11] A. BERRICHI . cuniv aintemouchent, **06/2015**, p. 23.
- [12] A. Berrichi, R. Bachir, M. Benabdallah and N. Choukchou-Braham, *Tetrahedron Letters* **2015**, 56, 1302-1306.
- [13] N. Guo and J.-X. Ji, *Tetrahedron Letters* **2012**, 53, 4797-4801.
- [14] P. Li, S. Regati, H.-C. Huang, H. D. Arman, B.-L. Chen and J. C.-G. Zhao, *Chinese Chemical Letters* **2015**, 26, 6-10.
- [15] K. Zhang, Y. Huang and R. Chen, *Tetrahedron Letters* **2010**, 51, 5463-5465.
- [16] B. M. Choudary, C. Sridhar, M. L. Kantam and B. Sreedhar, *Tetrahedron Letters* **2004**, 45, 7319-7321.
- [17] M. Srinivas, P. Srinivasu, S. K. Bhargava and M. L. Kantam, *Catalysis today* **2013**, 208, 66-71.
- [18] M. L. Kantam, S. Laha, J. Yadav and S. Bhargava, *Tetrahedron Letters* **2008**, 49, 3083-3086.
- [19] H. Eshghi, G. H. Zohuri and S. Damavandi, *European Journal of Chemistry* **2011**, 2, 100-103.
- [20] D. Bhuyan, M. Saikia and L. Saikia, *Catalysis Communications* **2015**, 58, 158-163.
- [21] D. A. Kotadia and S. S. Soni, *Applied Catalysis A: General* **2014**, 488, 231-238.
- [22] P. Li, Y. Zhang and L. Wang, *Chemistry—A European Journal* **2009**, 15, 2045-2049.

A decorative border of graduation caps (mortarboards) with gold tassels, arranged in a frame around the central text. The caps are scattered along the top and left edges of the page.

***Chapitre II : Résultats et
Discussions***



I-Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter :

Les différents résultats concernant la caractérisation de catalyseur FeCuPO_4 et qui est caractérisé par les techniques suivantes :

1. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF).
2. La spectroscopie Raman (Raman).
3. Diffraction des Rayons X (DRX).
4. Microanalyse X couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB /EDX).

Dans la deuxième partie de ce chapitre on présenter les résultats de l'activité de catalyseur FeCuPO_4 dans le couplage A3

II-Caractérisations de catalyseur:

II-1-Caractérisation par Infrarouge IR:

La figure 1 présente le spectre infrarouge de catalyseur FeCuPO_4 . On remarque la présence des bandes caractéristiques aux Fe-O et P-O-H qui se trouvent à $500\text{-}550\text{ cm}^{-1}$.^[1] On remarque aussi l'apparition d'une bande situé à 1000 cm^{-1} qui correspond à la vibration de P-O-P^[2]. On a aussi la présence de bande O-H à $1650, 2340, 3280\text{ cm}^{-1}$ sachant que le catalyseur a été préparé en solution.

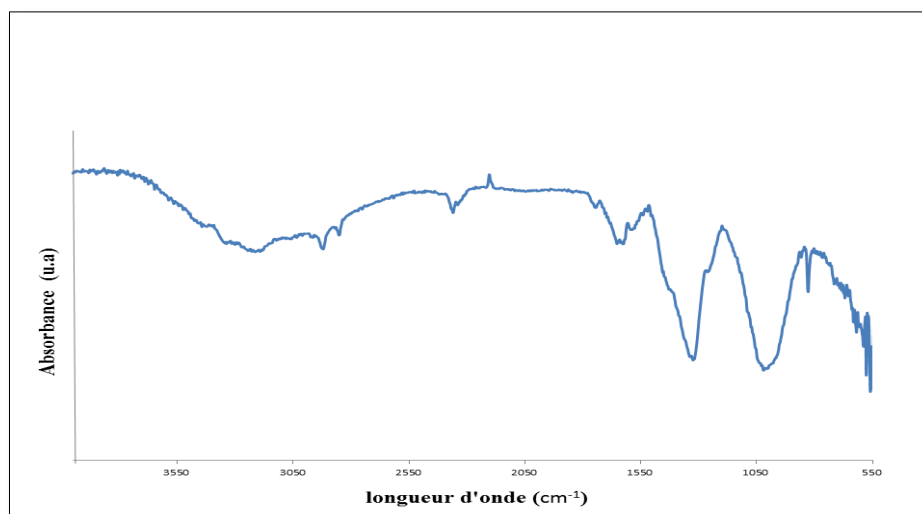


Figure02.1 : Spectre IR de catalyseur FeCuPO_4

II-2- Caractérisation par RAMAN :

La figure 2 montre le spectre de Raman, le spectre présente une bande de forte intensité situé à 1003 cm^{-1} , qui correspond à la liaison **P-O** ^[3]. Une bande de moyenne intensité inférieure à $(911-961) \text{ cm}^{-1}$, sont attribuées aux vibrations d'étirement symétriques intramoléculaires du **PO₄**.^[3] La figure de catalyseur prise par la spectroscopie Raman, montre que la structure de catalyseur est hétérogène avec des tailles différentes.

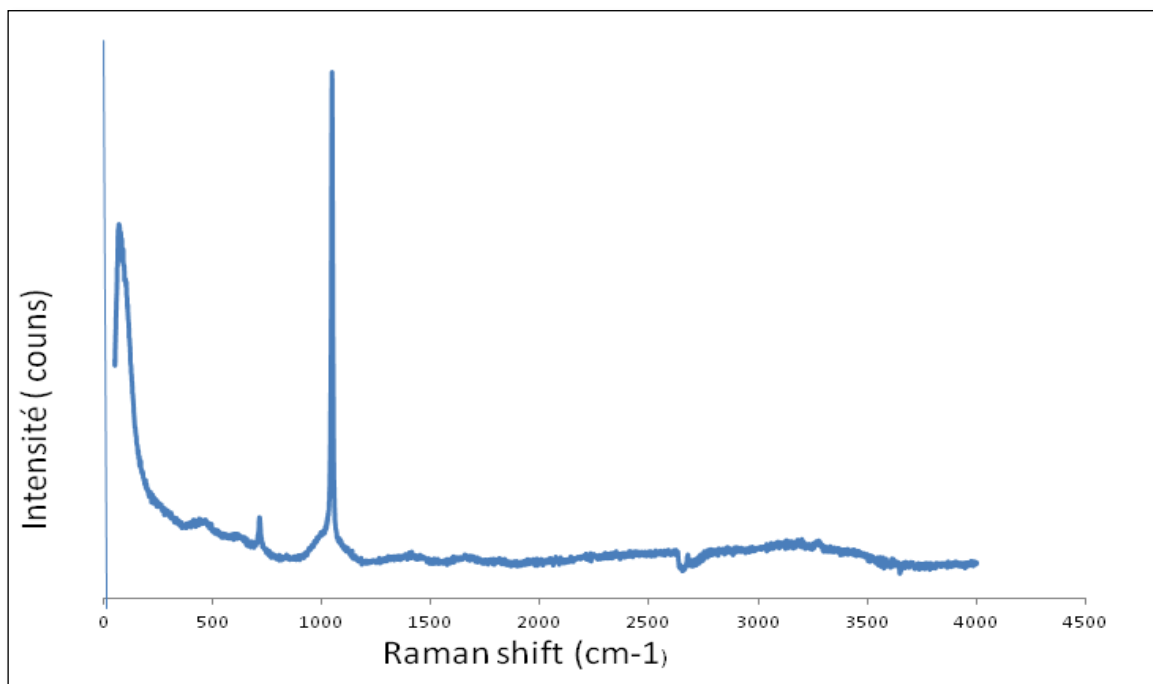


Figure 02.2: Spectre RAMAN de catalyseur FeCuPO₄

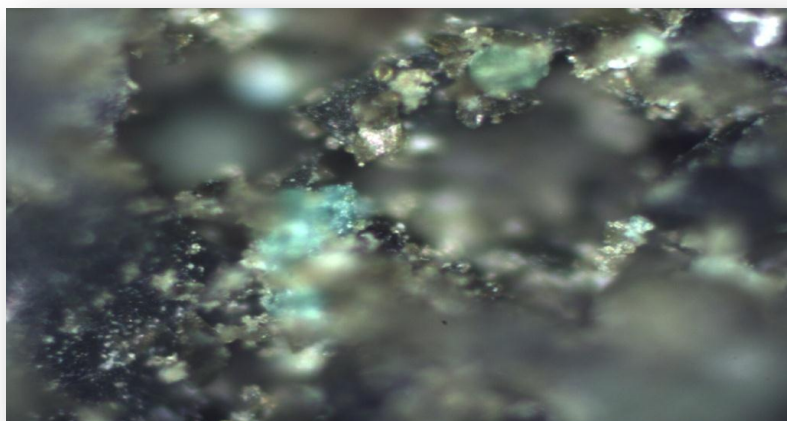


Figure 02 .3: image Raman de catalyseur FeCuPO₄

II- 3- Caractérisation par DRX :

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer les phases présentes sur chaque matériau et éventuellement d'évaluer les tailles des particules. La figure 4 montre la caractérisation par DRX de catalyseur FeCuPO_4 ,

Le diffractogramme montre que le matériau est cristallin. Des pics à forte intensité se présentent à 2θ égale à 38° et à faible intensité 2θ égale à 44° , ces deux pics sont caractéristiques au Cu_2O cristallin.^[4] D'autres pics à forte intensité situés à 2θ égale à 45° et à faible intensité à 52° sont caractéristiques au Cu ^[5] pur. Des pics sont présent à forte intense et faible intensité à 2θ égale à 27° et 21° respectivement sont caractéristiques au FePO_4 .^[6]

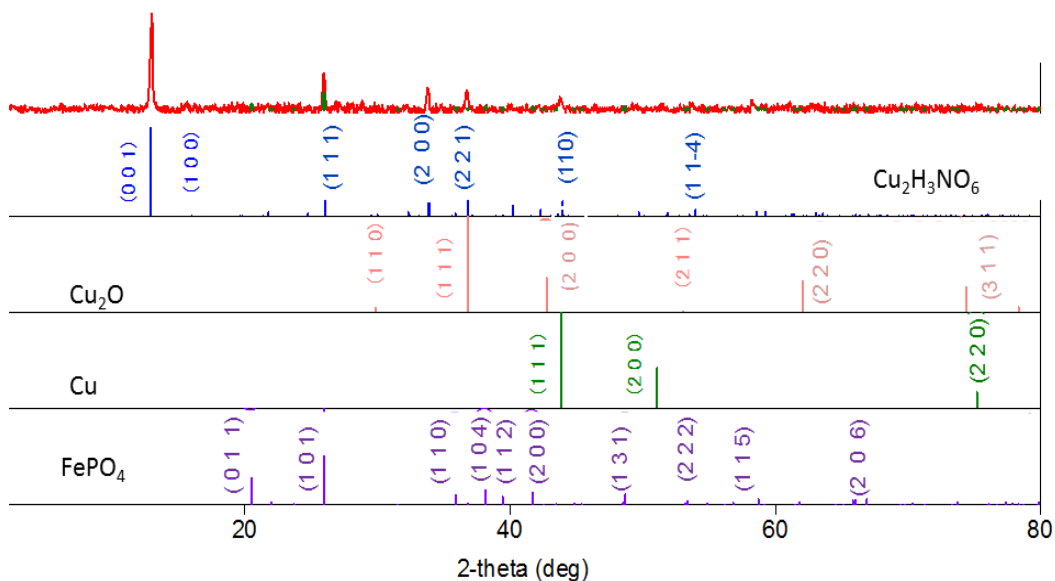


Figure 02.4 : Spectre Caractérisation par DRX de catalyseur FeCuPO_4

II -4- Caractérisation par MEB-EDX :

Le spectre 05 montre les analyses EDX de FeCuPO_4 . L'analyse montre que les métaux Fe, Cu, P sont présent dans le catalyseur sans complexation, les pics des éléments seuls cuivre, fer et phosphore et oxygène se trouvent à 8, 6,5, 2, 0,5, 0,5 keV respectivement.

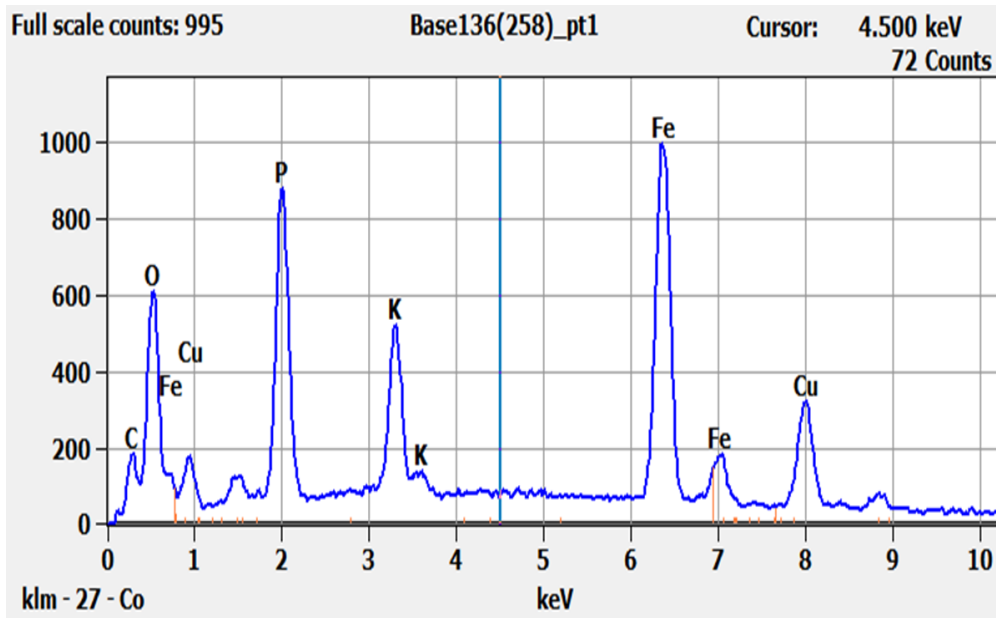


Figure 02 .5 : Spectre Caractérisation par EDX de catalyseur FeCuPO_4

- L'image MEB (figure 6) montre que le catalyseur FeCuPO_4 a une structure hétérogène avec la présence des différentes particules

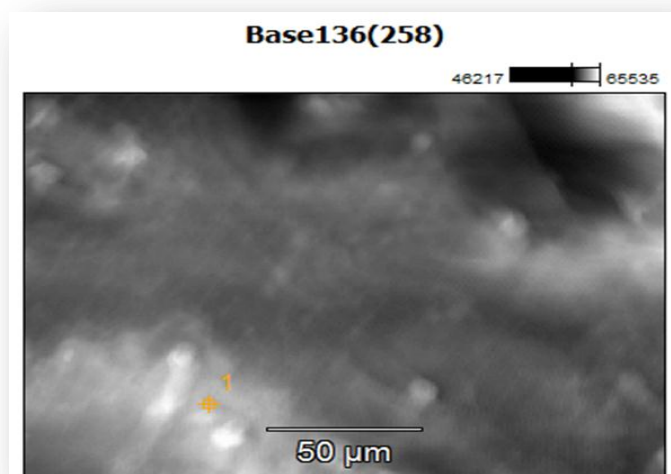


Figure 02 .6: Les images MEB

III- Synthèse de propargylamines avec différentes amines :

Nous avons synthétisé le propargylamine par la réaction de couplage A3 phénylacétylene et formaldéhyde et différents amines (schéma 1), les conditions opératoires sont prise par une étude effectuée l'année passée, le tableau 1 résume les résultats :

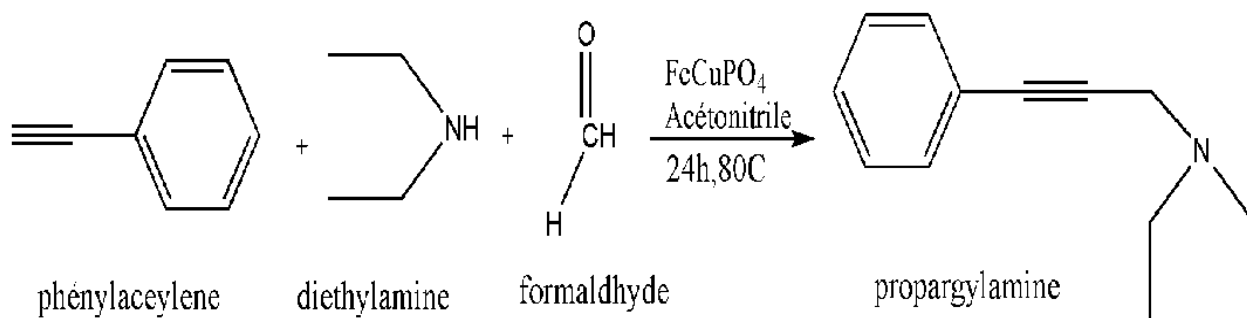
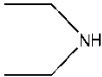
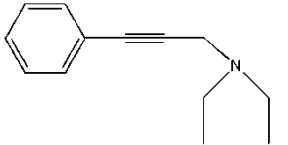
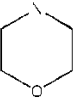
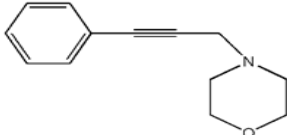
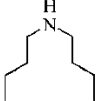
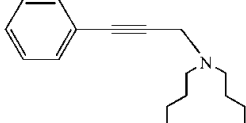


Schéma 02.1. réaction de propargylamine (*N,N*-diethyl-3-phenylprop-2-yn-1 amine) a base de diéthylamine

- On remarque que le catalyseur est très actif dans le couplage A3, des structures de propargylamines ont été préparées. Nous avons obtenu des rendements qui varient entre 62 et 95%

Tableau02 .1. Synthèse de propargylamine par le catalyseur $FeCuPO_4$

	Amine	Propargylamine	Rendements (%)
1	 diéthylamine	 <i>N,N</i> -diethyl-3-phenylprop-2-yn-1-amine	62
2	 morpholine	 4-(3-phenylprop-2-ynyl)morpholine	95
3	 dibutylamine	 <i>N</i> -butyl- <i>N</i> -(3-phenylprop-2-ynyl)butan-1-amine	42

- Conditions de la réaction : Phénylacétylène (2,0 mmol), dibutylamine (2 mmol), formaldéhyde (2 mmol), en présence de catalyseur FeCuPO_4

III-2- Mécanisme :

Dans la littérature plusieurs groupes ont proposé le mécanisme de couplage A3 en présence d'un catalyseur métallique^[7] ; de notre côté nous avons utilisé un catalyseur structuré et le mécanisme suivant a été proposé avec le cas de la synthèse de propargylamine par le couplage de morpholine, phénylacétylène et le formaldéhyde (schéma 2).

- 1) La formation d'un ion iminium en raison de l'addition nucléophile de morpholine à formaldéhyde en présence de catalyseur FeCuPO_4
- 2) Activation de la phénylacétylène sur le catalyseur FeCuPO_4 et libération d'un proton H^+
- 3) La condensation de l'iminium avec le phénylacétylène activé par le métal conduit au produit final avec formation d'une molécule d' H_2O .

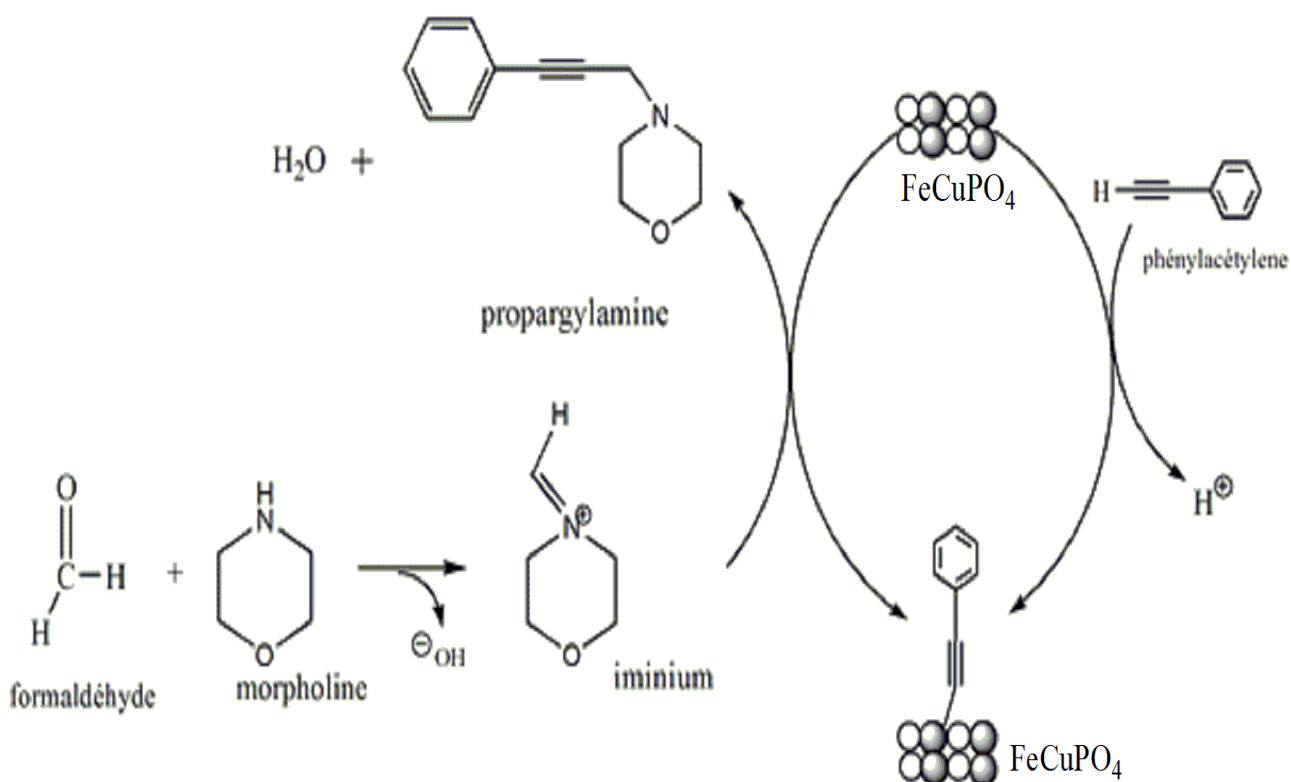


Schéma02.2 : Mécanisme proposé pour le couplage A3 d'un formaldéhyde, morpholine et phénylacétylène sur un catalyseur FeCuPO_4

IV- Analyse des propargylamines par infrarouge :

IV -1- IR de propargylamine 4-(3-phenylprop-2-ynyl) morpholine :

L'analyse par spectroscopie infrarouge de 4-(3-phenylprop-2-ynyl) morpholine est présentée dans la figure 7 montrant :

1. Une bande de forte intensité à 1114 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de valence de la liaison (C-O).
2. Une bande de moyenne intensité à 1297 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de valence de la liaison (C-N) de la morpholine.
3. Une bande d'intensité à 3080 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de valence de la liaison (C=C aromatique).^[8]
4. Une bande d'intensité à 2260 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de valence de la liaison (C≡C).

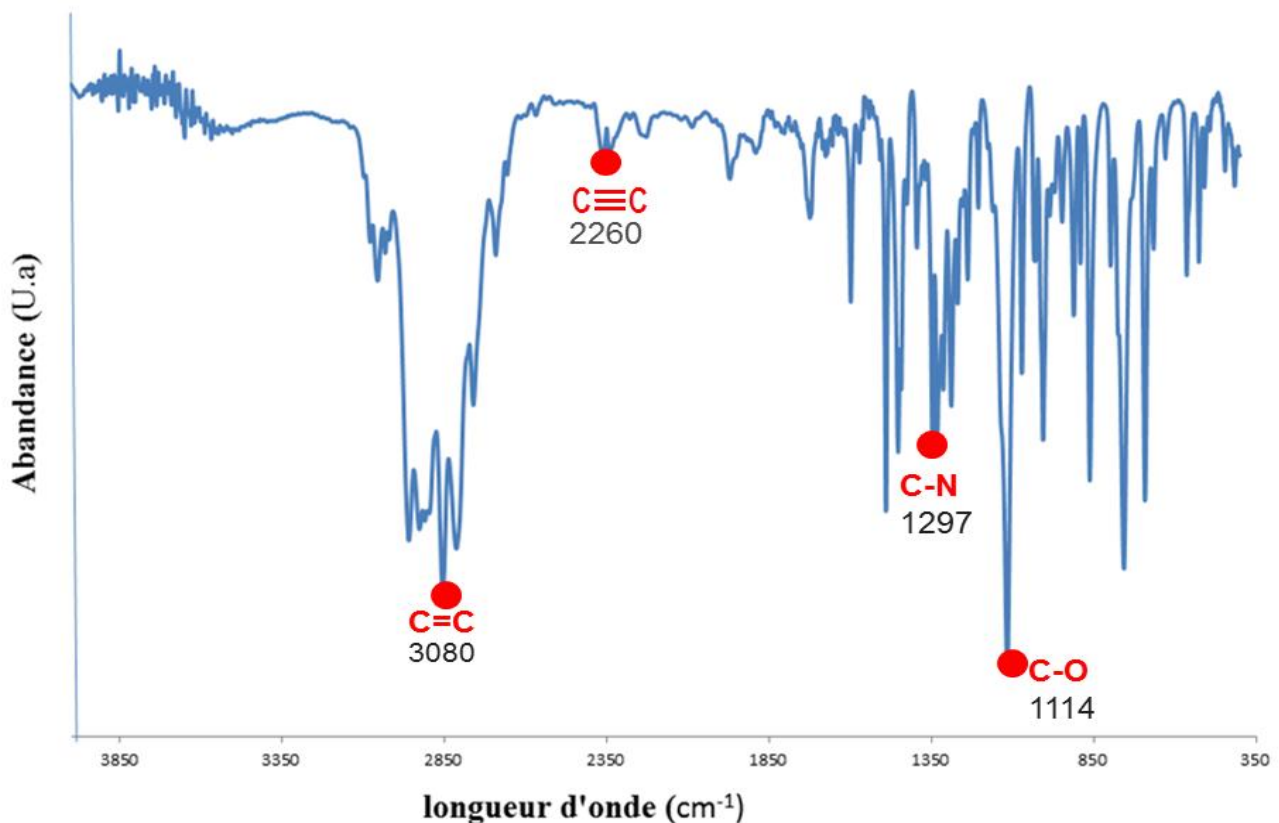


Figure 02 .7: Spectre IR de propargylamine à base de morpholine

IV-2- IR de propargylamine (N-butyl-N-(3-phenylprop-2-ynyl) butan-1-amine):

Leur caractérisation montre la présence des bandes suivantes :

- 1) Une bande de forte intensité à $2990-2850\text{ cm}^{-1}$, qui correspond à la vibration de valence de la liaison (CH) aliphatique.^[8]
- 2) Une bande de moyenne intensité à 1297 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de valence de la liaison (C-N)
- 3) Une bande intensité à 3080 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de valence de la liaison (C=C aromatique).
- 4) Une bande intensité à 2260 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de valence de la liaison (C≡C).

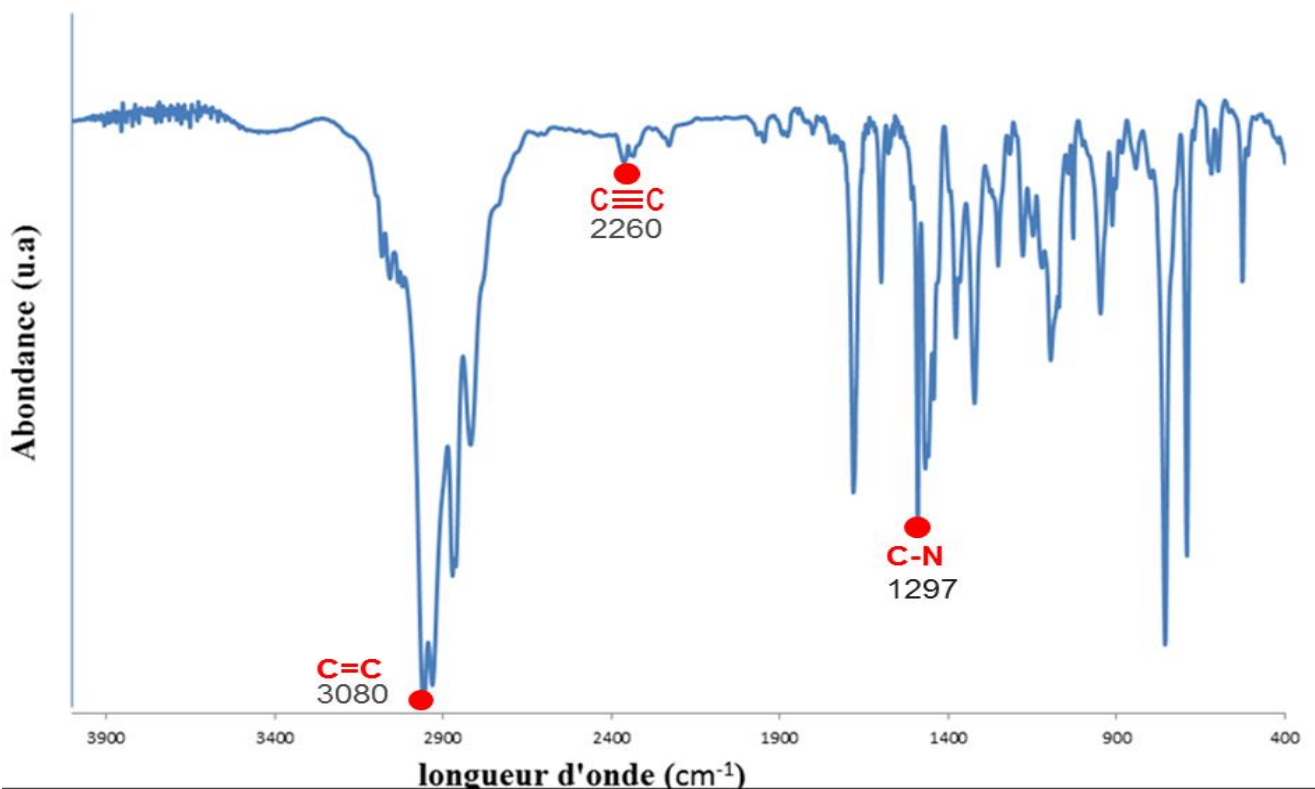


Figure 02 .8 : Spectre IR de propargylamine a base de dibutylamine

V-Conclusion :

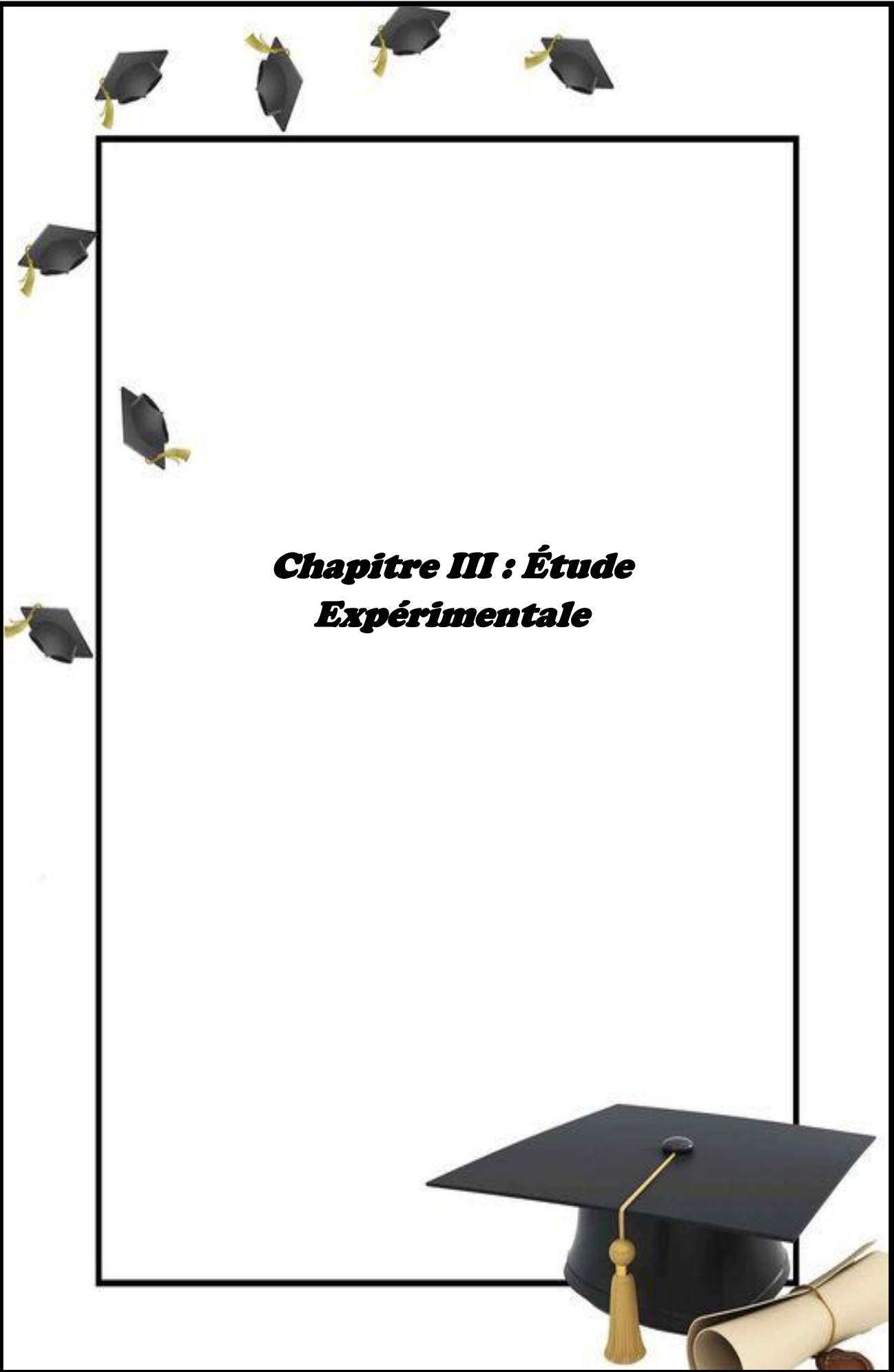
Nous avons conclu que ;

- La spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF). est utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels de catalyseur FeCuPO_4
- La spectroscopie Raman (Raman). permet de déterminer la signature vibratoire d'une molécule, ce qui donne des indications sur sa structure et sur son mode d'interaction avec les molécules qui l'entourent.
- Diffraction des Rayons X (DRX) permet de déterminer les phases présentes qui sont le CuO et FePO_4 dans notre cas.
- Microanalyse X couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB /EDX) nous a permis de définir que le catalyseur a une structure hétérogène et il est sous forme particule
- Le catalyseur FeCuPO_4 présente une bonne activité dans le couplage A3, et il est utilisé pour la première fois dans la synthèse de propargylamine

Référence:

- [1] F. Yang, H. Zhang, Y. Shao, H. Song, S. Liao and J. Ren, *Ceramics International* ,**2017**, 43, 16652-16658.
- [2] Y. Lai, X. Liang, G. Yin, S. Yang, J. Wang, H. Zhu and H. Yu, *journal*,**2011**, 1004, 188-192.
- [3] C. M. Burba, J. M. Palmer and B. S. Holinsworth, *journal*,**2009**, 40, 225-228.
- [4] J. Lin, Y. Shang, X. Li, J. Yu, X. Wang and L. Guo, *Advanced Materials* ,**2017**, 29, 1604797.
- [5] T. Soták, M. Hronec, M. Gál, E. Dobročka and J. Škriniarová, *Catalysis Letters*,**2017**, 147, 2714-2723.
- [6] T. Srekanth, K. Yoo and J. Kim, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2020**, 31, 19541-19553.
- [7] E. Thiery . *thèse*, Université de Reims Champagne Ardenne URCA,**2008**.
- [8] J. Vedrine, *institut de recherches sur la catalys, France* ,**1981**, 16, 373-386.

***Chapitre III : Étude
Expérimentale***



I-Introduction :

Cette partie présente la méthode de préparation de catalyseur FeCuPO_4 et de propargylamines, ainsi les méthodes de caractérisations et les produits que nous avons utilisés pendant ce travail.

II-Produits chimiques utilisés:

Nous avons utilisé différents solvants et réactif pour la synthèse de propargylamine et du catalyseur, Leurs propriétés sont résumées dans le Tableau 1

Tableau 03.1 : propriétés des produits utilisés

Produits	formule	M (g /mol)	Tf (°C)	Teb (°C)
Phényléthylène	C_8H_6	102 ,1332	-44,8	142 à 144
Dibutylamine	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	73,14	-49,15	78
Diethylamine	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	73 ,13	-50	55,5
Morpholine	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	87,1	-5	129
Formaldéhyde	CH_2O	30,026	-92	-19
Acétonitrile	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	41,0519	-46	82
Chloroforme	CHCl_3	119,38	-63,5	61,2
Hexane	C_6H_{14}	86 ,17	-95,3	68,73
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	84,93	-96,7	39,6
Nitrate de cuivre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	187,55	114 ,5	170
Nitrate de fer	FeN_3O_9	241,86	47,2	125
Urée	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	60,06	133	–
Acide nitrique	HNO_3	63,01	-41,6	121

III- Préparation de catalyseur $FeCuPO_4$:

Dans cette partie on a préparé le catalyseur $FeCuPO_4$ par la méthode hydrothermal ;

Au début, on a préparé trois solutions (A), (B) et (C) :

Solution « A » : une solution de $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ avec une concentration de 2M.

Solution « B » : une solution de K_2HPO_4 avec une concentration de 2M.

Solution « C » : une solution de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ avec une concentration de 4M.

Ensuite, dans un bécher de 50 mL on a mélangé 10 mL de chaque solution « A », « B » et « C », sous agitation on ajoute 0,8 mL de HNO_3 , et 2,402 g d'urée a la solution verte claire pendant 4h.

A la fin, on introduit le produit dans un autoclave de Téflon à l'étuve à $90^\circ C$ pendant 72h.

Après 72 h, le produit est lavé 3 fois par l'eau distillé sous ultrason ensuite il est séché à $80^\circ C$.

IV-Synthèse de propargylamine :

Dans notre étude, on a établi la synthèse de propargylamine par un mélange de trois composants d'un aldéhyde, un alcyne et une amine (Schéma 01). Cette réaction est catalysée par le catalyseur hétérogène préparé $FeCuPO_4$.

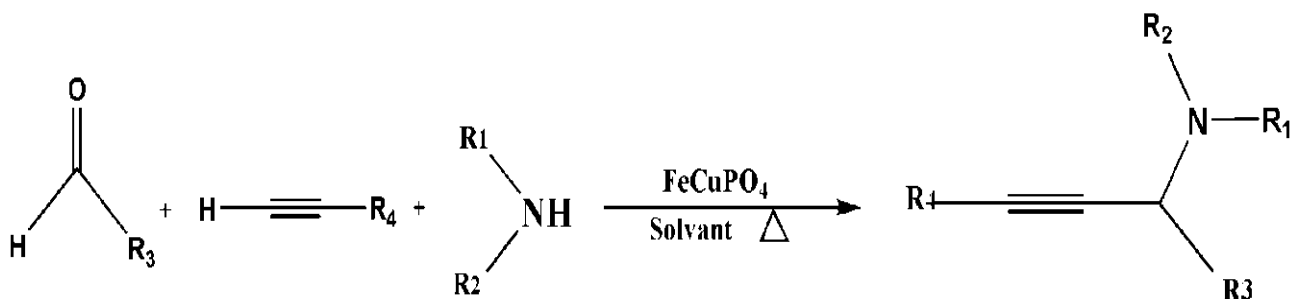


Schéma 03.1 : Couplage A3 entre une amine, un aldéhyde et un alcyne.

dans cette réaction nous avons utilisé les conditions opératoire étudié l'année passée^[1]; nous avons utilisé trois différents amines , le diéthylamine, morpholine et dibutylamine.

- La réaction de propargylamine (N,N-diethyl-3-phenylprop-2-yn-1 amine) a été réalisée par la réaction de couplage A3 du phenylacétylène, diéthylamine et le formaldéhyde (schéma2)

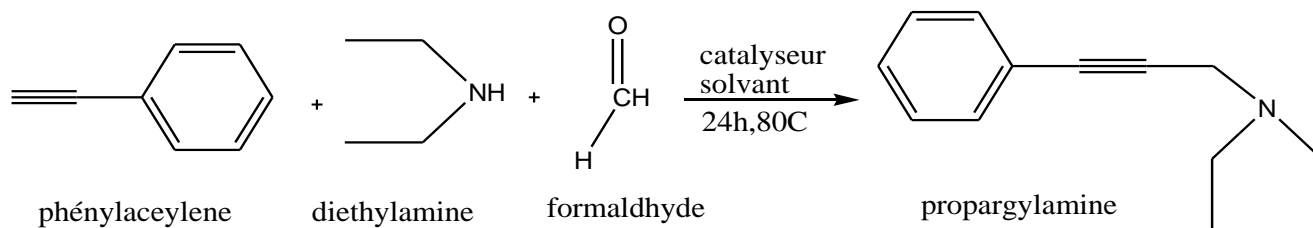


Schéma 03.2 : Synthèse de propargylamine par couplage A3.

❖ Mode opératoire générale :

Dans un ballon de 50 mL, on introduit en one-pot, le phenylacétylène (2 mmol), une amine secondaire (2 mmol) et formaldéhyde (2 mmol), ensuite on ajoute 3 mL d'acétonitrile comme un solvant et 20 mg de FeCuPO_4 à une température ambiante sous agitation.

- ✓ Après 24 h on obtient un mélange bien agité, Puis, le dichlorométhane est ajouté pour séparer la phase organique de la phase aqueuse dans une ampoule à décanter.
- ✓ Le catalyseur est séparé du mélange réactionnel par une simple filtration.
- ✓ On ajoute le MgSO_4 comme desséchant de la phase organique, On vérifie par une plaque CCM si le produit désiré est obtenu.
- ✓ On le purifie par chromatographie sur colonne.

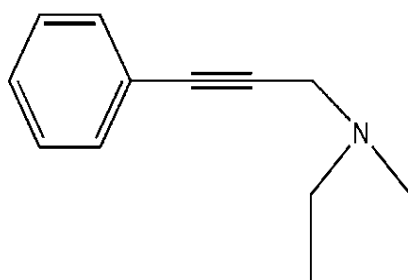


Figure 03 .1 :Structure N,N-diethyl-3phenylprop-2-yn-1-amine

La couleur : Liquide jaune

Rf : 0,5 (50:50 Éthyle Acétate/Hexane)

- La réaction de propargylamine 4-(3-phenylprop-2-ynyl) morpholine a été réalisée par la réaction de couplage A3 du phénylacétylène, morpholine et formaldéhyde (Schéma 3).

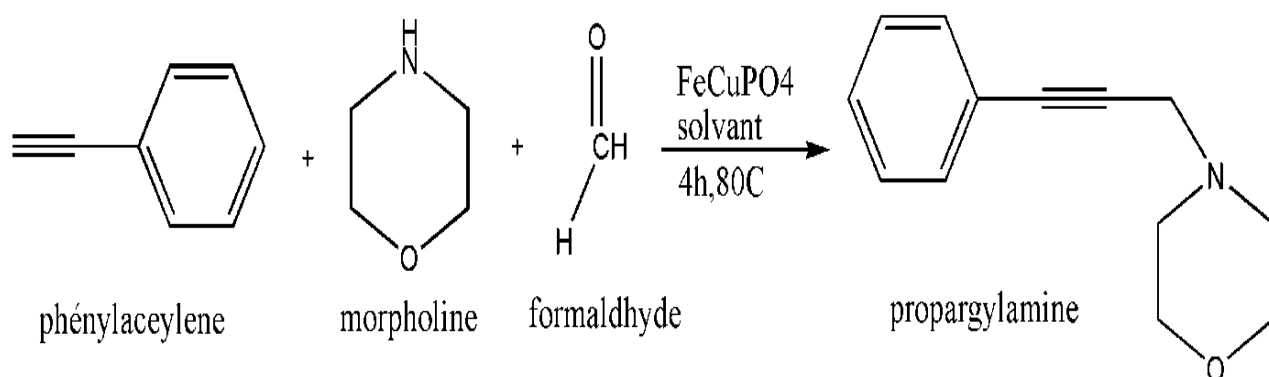


Schéma03. 3 : synthèse de propargylamine à partir du couplage A3.

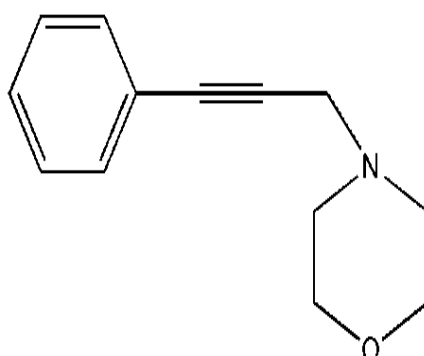


Figure 03.2 structure 4(3-phenylprop-2-ynyl) morpholine

La couleur : Liquide marron

Rf : 0,27 (50:50 Chloroforme/Hexane)

- La réaction de propargylamine (N-butyl-N-(3-phenylprop-2-ynyl)butan-1-amine) a été réalisée par la réaction de couplage A3 du phenylacétylène, dibutylamine et formaldéhyde (Schéma 4).

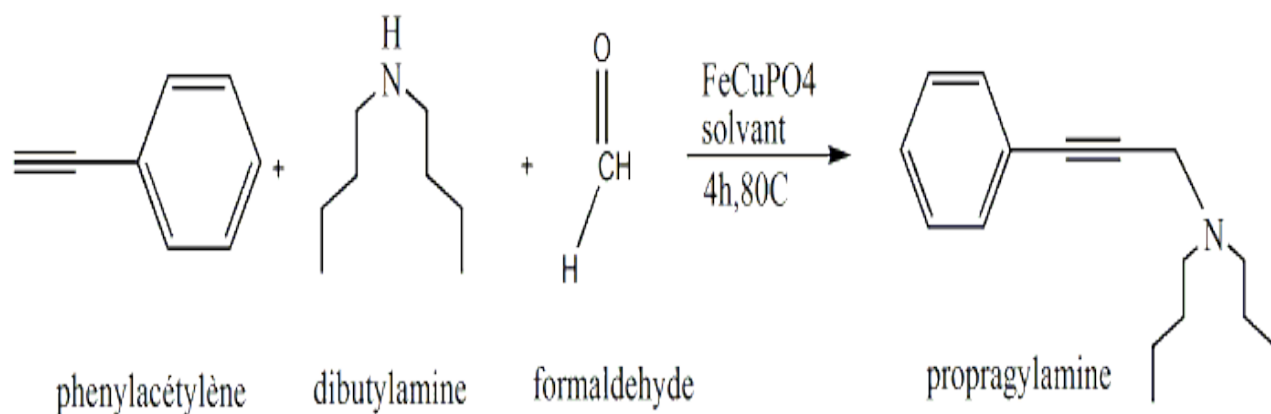


Schéma 03.4 : synthèse de propargylamine à partir du couplage A3

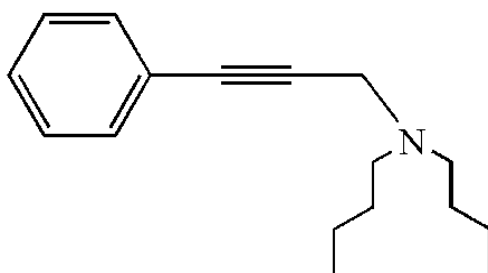


Figure 03 .3 : Structure N-butyl-N-(3-phenylprop-2-ynyl)butan-1-amine

La couleur : Liquide jaune,

Rf : 0,5 (50:50 Chloroforme/Hexane)

V-Les Méthodes de caractérisation :

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

V-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 .C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales. Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des transitions d'énergie de rotation de vibration moléculaire.
- Les modes vibrationnels sont de deux types :
 - -L'élongation γ avec variation de la distance interatomique.
 - -La déformation angulaire δ avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.



Figure 03.4 : Spectroscopie Infrarouge

- **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 moléculaires, est divisé en trois zones^[2]:

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

-moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).

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

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

V-2-La spectroscopie Raman (Raman) :

▪ Définition :

La spectroscopie Raman^[3] est une technique de spectroscopie moléculaire qui repose sur l'interaction de la lumière avec la matière pour obtenir des informations sur la composition ou les caractéristiques de la matière étudiée. Les informations obtenues par spectroscopie Raman résultent d'un processus de diffusion de la lumière, alors que la spectroscopie IR repose sur l'absorption de lumière. La spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations sur les vibrations intra- et intermoléculaires et peut fournir des données complémentaires pour mieux comprendre la réaction. Les spectroscopies FTIR et Raman définissent le spectre caractéristique des vibrations d'une molécule (« empreinte moléculaire »), dans le but d'identifier une substance.



Figure 03.5: La spectroscopie Raman (Raman)

- **Principe :** Lorsque la lumière interagit avec des molécules en milieux gazeux, liquide ou solide, la grande majorité des photons sont dispersés ou propagés mais l'énergie cinétique des photons excitateurs est conservée.
- Ce phénomène est appelé la diffusion élastique, ou diffusion Rayleigh. Un faible nombre de photons, environ 1 photon pour 10 millions, va se diffuser à une fréquence différente des photons excitateurs.
- L'effet Raman permet de déterminer la signature vibratoire d'une molécule, ce qui donne des indications sur sa structure et sur son mode d'interaction avec les molécules qui l'entourent.

V-3-Diffraction des Rayons X (DRX) :

- **Définition :**

Cette méthode de caractérisation est une technique puissante et non destructive utilisée pour caractériser des matériaux suffisamment cristallins pour diffracter les rayons X, comme par exemple des cristallites plus larges que 3 nm présents en une quantité supérieure à 1 %. Cette méthode donne des informations qualitatives et quantitatives sur la structure, les orientations privilégiées du cristal (texture), s'il y a une ou plusieurs phases et d'autres paramètres structuraux, tels que la taille moyenne des grains, la cristallinité, la tension et les défauts du cristal.



Figure 03.6 : Diffraction des Rayons X (DRX)

- **Principe :**

La méthode consiste à envoyer un faisceau des rayons X d'une longueur d'onde connue (λ) à un cristal dont la structure est composée de plans parallèles formés par des arrangements atomiques répétitifs capables de diffracter la lumière et ensuite, de répertorier les résultats selon les indices de Miller (hkl). Le faisceau incident est diffracté par les différentes familles de plans dans le cristal, selon un angle de diffraction propre à chaque plan suivant la loi de Bragg^[4](Équation 2.2).

Les réflexions résultantes des intensités diffractées par les plans (hkl) seront observées sous forme de pics caractéristiques dans le diffractogramme. en conséquence, chaque réseau cristallin a son unique patron de diffraction. Ainsi, la distance réticulaire associée à une famille de plans est reliée à l'angle de diffraction par la loi de Bragg:

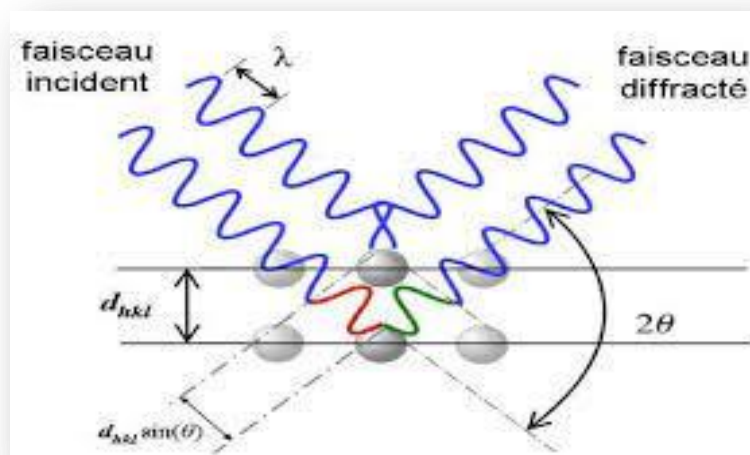


Figure 03.7 : Principe Diffraction des Rayons X (DRX)

$$\lambda = 2 \times d_{hkl} \sin \theta \text{ (Équation 2.2)}$$

Où d_{hkl} : distance de deux plans réticulaires; θ : angle d'incidence des rayons X (angle de Bragg) et λ : longueur d'onde du faisceau incident.

V-4-Microanalyse X couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB /EDX) :**■ Définition :**

La microscopie électronique à balayage (MEB) : ^[5]est une technique qui permet d'étudier l'état de Surface des matériaux par observation directe des diagrammes et d'en déduire le degré de rugosité de la surface. La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM : Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons – matière.

La microscopie électronique à balayage constitue une source importante d'informations Morphologiques et topographiques souvent indispensable à la compréhension des propriétés de la surface. Dès lors, un examen par microscopie électronique constitue fréquemment la première étape de l'étude de la surface d'un solide.

■ Définition :

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (ou EDS, abréviation de l'anglais « *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* ») est une faculté analytique qui peut être couplée avec plusieurs applications, dont la microscopie électronique par balayage (SEM), la microscopie électronique en transmission (TEM) et la microscopie électronique en transmission par balayage (STEM). Combinée à ces outils d'imagerie, l'EDS peut donner l'analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre en diamètre. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. L'analyse peut servir à déterminer la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution latérale d'éléments

■ Principe :

EDX couplée au MEB permet de déterminer la composition chimique de la surface examinée (charges ou éléments minéraux/métalliques ainsi que leur gradient). Elle revient à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du MEB. Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons x et l'échantillon est transcrit sous forme de spectre.

V-5-Chromatographie sur couche mince :**▪ Définition :**

La chromatographie sur couche mince a pour but d'identifier les différents composants d'un mélange; elle est basée sur les différences d'affinité des substances à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe (plaque de silice),^[6] l'autre mobile l'éluant. Les taches

Correspondantes à chaque produit sont révélées sous une lampe UV. Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique de la substance, que l'on appelle rapport frontal ou rétention frontale (Rf) :

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

Chaque tache correspond à un constituant et on l'identifie par comparaison du Rf avec un témoin (une même substance migre à la même hauteur dans des conditions opératoires identiques, même Rf).

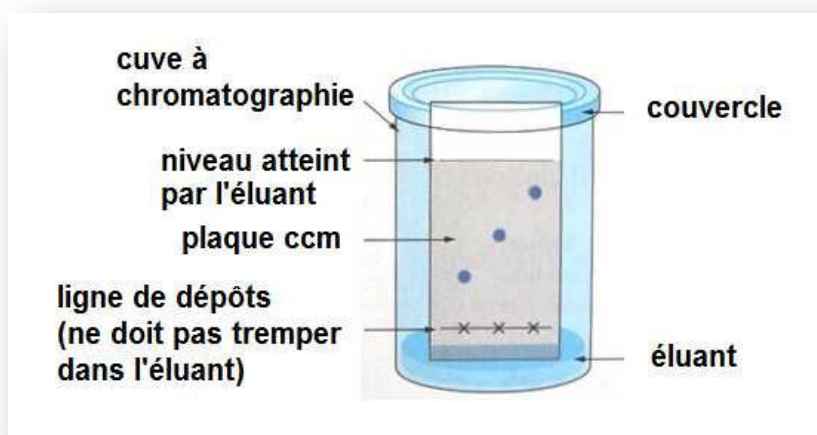


Figure 03.8 : Chromatographie sur couche mince

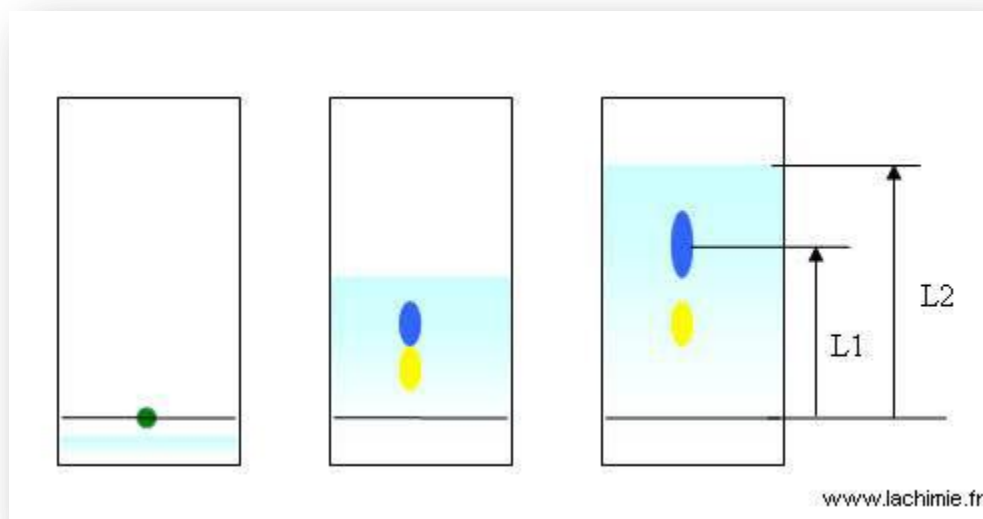


Figure 03.9 : Mise en évidence de produit par CCM.

▪ **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.

V-6-Chromatographe sur colonne:

▪ **Définition :**

C'est une technique très largement utilisée notamment lors de réaction en chimie organique, pour séparer et purifier les différents constituants d'un mélange elle est basée sur la différence d'affinité existant entre ces composés, la phase mobile, qui entraîne les composés, et la phase stationnaire. En effet, selon la plus ou moins grande affinité entre les solutés et la phase stationnaire ou mobile.

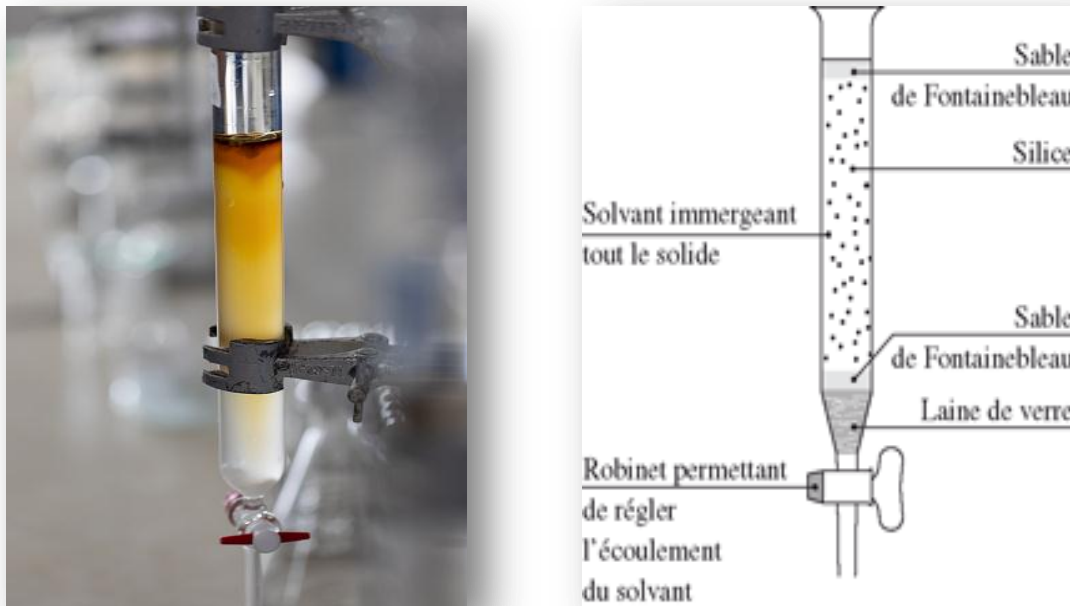


Figure 03-10 : Chromatographe sur colonne

▪ **Principe:**

On utilise une colonne en verre équipée d'un verre fritté et d'un robinet. La colonne est remplie d'une poudre, généralement de l'alumine ou de la silice. Un mélange est placé en haut de la colonne. Selon la nature de l'éluant et du contenu de la colonne, certaines molécules sont plus facilement éluées que d'autres.

▪ **Remplissage de la colonne :**

Lors de l'opération de remplissage, le plus délicat est d'avoir une répartition la plus homogène possible de l'adsorbant. Il faut éviter :

- ✓ D'avoir un remplissage de biais. Des trous dans le remplissage. Des bulles d'air

Référence:

[1] B. Mahdjouba and A. Rania, mémoire, CUBBA, **2020**.

[2] A. E. hajji, journal, canada, **2019**, 50, 5.

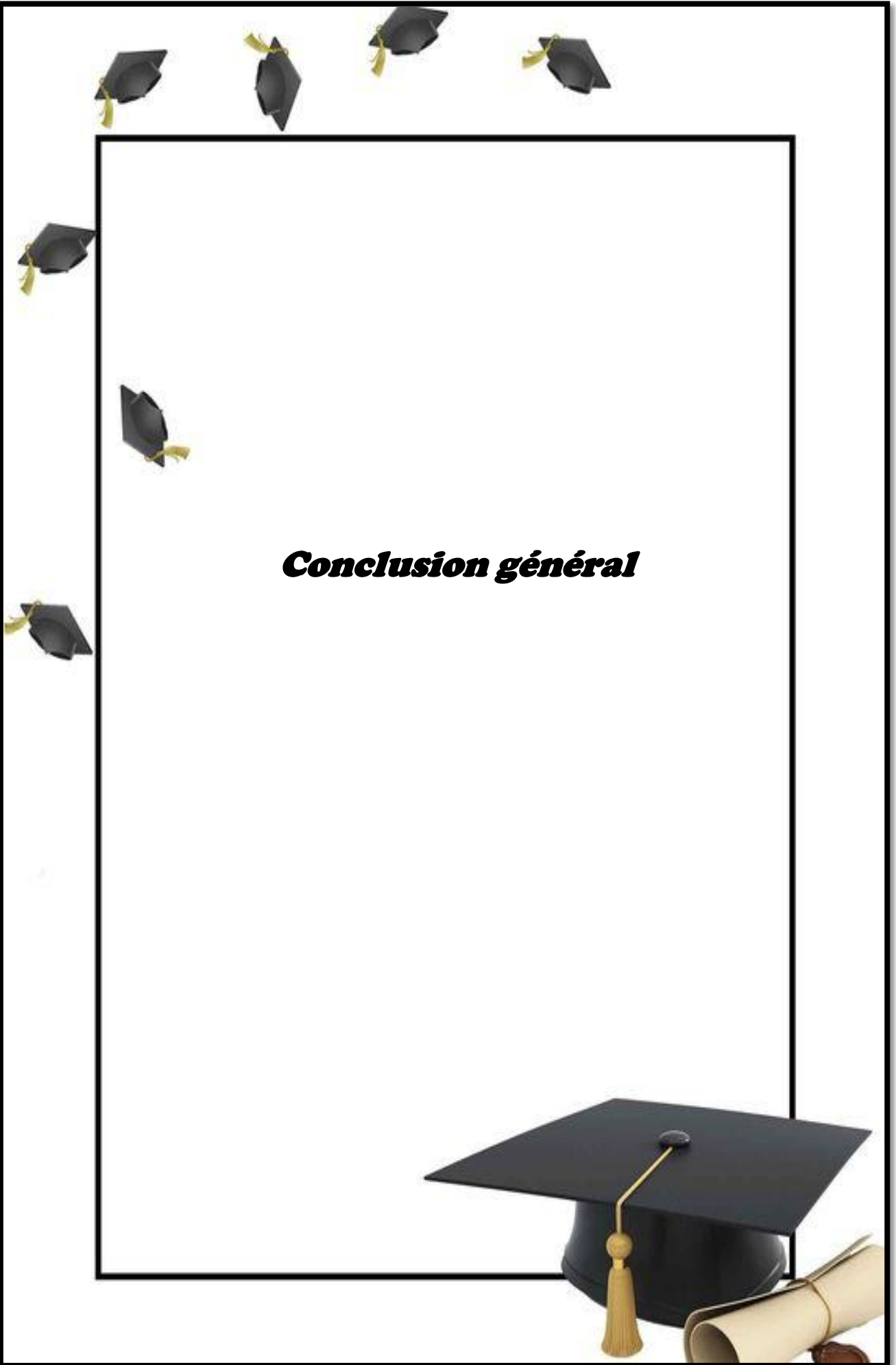
[3] R. Sanjinés , journal, switzerland, **2014**, 279, 3.

[4] A. BERRICHI, thèse , université de tlemcen, **2015**, 17.

[5] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang and D. Joy in scanning electron microscopy Vol. Springer, **2006**, 1.

[6] L. Ettore, Pure and Applied Chemistry, yale university, New Haven , **1993**, 65.

Conclusion général



L'étude bibliographique nous a montré que les propargylamines sont des produits intermédiaires et biologiquement actifs. Ils peuvent être préparés par trois types de couplage: A3, AHA et KA2, en présence de catalyseur hétérogène comme homogène à base de phosphate.

L'objectif de ce mémoire est de synthétiser les propargylamines en présence de catalyseur hétérogène à base de phosphate de fer et de cuivre

Le FeCuPO_4 , est un nouveau catalyseur utilisé pour la première fois dans le couplage A3, qui a été préparé par la méthode hydrothermal, leur caractérisation par des différents technique d'analyse a montré que :

1. Notre matériau est composé de différente particule
2. Une bonne surface spécifique élevé qui lui donne une capacité d'être active dans les réactions.
3. Notre catalyseur est hétérogène

Le FeCuPO_4 a montré une bonne activité dans la synthèse de propargylamine utilisant le dibutylamine et le morpholine comme des amines secondaire, les rendements obtenus sont 62% et 95% respectivement.

الخلاصة :

قمنا بتصنيع بروبارجيل أمين عن طريق تفاعل اقتران A3 لألكين وأمين وألدهيد أحادي الوعاء في وجود محفز FeCuPO_4 غير متجانس.

تم تحضير محفز FeCuPO_4 بالطريقة الحرارية المائية وتميز بطرق مختلفة: التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) والتحليل المجهرى X إلى جانب الفحص المجهرى الإلكتروني (SEM / EDX) وانحراف الأشعة السينية (XRD) والتحليل الطيفي (Raman (Raman

تميزت طيفتي بروبارجيل أمين اللذان تم الحصول عليهما بالتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR).

الكلمات الرئيسية: **Propargylamine**، **FeCuPO_4** ، **A3** اقتران.

Résumé:

Nous avons synthétisé le **propargylamine** par la réaction de **couplage A3** d'un alcyne, une amine, et un aldéhyde en one pot en présence d'un catalyseur hétérogène **FeCuPO_4** .

Le catalyseur **FeCuPO_4** a été préparé par la méthode hydrothermale et caractérisé par différentes méthodes : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**IRTF**), Microanalyse X couplée à la microscopie électronique à balayage (**MEB / EDX**), diffraction des rayons X (**DRX**), spectroscopie Raman (**Raman**).

Les deux propargylamines obtenues ont été caractérisé par Spectroscopie Infrarouge (**IR**).

Mots clés : Propargylamine, FeCuPO_4 , couplage A3.

Abstract:

We have synthesized propargylamine by the coupling reaction **A3** of an alkyne, an amine, and an aldehyde in one pot in the presence of an heterogeneous catalyst **FeCuPO_4** .

The catalyst FeCuPO_4 was prepared by the hydrothermal method and characterized by different methods: Fourier transform infrared spectroscopy (**IRTF**), X microanalysis coupled with scanning electron microscopy (**SEM / EDX**), X-ray diffraction (**XRD**), Raman spectroscopy (**Raman**).

The obtained propargylamines were characterized by Infrared Spectroscopy (**IR**).

Key words: Propargylamine, FeCuPO_4 , A3 coupling.