

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 : Sciences Et Technologie



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

Thème

**Réactions d'addition d'Aza-Michael efficaces des
amines aromatiques aux alkenes conjugués catalysées
par des matériaux mésoporeux**

Présenter par :

BENSALEM Fatima
Zohra

Devant le jury composé de :

Pr. BAILICHE Zahra

UAT.B.B (Ain Temouchent) Encadrante

Pr.BERRICHI Amina

UAT.B.B (Ain Temouchent) Présidente

Pr.KIBOU Zahira

UAT.B.B(AinTemouchent)Examinatrice

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au sein de l'Université **Belhadj Bouchaib** d'Aïn Témouchent, Département de Science et de la technologie, au laboratoire de chimie.

Avant tout, je remercie Dieu le Tout-Puissant de m'avoir donné la santé, le courage et la patience pour réaliser ce travail.

Mes sincères remerciements vont également aux membres du jury **Pr.KIBOU Zahira** et **Pr.BERRICHI Amina** et **Pr. BAILICHE Zahra** ; **Dr. YADI hind** pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'évaluer ce travail

Je voudrais tout d'abord remercier grandement ma directrice de mémoire, **Pr. BAILICHE Zahra**, pour la confiance qu'elle m'a témoignée en acceptant d'encadrer ce travail de master, pour son intérêt, pour sa grande disponibilité et ses nombreux conseils durant la rédaction de mémoire. Je suis ravie d'avoir travaillé en sa compagnie et j'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements au **Pr.BERRICHI Amina** et **Dr. yadi hind** Merci infiniment pour vos précieux conseils avisés, pour m'avoir aidée à l'élaboration de ce travail.

Je remercie l'équipe du laboratoire de chimie pour leur assistance technique.

Je remercie aussi tous les enseignants du département de chimie pour la qualité de leur formation et leurs encouragements tout au long de ce travail académique.

Enfin, j'adresse mes plus chaleureux remerciements à ma famille et à mes amis pour leur soutien moral, leur patience et leurs encouragements durant toute cette période.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

mes chers parents,

Aucun mot ne pourra exprimer ma gratitude et mon immense amour envers vous. Merci pour votre patience, vos sacrifices vos encouragements et votre soutien permanent. Ce travail est le fruit de vos efforts, de vos prières et de votre confiance en moi. Que Dieu vous garde en bonne santé et vous récompense pour tout ce que vous avez fait pour moi.

ma chère sœur, NADA AMINA

que Dieu lui accorde Sa miséricorde et l'accueille dans Son vaste paradis. Ton souvenir restera à jamais gravé dans mon cœur. Même absente, tu demeures présente dans mes pensées et dans mes prières.

J'ai réalisé ton rêve que tu souhaitais tant pour moi. Qu'Allah te couvre de Sa miséricorde.

mes chers frère et sœur,

Merci pour votre amour, votre soutien et vos encouragements tout au long de mon parcours.

mes chers amis,

Merci pour votre soutien, vos encouragements et tous les moments inoubliables partagés ensemble. Avec toute mon affection et ma reconnaissance

mon encadrante Pr. BAILICHE Zahra ,

Je vous adresse mes sincères remerciements et ma profonde gratitude pour vos précieux conseils, votre accompagnement et votre soutien tout au long de la réalisation de ce mémoire. Veuillez recevoir mon profond respect et ma haute considération.

Sommaire

<i>REMERCIEMENT</i>	II
<i>Dédicace</i>	III
Liste des abréviations	IV
Liste des Schémas	V
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	VII
Introduction générale	VIII

CHAPITRE I : Étude Bibliographique

I.1. Introduction.....	15
I.2. Généralité Réaction de Micheal.....	16
I.3. Réaction Aza-Michael.....	18
I.3.1. Définition	18
I.3.2 Type de réaction Aza-Michael	18
I.3.2.1. Michael intermoléculaire.....	18
I.3.2.2. Double Aza-Michael (ou bi aza-Michael).....	19
I.3.2.3. Aza-Michael asymétrique.....	19
I.3.2.3.1. Diastereoselective aza-Michael addition.....	19
✓ Utilisation des amines chirales.....	19
✓ Utilisation de substrats chiraux.....	20
✓ Utilisation d'auxiliaires chiraux	20
I.3.2.3.2 Addition aza-Michael énantiosélective (organocatalytique).....	21
I.3.2.3.3. Addition aza-Michael asymétrique catalysée par des alcaloïdes de quinquina	21
I.3.2.4. Aza-Michael sur polymère (greffage)	22
I.3.2.5. Aza-Michael catalysée	23
I.3.2.5.1. Catalyseur Homogène	23
➤ Catalysée par les acides	23
➤ Catalyseur basique	24
➤ Organo catalyseur chiraux.....	25
➤ Les complexes métalliques de transition	26
I.3.2.5.2. Catalyseur Hétérogène	27
➤ Oxydes métalliques	27
➤ Nanoparticules magnétiques fonctionnalisées	28
➤ Nanoparticules métalliques.....	31
➤ Zéolithes et matériaux mésoporeux.....	32

I.4. Généralité sur Matériaux mésoporeux.....	33
I.4.1. Aza-Michael catalysée par mésoporeux et les zéolithes	34
I.4.2. Intérêt des produits issus de la réaction aza-michael.....	43
II.5. Conclusion.....	45
REFERENCES	46

CHAPITRE II : Partie Expérimentale

II.1. Introduction	51
II.2. Produits, matériels et appareillages utilisés.....	51
II.2.1. Matériels et appareillage utilisés	51
II.2.2. Les produits utilisés	52
II.3. Les catalyseurs utilisés.....	52
II.3.1. Préparation des catalyseurs mésoporeux à base de fer	53
✓ Préparation catalyseur Fe/SBA-15.....	53
✓ Préparation catalyseur Fe / TiO ₂	54
✓ Préparation catalyseur Fe / CeO ₂	56
II.4. Réaction aza-michael catalysée par matériaux mésoporeux	57
II.4.1. Mode opératoire générale	56
II.5. Les appareils utilisés	56
➤ Chromatographie sur couche mince (CCM).....	56
➤ Spectroscopie infrarouge	57
➤ Caractérisation par RMN H.....	57
➤ Caractérisation par l'appareil DRX	57
➤ Caractérisation par UV visible.....	58
➤ La microscopie électronique à transmission (MET).....	58
II.6. Conclusion.....	59
REFERENCES.....	60

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction.....	63
III.2. Caractérisation des catalyseurs utilisés	63
III.2.1. Caractérisation de catalyseur Fe /SBA-15	63
➤ Etude par diffraction des rayons X.....	63

➤ Microscopie Electronique à Transmission (MET)	64
➤ Caractérisation par spectroscopie UV visible	65
III.2.2. Caractérisation de catalyseur Fe /CeO ₂	65
➤ Etude par diffraction des rayons X	65
➤ Caractérisation par spectroscopie UV visible	66
➤ Microscopie Electronique à Transmission (MET)	66
III.2.3. Caractérisation de catalyseur Fe/ TiO ₂	67
➤ Microscopie Electronique à Transmission (MET)	67
➤ Etude par diffraction des rayons X	67
➤ Caractérisation par spectroscopie UV visible	68
➤ Caractérisation Spectroscopie infrarouge	68
III.3. Effet de catalyseur, et température dans la réaction Aza-Michael	69
➤ Activité des catalyseurs	69
➤ Effet de température	70
III.4. Conclusion	71
REFERENCES	72
Conclusion générale	74
Résumé	75

Liste des abréviations

ZSM-5 : Zéolithe Socony Mobil-5
SBA-15 : Santa Barbara Amorphous-15
MCM-41 : Mobil Composition of Matter No. 41
BINOL : 1,1'-Bi-2-naphtol
AlCl₃ : Chlorure d'aluminium
TiCl₄ : Tétrachlorure de titane
SnCl₄ : Tétrachlorure d'étain
(Sc-CO₂) : Dioxyde de carbone supercritique (CO₂ supercritique)
DBU : 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
CuCl : Chlorure de cuivre(I)
Al₂O₃ : Oxyde d'aluminium (alumine)
MgO : Oxyde de magnésium
Fe₃O₄ : Oxyde de fer magnétique (magnétite)
TEOS : Tétraéthylorthosilicate
SiO₂ : Dioxyde de silicium (silice)
ZH : Zéolithe H (forme protonique)
FeCl₃ : Chlorure de fer(III)
L-DOPA : L-3,4-dihydroxyphénylalanine
PVB : Poly(vinyl butyral)
HMTA : Hexaméthylènetétramine
MeOH : Méthanol
NPs : Nanoparticules
LDH : Layered Double Hydroxides (Hydroxydes doubles lamellaires)
PHA : Polyhydroxyalcanoates
CoMgAl : Oxyde mixte Mg-Al (issu d'un hydrotalcite Mg/Al)
P123 : Pluronic P123 (copolymère tribloc poly(éthylène glycol)-poly(propylène glycol)-poly(éthylène glycol))
PH : Potentiel hydrogène
TMOS : Orthosilicate de tétraméthyle
PW/MCM-41 : Acide phosphotungstique supporté sur MCM-41
PMOA/MCM-41 : acide phosphomolybdique sur MCM-41
CU-ZSM-5 : ZSM-5 dopé/imprégné au cuivre
Al-KIT-5 : KIT-5 aluminosilicaté
KIT-5 : matériau mésoporeux de type KIT-5
IL : liquide ionique
MA : aminosilane
CH₂Cl₂ : Dichlorométhane
CeO₂ : Dioxyde de cérium
TiO₂ : Dioxyde de titane
C₂H₃NaO₂ : Acétate de sodium
CCM : chromatographie sur couche mince
IR : infrarouge
RMN¹H : Résonance Magnétique Nucléaire du proton
DRX : Diffraction des rayons X
UV : Ultraviolet
MET : Microscopie électronique en transmission

Liste des Schémas

Schéma I.1. Schéma réactionnel générale de la réaction de michael	17
Schéma I.2. Réactivité de l'addition de michael en fonction de la nature des accepteurs.....	17
Schéma I.3. L'addition d'aza-Michael à partir d'un nucléophile comportant un Groupement amine primaire	18
Schéma I.4. Synthèse de β -aminocétones par la réaction Aza-Michael intermoléculaire	18
Schéma I.5. Proposé un mécanisme pour la réaction double aza-michael	20
Schéma I.6. Un mécanisme pour la réaction asymétrique par utilisation des amines chirales	19
Schéma I.7. Un mécanisme pour la réaction asymétrique par utilisation de substrats chiraux	20
Schéma I.8. Un mécanisme pour la réaction asymétrique par utilisation d'auxiliaires chiraux.....	20
Schéma I.9. Un mécanisme pour la réaction asymétrique par addition organocatalytique.....	21
Schéma I.10. Proposé une réaction pour aza-Michael asymétrique catalysée par des alcaloïdes de quinquina	21
Schéma I.11. Addition d'Aza-Michael appliquée à un polyester hydrodiluable non ionique résistant à l'hydrolyse	22
Schéma I.12. Obtention de β -aminocétones par une réaction de Mannich catalysée par l'acide sulfurique de silice	23
Schéma I.13. Addition d'amines sur des composés carbonyles α,β -insaturés, catalysé par l'acide de Lewis	23
Schéma I.14. Addition d'amines sur des nitro-oléfines catalysée par l'acide phosphorique chiral.....	24
Schéma I.15. Addition aza-Michael d'amines sur des α,β -cétones insaturés catalysée par la base, et sans solvant	24
Schéma I.16. Addition d'amines aromatiques sur α,β -cétones insaturés catalysées par [DBU] [Lac]	25
Schéma I.17. Evaluation de nouveaux organocatalyseurs chiraux dans des réactions énantiosélectives.....	26
Schéma I.18. Addition aza-michael catalysé par un complexe de cuivre.....	27
Schéma I.19. réaction Aza-Michael catalysée par Al_2O_3	28
Schéma I.20. réaction aza-michael catalysée par nanoparticules de MgO.	29
Schéma I.21. Synthèse de catalyseur Fe_3O_4	29
Schéma I.22. Addition d'amine primaire et secondaire sur acrylamide catalysé par Fe_3O_4	29
Schéma I.23. Les trois étapes pour l'addition de Aza-Michael, catalysée par des nanoparticules de magnétite.....	29
Schéma I.24. Formation des nanoparticules de magnétite enrobées de silice (Fe_3O_4/SiO_2).....	29
Schéma I.25. Condensation des dérivés du tétrazole avec la cyclohexanone catalysée par le $Fe_3O_4/SiO_2/ZH$	30
Schéma I.26. Réaction d'addition d'aza- michael catalysée par $Fe_3O_4/SiO_2/FeCl_3$	30
Schéma I.27. l' addition de Aza-Michael, catalysée par $Fe_3O_4/SiO_2/PAM$	30

Schéma I.28. Rèaction Aza-Michael catalysée par l'oxyde de cuivre (II) nanocristallin	31
Schéma I.29. Addition Aza-Michael catalysée par nanoparticules de cuivre.....	32
Schéma I.30. Synthèse de dihydroquinolinones par réaction Aza-Michael intramoléculaire catalysée par mésoporeux MCM-41.....	35
Schéma I.31. Addition d'aza-Michael entre les dérivés d'aniline et les composés α,β -insaturés catalysée par phen-MCM-Br ₂ dans l'eau.....	35
Schéma I.32. Mécanisme de l'addition d'aza-Michael catalysé par phen-MCM-Br ₂	36
Schéma I.33. Synthèse de dérivés benzimidazoles par réaction Aza-Michael catalysé par PW/MCM-41	37
Schéma I.34. Cycle catalytique proposé pour la réaction d'addition d'aza-Michael	37
Schéma I.35. Rèaction Aza-Michael catalysé par PMOA /MCM-41	37
Schéma I.36. Addition d'aza-Michael des tétrazoles aryles	38
Schéma I.37. Un mécanisme pour la conversion des tétrazoles aryles en produits alkylés.....	39
Schéma I.38. Réaction Aza-Michael catalysé par MCM-41-AP	39
Schéma I.39. Le mécanisme Aza-Michael catalysé par MCM-41-AP.....	39
Schéma I.40. Addition Aza-Michael catalysé par le MS-5-Cu.....	39
Schéma I.41. Optimisation des conditions de la réaction d'aza-Michael intramoléculaire de la 2-aminochalcone.....	40
Schéma I.42. Mécanisme proposé pour la cyclisation d'aza-Michael intramoléculaire des 2-aminochalcones en 2-aryl-2,3-dihydro-4(1H)-quinolinones	40
Schéma I.43. Addition Aza-Michael catalysé par la zéolithe Cu-ZSM-5	41
Schéma I.44. Réaction Aza-Michael catalysée par Al-KIT-5	41
Schéma I.45. Addition Aza-Michael catalysé par Co/SBA-15.....	42
Schéma I.46. Addition Aza-Michael catalysé par les liquides ioniques fixés sur mésoporeux SBA-15.	42
Schéma I.47. La réaction aza-michael catalysée par le complexe de cuivre supporté sur méso poreux SBA-15	42
Schéma I.48. Mécanisme proposé pour l'addition d'aza-Michael catalysé par le matériau MA/SBA-15/Cu	43
Schéma III.1. La réaction d'aza-Michael en présence de catalyseur.....	69
Schéma III.2 La réaction aza-michael en différentes températures.....	70

Liste des figures

Figure I.1. Les accepteurs de michael les plus utilisès dans la littérature [16].....	18
Figure I.2. Exemples de structures d' organocatalyseurs chiraux	26
Figure I.3. L'évolution du nombre de publications concernant la catalyse hétérogène dans les additions d'aza-Michael depuis 2021.....	28
Figure I.4. Mécanisme de la formation des SBA-15.....	35
Figure I.5. Les variations de concentration après l'ajout de matériaux méso poreux	38
Figure I.6. Le pourcentage de diminution de la concentration dans différents solvants	38
Figure.I.7. Influence de la concentration, du type, de la forme et de la quantité des tamis moléculaires sur la réaction Aza-Michael	40
Figure.I.8. Essai des solvants pour la réaction d'aza-Michael.....	41
Figure II.1. Protocole de la synthèse hydrothermale des matériaux Fe /SBA-15 en milieu faiblement et fortement acide.....	54
Figure II.2. Protocole de la synthèse hydrothermale des matériaux Fe / TiO ₂	55
Figure II.3. Protocole de la synthèse hydrothermale des matériaux Fe / CeO ₂	56
Figure II.4. La réaction d'aza-Michael catalysée par matériaux mésoporeux	57
Figure II.5. Chromatographie sur couche mince (CCM)	57
Figure II.6. Appareil de IR	58
Figure II.7. Appareil DRX.....	59
Figure II.8. Appareil UV visible	59
Figure II.9. Diagramme la microscopie électronique à transmission.....	59
Figure III.1. Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux Fe/ SBA-15.....	63
Figure.III.2. Images MET obtenus pour les matériaux mésoporeux à base de fer	64
Figure III.3. Caractérisation par spectroscopie UV des matériaux Fe / SBA-15	65
Figure III.4. Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux Fe / CeO ₂	65
Figure III.5. Caractérisation par spectroscopie UV des matériaux Fe / CeO ₂	66
Figure III.6. Images MET obtenus pour le catalyseur Fe / CeO ₂ (60).....	66
Figure III.7. Image MET de Fe / TiO ₂ et leur distribution de taille.....	67
Figure III.8. Diffractogrammes des échantillons de Fe / TiO ₂ traitées à 600°C	67
Figure III.9. UV visible des matériaux Fe / TiO ₂	68
Figure III.10. Le Spectre IR de matériaux mésoporeux Fe / TiO ₂	69

Liste des tableaux

Tableau I.1. Les différents polymères et amines utilisées en réaction Aza-Michael	22
Tableau I.2. Les catalyseurs nanoparticules magnétiques utilisées en réaction aza-michael.....	31
Tableau I.3. Les nanoparticules métalliques utilisées en réaction aza-michael	32
Tableau I.4. Les caractéristiques physiques de la SBA-15	34
Tableau II.1. Matériels et appareillages utilisés	51
Tableau II.2. Produits utilisés	53
Tableau II.3. Les différents catalyseurs utilisés.....	53
Tableau III.1. Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux SBA-15 et Fe/SBA-15.....	64
Tableau.III.2. Déplacement des bandes DRUV–Visible du Fe/CeO ₂ (60)	66
Tableau III.3. Les différents catalyseurs utilisées	69
Tableau III.4. Effet de température sur réaction aza-michael catalysée par Fe/ TiO ₂	71

Introduction générale

Introduction générale

L'aza-Michael est une réaction organique importante permettant la formation de liaisons C–N par addition nucléophile d'amines sur des composés α,β -insaturés. Cette réaction occupe une place essentielle dans la synthèse de nombreuses molécules d'intérêt pharmaceutique, biologique et industriel grâce à sa simplicité, son efficacité et sa grande sélectivité. Cependant, les méthodes classiques utilisent souvent des catalyseurs homogènes qui présentent plusieurs inconvénients tels que la difficulté de séparation, la non-récupération du catalyseur et la génération de déchets chimiques. Dans le cadre du développement de procédés plus respectueux de l'environnement, la catalyse hétérogène a suscité un intérêt croissant. Parmi les matériaux utilisés, les matériaux mésoporeux se distinguent par leur grande surface spécifique, leur porosité ordonnée et leur stabilité thermique élevée. Ces propriétés favorisent une meilleure dispersion des espèces actives et améliorent l'activité catalytique lors des réactions organiques.

Les catalyseurs mésoporeux à base de fer représentent une alternative prometteuse grâce au faible coût, à l'abondance et à la faible toxicité du fer. Leur utilisation dans la réaction d'aza-Michael permet d'obtenir de bons rendements dans des conditions douces tout en facilitant la récupération et la réutilisation du catalyseur.

Ce mémoire porte sur l'étude de la réaction d'aza-Michael catalysée par des matériaux mésoporeux à base de fer. L'objectif principal consiste à préparer et caractériser ces catalyseurs, puis à évaluer leur activité catalytique en étudiant l'effet de différents paramètres réactionnels tels que, la température et la nature du catalyseur. Les résultats obtenus permettront de mieux comprendre l'influence des propriétés structurales des matériaux mésoporeux sur les performances catalytiques de la réaction d'aza-Michael.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres principaux :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique portant sur la réaction d'aza-Michael, les différents types de catalyseurs utilisés ainsi que les matériaux mésoporeux à base de fer et leurs applications en catalyse hétérogène.
- Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale. Il décrit les produits et les méthodes utilisés pour la préparation des catalyseurs mésoporeux à base de fer, les techniques de caractérisation ainsi que le protocole expérimental de la réaction d'aza-Michael.
- Le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux et leur discussion. Il traite de l'interprétation des analyses physicochimiques des catalyseurs préparés ainsi que de l'étude de leur activité catalytique dans la réaction d'aza-Michael en fonction des différents paramètres réactionnels.

Nous avons terminé à la fin par une conclusion générale.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Introduction

Les mésoporeux approprié l'association d'une stabilité hygrothermique élevée, d'une acidité intense, d'une méso porosité marquée et d'une structure bien ordonnée fait du matériau micro/méso poreux un choix avantageux pour son utilisation en catalyse. Ce composé démontre une activité notable dans le craquage du cumène [1], n-héxane [2], isopropyl benzène [3], polyéthylène [4] et gasoil [5]. De plus, son efficacité est également prouvée lors des réactions de pyrolyse [6]. Dans toutes ces situations, le matériau micro/mésoporeux démontre une activité catalytique plus élevée que celle des matériaux mésoporeux et de la zéolithe. Dans le cadre de la réaction d'acylation de Friedel et Crafts impliquant des composés aromatiques, le matériau composite MCM-48 a démontré une conversion élevée (> 90%) et une sélectivité remarquable (100%) pour cette réaction [7]. De plus, en ce qui concerne la réaction d'estérification par le butanol elle est développée dans notre laboratoire [8] La transformation du butanol avec les composites a été bien plus considérable que celle de la zéolithe ZSM-5.

Les catalyseurs mésoporeux (par ex. SBA-15, MCM-41) hétérogènes présentent plusieurs bénéfices essentiels durant la réaction aza -Michael, comme la sélectivité, le recyclage [9], ont la capacité de capter des sites actifs (acides de Brønsted/Lewis, complexes métalliques, etc.) sans bloquer les pores, entraînant une grande activité sur plusieurs cycles sans diminution de rendement [10].

I.2. Généralité Sur Réaction de Michael

L'une des techniques les plus essentielles pour établir des liaisons carbone-carbone est la réaction ou l'addition de Michael. Cette méthode consiste en l'ajout de substrats contenant des méthylènes activés, également appelés donneurs de Michael, à des alcènes ou alcynes qui sont substitués par des groupes électroattracteurs, aussi appelés accepteurs de Michael.

Michael a publié ses recherches sur l'addition des énolates (qu'ils soient de cétone ou d'aldéhyde) sur des composés α,β -insaturés en 1887 [11]. On emploie aujourd'hui couramment le terme addition de Michael pour décrire l'addition conjuguée 1,4 des nucléophiles sur des dérivés activés éthyléniques (Schéma I.1).

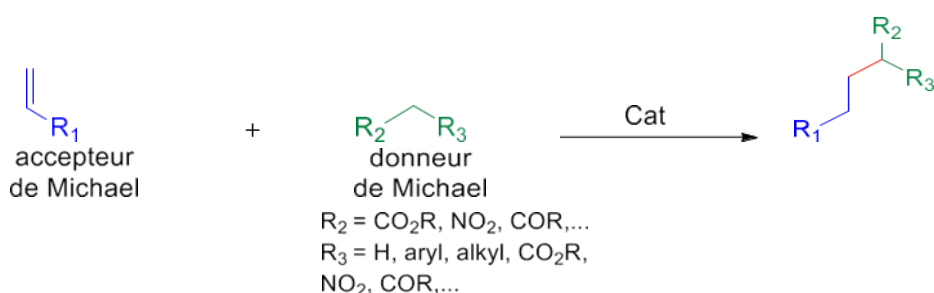
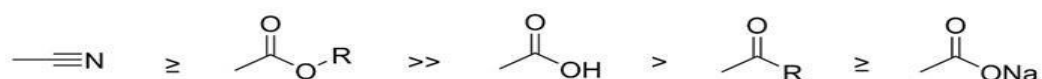


Schéma I.1.schéma réactionnel générale de la réaction de michael

Les accepteurs de Michael comprennent une double liaison conjuguée accompagnée d'un groupement électroattracteur. L'emploi d'un remplaçant attirant les électrons sur un alcène augmente la réactivité de l'addition de Michael. Cette réactivité est également conditionnée par l'électronégativité du groupement attracteur et le nombre de substituants alkyles présents sur l'alcène (Schéma I-2). C'est ce que Critchfield et ses associés ont démontré [12].

Dans la littérature, on trouve souvent des exemples d'accepteurs de Michael tels que les acrylates, acrylonitriles, acrylamides, les esters α,β -insaturés, vinyles cétones ou encore les vinyles sulfones et phosphonates (Figure I-1). Cependant, d'autres accepteurs portant des groupements sont également utilisés. Des exemples spécifiques d'électroattracteurs ont été signalés sporadiquement, tels que les oxydes de vinyles phosphines,[13] les vinyles sulfonamides[14] et les vinyles aldéhydes[15].

En fonction du groupement électroattracteur:



En fonction de la substitution par des alkyles:

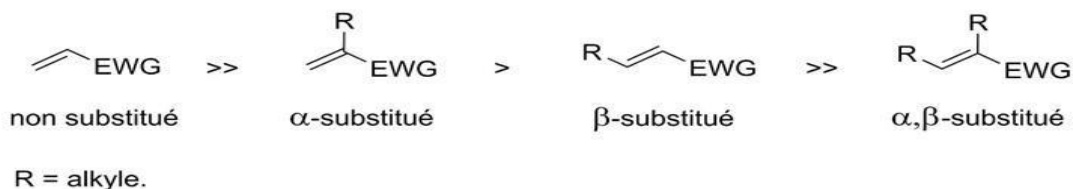


Schéma I.2. Réactivité de l'addition de Michael en fonction de la nature des accepteurs

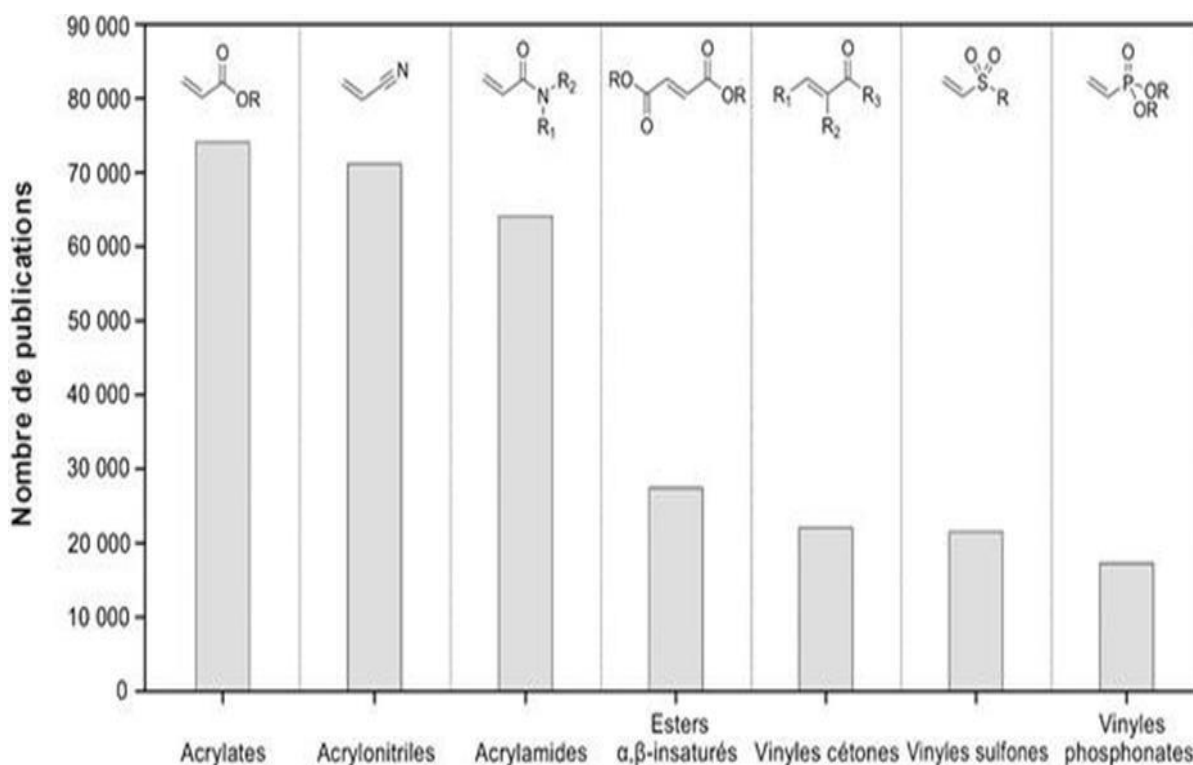


Figure I.1. Les accepteurs de Michael les plus utilisés dans la littérature [16]

Il y a d'autres principales variantes de cette réaction, car nous avons la possibilité d'ajouter à un accepteur de Michael des nucléophiles carbonés, oxygénés, soufrés ou azotés. On peut donc établir des liaisons carbone-carbone[17], ainsi que des liaisons carbone-oxygène (oxa-Michael) [18] et carbone-soufre (thia-Michael)[19]. La formation de la liaison carbone-azote (aza-Michael) est précisément ce que nous cherchons à accomplir dans ce chapitre.

I.3.2.2. Double Aza-Michael (ou bi aza-Michael)

Les réactions de double Aza-Michael sont largement utilisées comme méthode synthétique performante pour établir deux liaisons N-C en une seule transformation chimique[25].

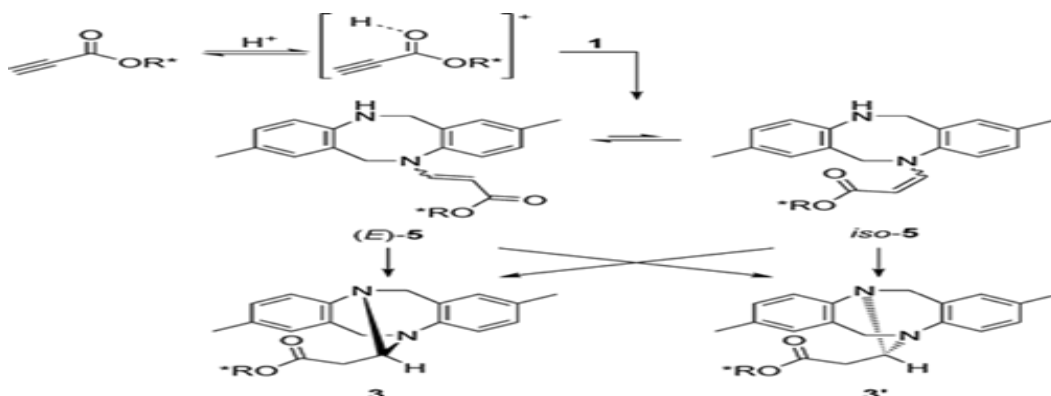


Schéma I.5. proposé un mécanisme pour la réaction double aza-michael

I.3.2.3. Aza-Michael asymétrique

Les progrès significatifs réalisés ces dernières années dans le développement des réactions d'aza-Michael asymétriques, mettant en œuvre aussi bien des catalyseurs métalliques chiraux [26][27][28] que des catalyseurs organiques [29][30][31], La réaction aza-Michael asymétrique sera examinée de façon approfondie et présentée selon une classification en plusieurs catégories.

I.3.2.3.1. Diastereoselective aza-Michael addition

Le contrôle de la diastéréosélectivité dans l'addition aza-Michael peut être réalisé par le recours à l'une des méthodes suivantes.

✓ Utilisation des amines chirales

Les amidures de lithium sont des bases fortes reconnues et se sont récemment révélées être des nucléophiles potentiels pour les réactions d'addition d'azidimides stéréosélectives. Hawkins et al ont décrit la première réaction d'addition d'azidimides asymétriques.

Ils ont démontré que les amidures de lithium isochiraux dérivés du composé subissent des réactions d'addition conjuguée diastéréosélectives avec une série d'accepteurs α,β -insaturés. les amidures de lithium préparées à partir d'amines chirales facilement accessibles (1-5) ont été largement utilisées comme équivalents synthétiques de l'ammoniac dans de telles réactions d'inversées.

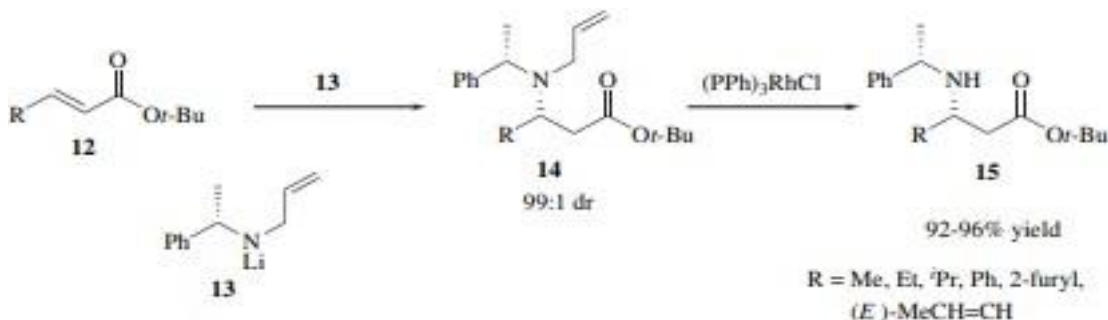


Schéma I.6. Un mécanisme pour la réaction asymétrique par utilisation des amines chirales

✓ Utilisation de substrats chiraux

De nombreux chercheurs ont étudié les réactions d'addition 1,4 stéréosélectives de nucléophiles achiraux avec des accepteurs chiraux. Il a également été démontré que les amines achirales subissent des réactions d'addition conjuguée diastéréosélectives importantes. S'appuyant sur ce constat, par d'Angelo et al. ont utilisé cette méthode pour obtenir un contrôle stéréochimique extrêmement élevé lors de la réaction d'addition conjuguée d'amines achirales avec des crotonates chiraux (esters α,β -vinyliques), même sous haute pression, conduisant à la formation d'esters β -aminés, formation d'ester chiraux.

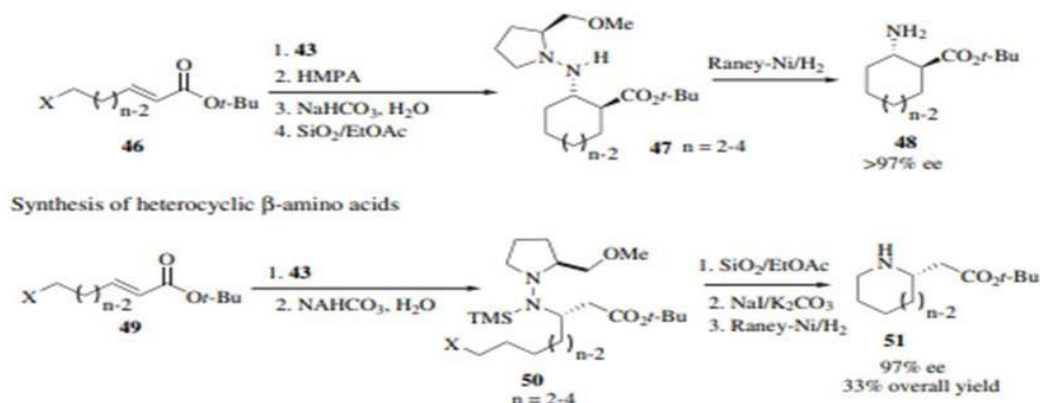


Schéma I.7. Un mécanisme pour la réaction asymétrique par utilisation de substrats chiraux

✓ Utilisation d'auxiliaires chiraux

Cardillo et ses collaborateurs ont mis en évidence un autre mécanisme réactionnel important impliquant l'addition aza-Michael de substrats chiraux, dans lequel l'addition, catalysée par un acide de Lewis, de l'O-benzylhydroxylamine à des imides chiraux joue un rôle crucial ; Dans un premier temps, divers chlorures d'acyle α,β -insaturés réagissent avec la (4S,5R)-1,5-diméthyl-4-phénylimidazolidine-2-one pour former les oxazolidinones acylées correspondantes. Ces oxazolidinones servent ensuite de substrats pour des réactions d'addition de Michael subséquentes en présence d'acides de Lewis.

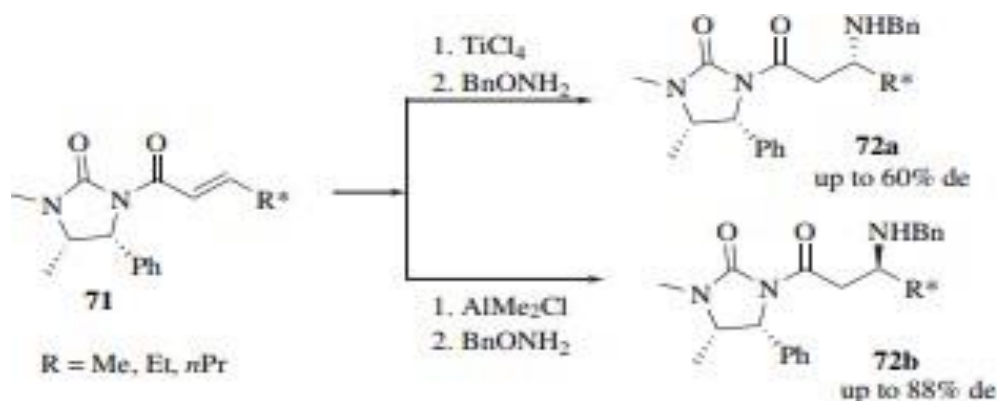


Schéma I.8. Un mécanisme pour la réaction asymétrique par utilisation d'auxiliaires Chiraux

I.3.2.3.2 Addition aza-Michael énantiosélective (organocatalytique)

Au cours des cinq dernières années, les réactions d'addition azimimiques asymétriques sont devenues un outil puissant pour la synthèse de composés carbonylés β -aminés chiraux. De nombreuses équipes de recherche à travers le monde ont réalisé des progrès significatifs dans le développement de stratégies organocatalytiques pour ces réactions. En 1996, Karl Anker Jørgensen et ses collaborateurs[32] ont décrit la première réaction de ce type, utilisant un catalyseur titane-BINOL pour catalyser l'addition de BnONH_2 sur une N-acyloxazolidinone. Cette réaction a permis d'obtenir un taux de conversion élevé, mais l'énantiosélectivité n'était que de 42 % [32].

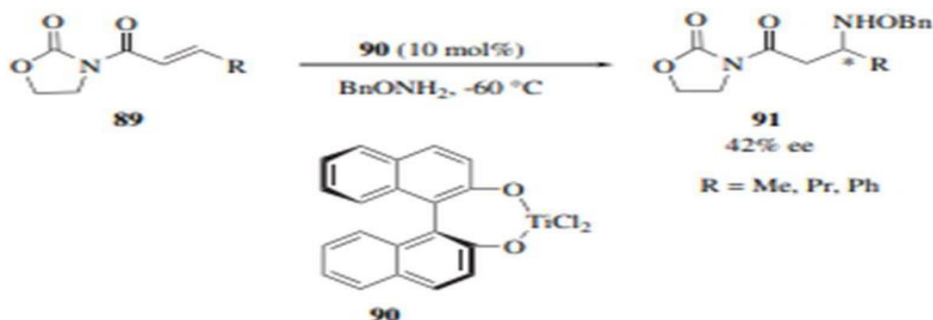


Schéma I.9. Un mécanisme pour la réaction asymétrique par addition organocatalytique

I.3.2.3.3. Addition aza-Michael asymétrique catalysée par des alcaloïdes de quinquina

L'utilisation d'alcaloïdes de quinquina, facilement disponibles et peu coûteux, comme catalyseurs a permis de réaliser une réaction d'addition asymétrique d'azira-Michael organocatalytique entre des hydrazones et des énone cycliques, avec de bons rendements et une stéréosélectivité élevée. L'influence de la structure de l'énone sur la stéréosélectivité a été étudiée de manière systématique, conduisant à des produits optiquement actifs avec un excès énantiomérique (ee) atteignant 77 %. La recrystallisation de ces produits a permis d'obtenir des composés quasi-énantiomères, et il a été démontré que ces produits pouvaient être réduits en dérivés alcool 1,3-benzylhydrazine correspondants avec une diastéréosélectivité élevée [33].

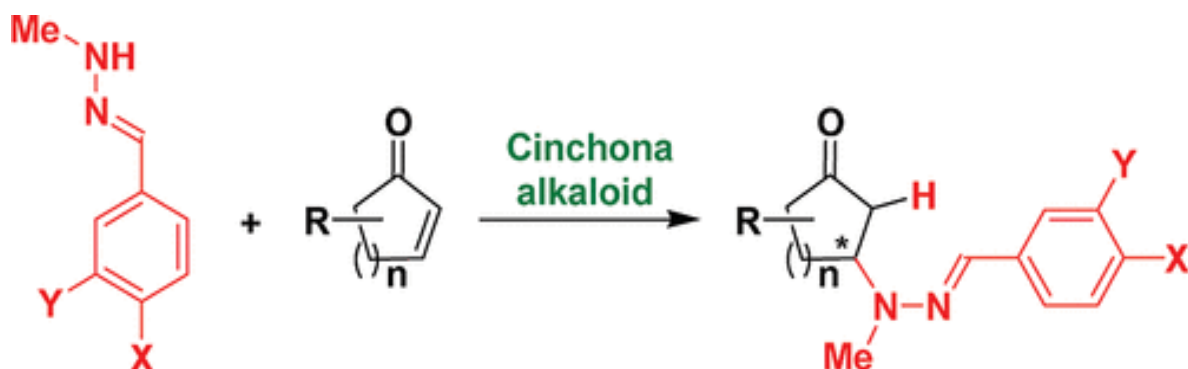


Schéma I.10. Propose une réaction pour aza-Michael asymétrique catalysée par des alcaloïdes de quinquina

I.3.2.4. Aza-Michael sur polymère (greffage)

La réaction d'addition d'aza-Michael est une réaction de post-modification des polymères au cours de laquelle une amine nucléophile s'additionne sur une double liaison α,β -insaturée (acide acrylate, itaconique, acide maléique, etc.) introduite dans la chaîne polymère, formant ainsi une nouvelle liaison C–N, dans des conditions douces et sans formation de sous-produits.

Cette stratégie est souvent utilisée pour greffer des chaînes latérales, par exemple des polyéthers hydrophiles tels que la Jeffamine, sur des polyesters réactifs, améliorant ainsi leurs propriétés (dispersion, fonctionnalisation) sans recourir à des catalyseurs toxiques à des températures élevées[34].

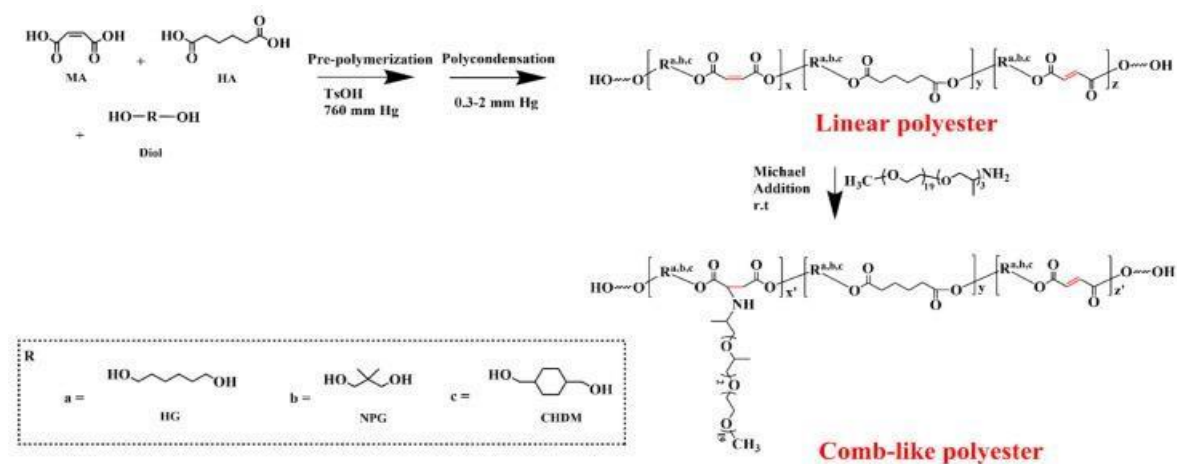


Schéma I.11. Addition d'Aza-Michael appliquée à un polyester hydrodiluable non ionique résistant à l'hydrolyse

Tableau I.1. Les différents polymères et amines utilisées en réaction Aza-Michael

Polymère de départ	Amine utilisée	Application
Poly (acrylate) fonctionnalisé	Amine primaire aliphatique	Matériaux hydrophile pour revêtement
Poly (itaconate)	Di-amine éthylènediamine	Hydrogels pour biomatériaux
Polyester	Aniline	Réseaux réticulés durcis (conducteurs ou capteurs chimiques)
Poly (acrylate d'éthyle)	Marpholine	Polymère foctionnalisés (polymère hydrophile)
Polyester linéaire biosourcé	Polyèther-amine (Jeffamine)	Polyester auto-dispersible en eau (polymère hydrophile)

I.3.2.5. Aza-Michael catalysée

Pour améliorer la vitesse ou la sélectivité de la réaction d'Aza-Michael, il est nécessaire d'utiliser des catalyseurs basiques ou acides.

Divers catalyseurs sont utilisés en synthèse organique, et la réaction d'Aza-Michael est particulièrement adaptée aux procédés catalytiques homogènes et hétérogènes.

I.3.2.5.1. Catalyseur Homogène

La catalyse homogène désigne un mode de catalyse dans lequel est dissous dans le même milieu réactionnel que les réactifs et les produits, partageant ainsi la même phase physique — généralement liquide ou gazeuse —, ce qui favorise des interactions moléculaires directes et une activité catalytique élevée.

➤ Catalysée par les acides

-En milieu sec

Le développement de nouvelles méthodes de synthèse pour ces composés revêt une importance croissante en chimie organique de synthèse. Bien que les β -aminocétones puissent être préparées par la réaction de Mannich classique, cette dernière présente certains inconvénients, tels que des conditions réactionnelles exigeantes et des temps de réaction longs [35].

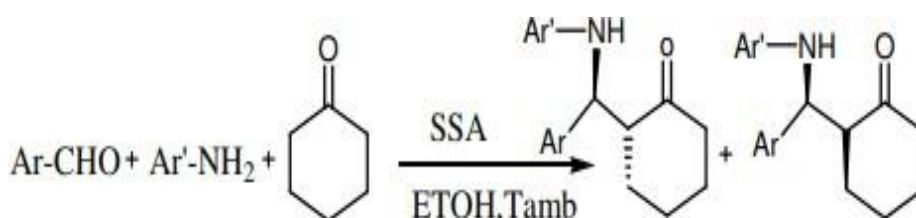
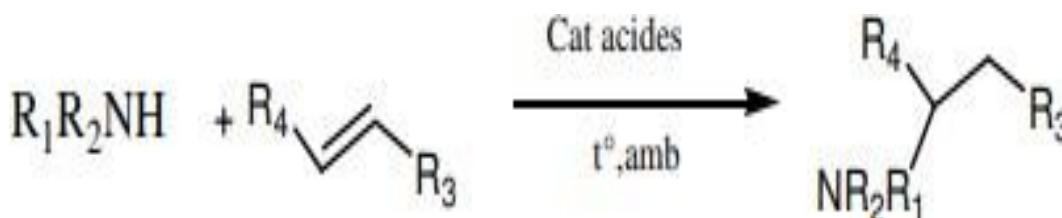


Schéma I.12.Obtention de β -aminocétones par une réaction de Mannich catalysée par l'acide sulfurique de silice

- Les acides de Lewis

Divers catalyseurs, notamment des acides de Lewis comme AlCl_3 , TiCl_4 et SnCl_4 , ont été mentionnés dans la littérature. La réaction catalytique est conçue pour minimiser les lacunes [36].



$\text{R}_3 = \text{CN}$, COOEt , COOMe , $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-COOMe}$, $\text{R}_4 = \text{H}$, $\text{R}_1\text{R}_2 = \text{Ph}$, $\text{R}_1 = \text{CH}_2$, $\text{R}_2 = \text{Ph}$

Schéma I.13.Addition d'amines sur des composés carbonylés- β insaturés, catalysé par l'acide de Lewis

- l'acide phosphorique chiral

Les acides phosphoriques chiraux représentent une classe particulièrement performante de catalyseurs en catalyse asymétrique. Leur efficacité repose sur leur capacité à activer une grande diversité de substrats par des réseaux d'interactions de liaisons hydrogène finement organisés. Parmi ces substrats figurent notamment les imines, les énammides, ainsi que les cétones et les nitro-oléfines. L'utilisation de ces catalyseurs permet d'assurer un contrôle stéréochimique précis au cours des transformations, ce qui en fait des outils de choix en synthèse organique asymétrique [37].

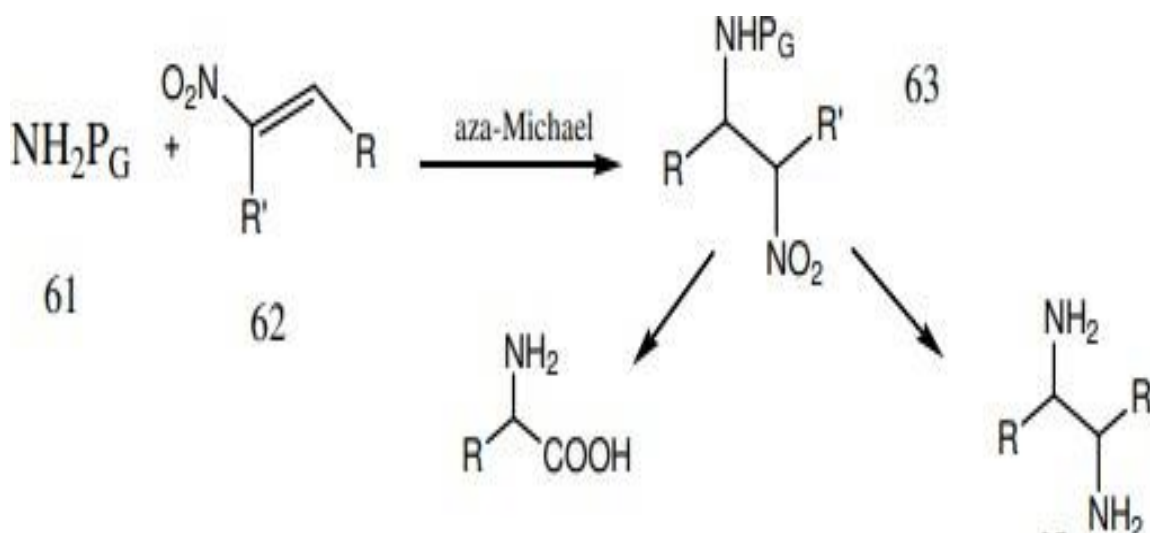


Schéma I.14. Addition d'amines sur des nitro-oléfines catalysée par l'acide phosphorique chiral

➤ Catalyseur basique

Face à la déplétion constante des ressources naturelles et aux dommages environnementaux croissants, un nombre grandissant de chercheurs prend conscience de l'importance de développer des méthodes de synthèse respectueuses de l'environnement et économiquement viables. En effet, l'une des approches permettant de réaliser ces processus de synthèse organique, dite « verte », consiste à mettre en œuvre des réactions en masse (sans solvant) ou à substituer les solvants organiques volatils nocifs par des solvants écologiques tels que l'eau, l'éthanol, le dioxyde de carbone à l'état supercritique (sc- CO_2), les liquides ioniques ou encore les solvants dérivés de la biomasse.

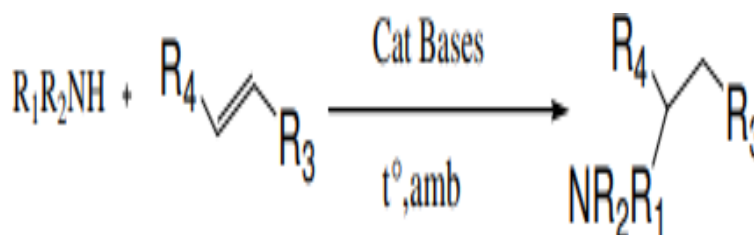


Schéma I.15. Addition aza-Michael d'amines sur des α,β -cétones insaturés catalysée par la base, et sans solvant

Addition aza-Michael d'amines aromatiques sur des α,β -cétones insaturées catalysée par la base (DBU) , et sans solvant

Le 1,8-diazabicyclo un déc-7-ène [DBU] , un liquide ionique, est une substance chimique qui se classe parmi les composés d'amidine. Il sert de catalyseur dans la synthèse organique.

Le diazabicyclo est un composé chimique .Le lactate de l-undec-7-en ([DBU] [Lac]) montre une activité catalytique élevée. Il sert de catalyseur dans la réaction d'addition aza-Michael des amines aromatiques avec des α,β -cétones insaturées et offre d'excellents rendements. Cette méthode offre aussi d'autres bénéfices comme la simplicité d'exécution des réactions et une sélectivité remarquable [38].

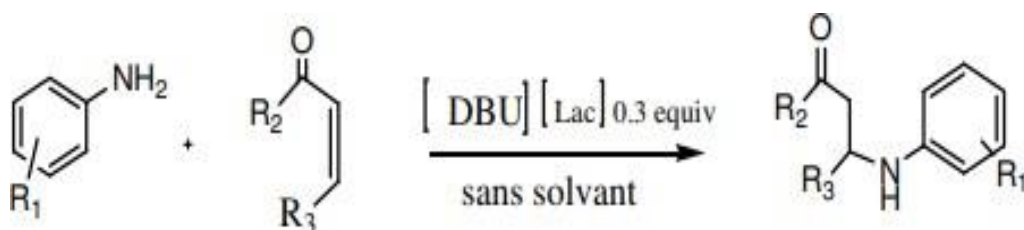


Schéma I.16. Addition d'amines aromatiques sur α,β -cétones insaturées catalysées par [DBU] [Lac]

➤ Organo catalyseur chiraux

La découverte de organo -catalyse chiraux par des petites molécules organiques a été réalisée par Breeding et Fiske en 1912[39], bien que cela remonte au début des années 1900. Effectivement, leurs caractéristiques permettent de réaliser la majorité des réactions asymétriques à l'air dans des solvants non distillés, ce qui facilite leur reproduction et leur utilisation. d'organo catalyseurs chiraux a été préparé et a démontré son efficacité matière de rendement et d'énantiosélectivité dans différents processus catalytiques [40],[41] .

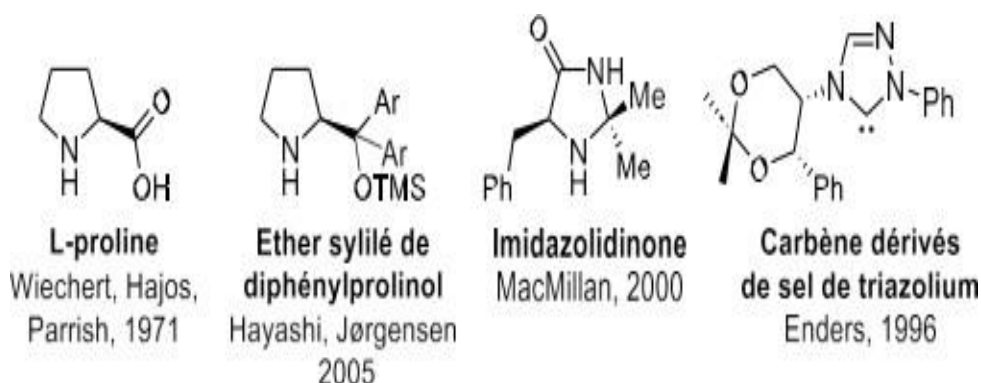


Figure I.2.Exemples de structures d' organocatalyseurs chiraux

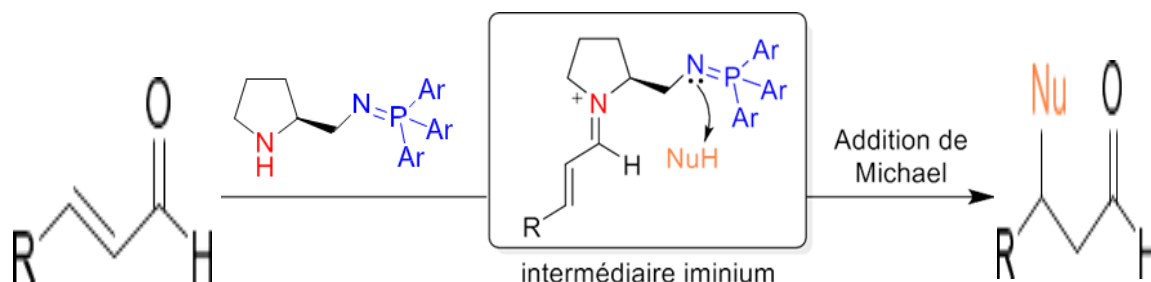


Schéma I.17. Evaluation de nouveaux organocatalyseurs chiraux dans des réactions énantiosélectives

➤ Les complexes métalliques de transition

Les complexes de coordination métalliques de transition dans la réaction aza-Michael sont des composés où un ion métallique de transition, tel que le Cu ou le Ni, active un accepteur α,β -insaturé, ce qui simplifie ainsi l'addition d'une amine en tant que nucléophile pour établir une liaison C-N en position β .

En 2011, Delp et ses collaborateurs [42] ont développé des complexes à base de cuivre utilisés comme catalyseurs dans la réaction d'aza-Michael, permettant d'obtenir des rendements compris entre 50 % et 100 % (schéma I.18) [42]. Par la suite, Kim et ses collaborateurs [43] ont approfondi cette approche en remplaçant ces complexes par un système catalytique plus simple, basé sur le CuCl associé à un ligand organique. Cette stratégie a permis d'améliorer les conditions réactionnelles et de favoriser l'accès à une plus grande diversité des structures [43].

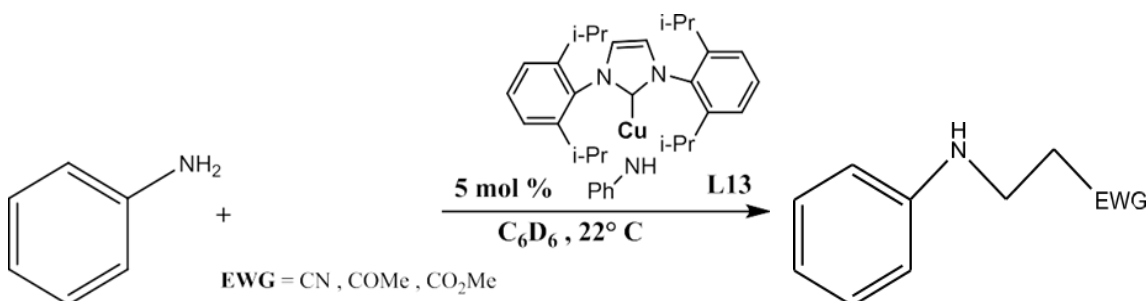


Schéma I.18. Addition aza-michael catalysé par un complexe de cuivre

L'activité chimique des réactifs détermine le choix du catalyseur. Toutefois, l'application de ces catalyseurs homogènes peut fréquemment provoquer la création de sous-produits non désirés [44]. Ainsi le développement de nouveaux systèmes catalytiques hétérogènes plus sélectifs, plus doux et optimaux pour répondre aux défis majeurs de la chimie durable est en cours [45]. Cela est illustré par l'augmentation exponentielle du nombre d'articles y faisant référence depuis 2021 jusqu'à 2032 (Figure I-3).



Figure I.3. L'évolution du nombre de publications concernant la catalyse hétérogène dans les additions d'aza-Michael depuis 2021

Cette réussite peut être attribuée aux bénéfices procurés par la catalyse hétérogène en comparaison à la catalyse homogène. Effectivement, les catalyseurs hétérogènes ont généralement une stabilité et n'exigent pas un environnement strictement anhydre. Ils permettent de générer des produits propres après une simple filtration et nous avons la possibilité de les réutiliser souvent.

I.3.2.5.2. Catalyseur Hétérogène

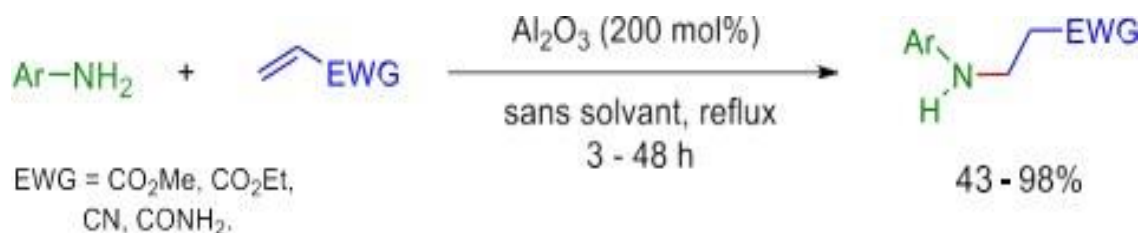
On qualifie de catalyse hétérogène [46], [47] le processus où le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans la même phase. Dans la plupart des situations de catalyse hétérogène, un catalyseur solide est utilisé, tandis que les réactifs sont généralement sous forme gazeuse et/ou liquide.

Le bénéfice de cette forme de catalyse (hétérogène), qui englobe 80% des processus industriels utilisant un catalyseur, il s'agit d'un processus de séparation facile du catalyseur par rapport aux produits et réactifs.

➤ Oxydes métalliques

Divers oxydes ont été exploités en tant que catalyseurs dans les réactions d'aza-michael, soit en tant que supports métalliques, soit après modification structurale, afin d'améliorer leurs performances catalytiques.

En 2014, le collectif de Bosica [48] a porté son attention sur l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 en tant que catalyseur, pour établir une méthode pour les réactions d'aza-Michael, sans recours à un solvant, entre des amines primaires (aliphatiques et aromatiques) et différents acrylates. Cette réaction mène à la formation de mono-adduits correspondants de manière sélective, avec des rendements allant de corrects à excellents. Toutefois, la méthode mise au point dans cette recherche comporte un défaut : la quantité catalytique d'alumine employée est approximativement de 200 mol% [48].

Schéma I.19. réaction Aza-Michael catalysée par Al₂O₃

Les nanoparticules d'oxyde de magnésium synthétisées (MgO) ont été mises en œuvre en tant que catalyseur hétérogène performant dans des réactions d'Aza-Michael, impliquant l'addition nucléophile d'amines sur une gamme de substrats carbonylés α,β-insaturés ainsi que sur des oléfines nitrées. Ces transformations ont été conduites dans des conditions opératoires douces, en absence de solvant et à température ambiante, conduisant à la formation des dérivés β-amino-carbonylés et des β-nitroamines avec d'excellents rendements. Par ailleurs, le catalyseur a démontré une remarquable stabilité et recyclabilité, pouvant être récupéré et réemployé sur au moins cinq cycles consécutifs sans diminution notable de son activité catalytique [49].

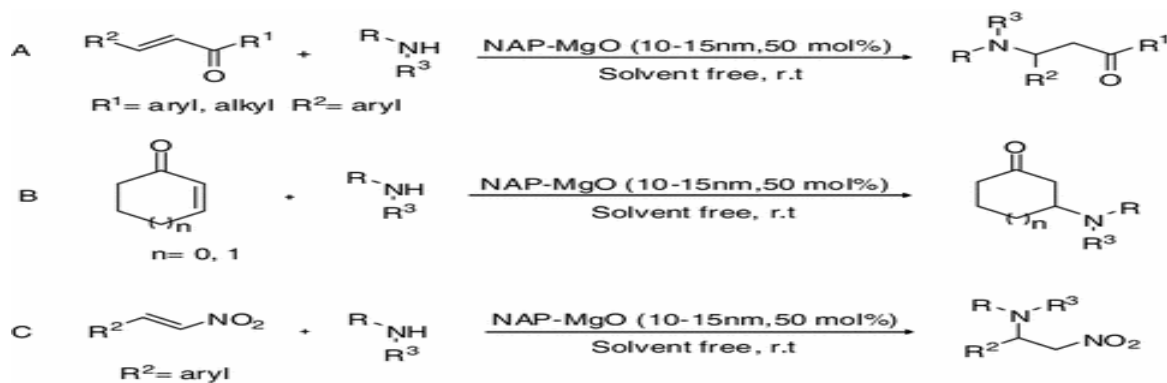
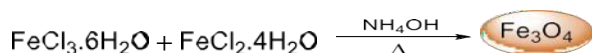


Schéma I.20. réaction aza-michael catalysée par nanoparticules de MgO

➤ Nanoparticules magnétiques fonctionnalisées

Ces nanoparticules de magnétite offrent plusieurs bénéfices, comme la simplicité de leur séparation du milieu réactionnel, qui s'effectue grâce à un champ magnétique produit par un simple aimant. Cette étude a démontré que les nano catalyseurs peuvent être renouvelés et réutilisés plusieurs fois, sans aucune diminution de leur activité catalytique.

L'équipe dirigée par Xu [50] ; s'est concentrée sur la réaction d'aza-Michael qui est catalysée par des nanoparticules de magnétite. La recherche démontre que les nanoparticules de Fe₃O₄ ont la capacité de catalyser l'addition d'amines primaires et secondaires sur différents acrylamides à température ambiante, offrant ainsi des produits cibles avec des rendements acceptables [50].

Schéma I.21. Synthèse de catalyseur Fe₃O₄

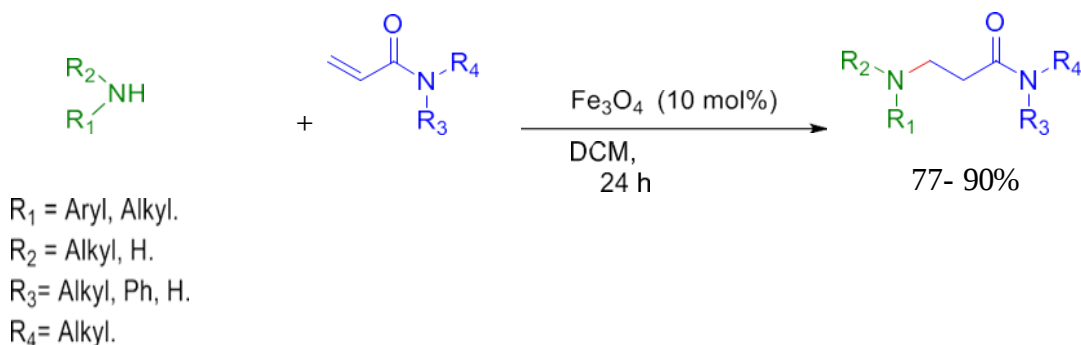


Schéma I.22. Addition d'amine primaire et secondaire sur acrylamide catalysée par Fe_3O_4

Cette recherche a présenté un processus de réaction à trois étapes pour l'addition de Michael, catalysée par des nanoparticules de magnétite. Le premier pas consiste à associer l'acrylamide aux nanoparticules de Fe_3O_4 , puis à introduire l'amine sur la double liaison activée de l'acrylamide. À la fin, une transition de proton est observée pour constituer l'adduit de Michael, ce qui permet de fermer le cycle catalytique (régénérer le nanocatalyseur).

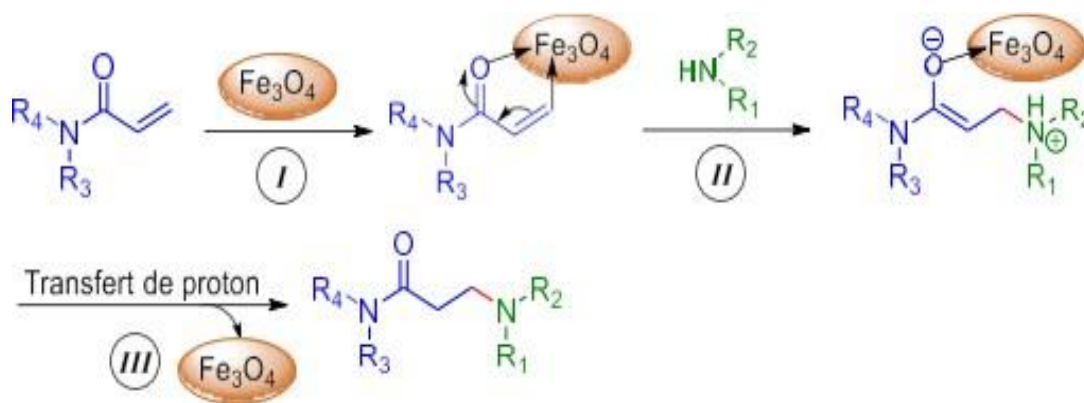


Schéma I.23. Les trois étapes pour l'addition de Aza-Michael, catalysée par des nanoparticules de magnétite

Ces dernières années, l'importance des nanoparticules composées de magnétite enveloppée d'une matrice de silice (Fe_3O_4/SiO_2) a considérablement augmenté. La couche de silice est le résultat de l'adhésion du tétraéthyle orthosilicate (TEOS) sur les nanoparticules de magnétite. Cette étape donne à ces catalyseurs une stabilité accrue face aux environnements acides, tout en introduisant des groupes hydroxyle qui autorisent la fonctionnalisation avec différents ligands et/ou la complexation avec des métaux[51].

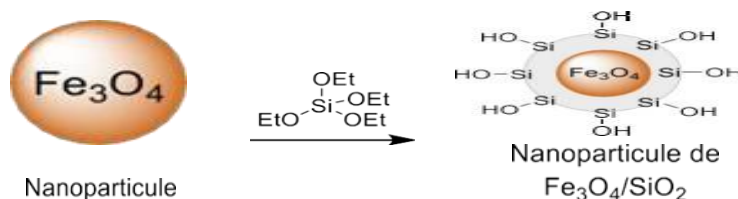


Schéma I.24. Formation des nanoparticules de magnétite enrobées de silice (Fe_3O_4/SiO_2)

En 2019, l'équipe de Heydari [52] a publié une méthode permettant de condenser les dérivés du tétrazole -5-substitués sur la cyclohexanone. Cette technique utilise le $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZH}$, un nanocatalyseur comprenant de l'hydroxyde de zinc captée par des nanoparticules de magnétite recouvertes de silice. Cette addition se réalise dans l'acétonitrile en ébullition, et les rendements obtenus peuvent varier de faibles à bons [52].

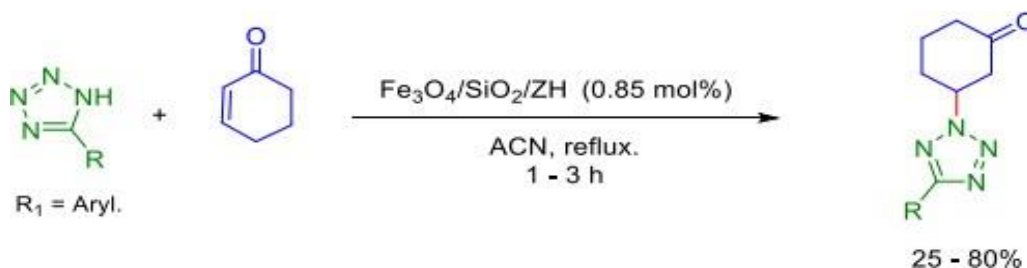


Schéma I.25. Condensation des dérivés du tétrazole avec la cyclohexanone catalysée par le $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZH}$

En 2020, Taghizadeh et son groupe [53] ont exploré le potentiel catalytique du $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ complexé avec du chlorure de fer (III) dans la réaction d'addition entre des amines et le crotonate d'éthyle. Ce nano catalyseur favorise la création de mono-adduits de Michael en milieu anhydre à température ambiante avec des taux de rendements élevés [53].

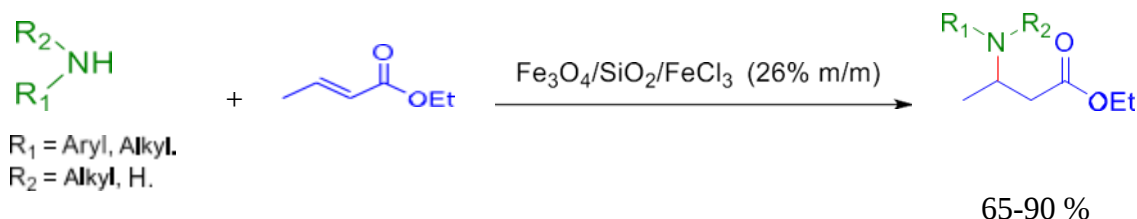


Schéma I.26. Réaction d'addition d'aza- Michael catalysée par $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FeCl}_3$

Jain et son équipe [54] ont réalisé la synthèse d'un catalyseur en magnétite recouvert de polyacrylamide grâce à une méthode à deux étapes, incluant la réaction de particules de la magnétite est traitée avec un agent de couplage, le méthacrylate 3-(triméthoxysil) propyle, suivi de son greffage et polymérisation pour former $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PAM}$. Par la suite, l'organocatalyseur a été expérimenté dans l'addition de dérivés d'aniline à des alcènes pauvres en électrons, permettant la formation β -aminocarbonylés avec des rendements notables [54].

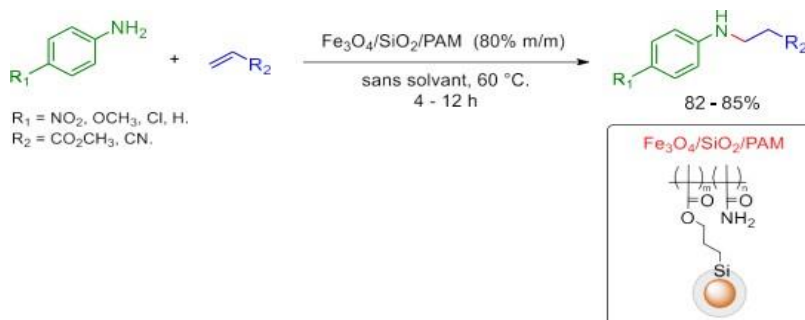


Schéma I.27. L'addition de Aza-Michael, catalysée par $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PAM}$

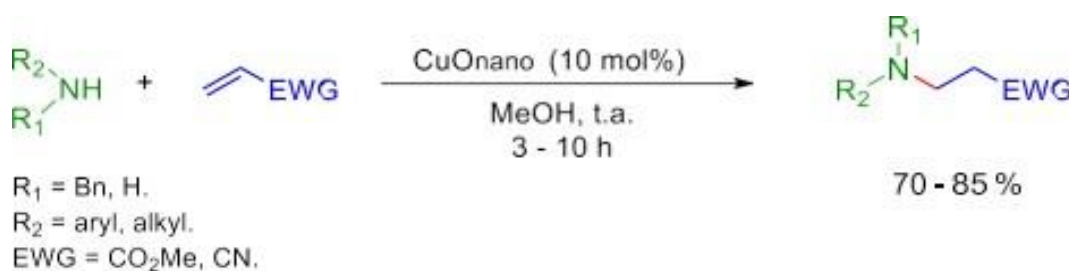
Tableau I.2. Les catalyseurs nanoparticules magnétiques utilisées en réaction aza-michael

Catalyseur	Condition opératoire
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVB-HMTA}$	5h, méthanol, 17mg, reflux [55]
Fe_3O_4	24h, CH_2Cl_2 , r.t., 10 mol% Acrylate amide [56]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{L-DOPA}@ \text{Cu II nanocatalyst}$	8 h, Et_3N , CH_2Cl_2 , r.t., 5 mol % [57]

➤ Nanoparticules métalliques

Les nanoparticules métalliques sont des regroupements nanométriques (1-100 nm) d'atomes de métaux précieux ou de métaux de transition, possédant un rapport surface/volume élevé qui leur confère des caractéristiques physiques et chimiques uniques, différentes de celles des matériaux en masse [58].

Au cours de 2009, l'équipe de Kantam [59] a exposé une recherche concernant les réactions d'aza-Michael, catalysées par l'oxyde de cuivre (II) nanocristallin (CuO nano). Les données indiquent que le CuOnano possède une forte activité catalytique, attribuable à sa large surface spécifique de $136 \text{ m}^2/\text{g}$ [59].

**Schéma I.28.** Réaction Aza-Michael catalysée par l'oxyde de cuivre (II) nanocristallin

Une stratégie catalytique innovante est proposée pour la mise en œuvre des réactions d'aza-Michael entre des N-alkylpiperazines et des N-arylpiperazines et l'acrylonitrile, reposant sur l'utilisation de nanoparticules de cuivre. Ce protocole se distingue par l'emploi de cuivre sous forme nanométrique (14–17 nm) à une charge catalytique de 10 % molaire, opérant dans des conditions réactionnelles modérées. Il permet ainsi l'obtention des produits d'addition correspondants avec des rendements élevés à excellents.

Par ailleurs, ces nanoparticules de cuivre présentent une remarquable chimio sélectivité, catalysant préférentiellement la réaction d'aza-Michael des pipérazines N-substituées, même en présence de fonctions concurrentes de type amine aromatique ou alcool aliphatique [60].

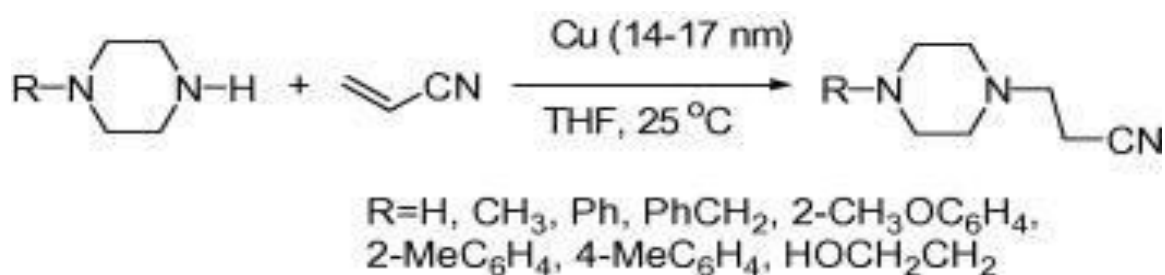


Schéma I.29. Addition Aza-Michael catalysée par nanoparticules de cuivre

Tableau I.3. Les nanoparticules métalliques utilisées en réaction aza-michael

catalyseur	Type de réaction	Conditions opératoire
CoMgAl-LDH	Amine + méthyl acrylate	Ethanol , 0,35mg , 45 min [61]
CuO NPs	Amine + Acryloitrile	H ₂ O , Ultrason , 0,024mmol, r.t , 4h [62]
Cu NPs	Amine + Acryloitrile	THF, 10 mol % r.t , 8h [60]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @L ZH	Tetrazoles + cyclohex-2-eneone	Acetonitrile , 80°C , 0,85 mol % , 60 min [63]
Cu(0)NPs@PHA	Amine + méthyl acrylate	Ethanol / H ₂ O , 4h, 5mg , 30°C [64]

➤ Zéolithes et matériaux mésoporeux

Les zéolithes, aussi appelées zéolites, sont des minéraux hydratés d'aluminosilicate cristallin. En d'autres termes, ce sont des silicates d'aluminium et de métaux alcalins ou alcalino-terreux (comme le sodium, le potassium, le calcium, etc.), qui possèdent une structure capable de contenir de l'eau dans leurs cavités intérieures [65].

Les matériaux mésoporeux sont des matériaux dont les pores ont une taille comprise entre 2 nm et 50 nm, ce qui leur permet d'accueillir de grosses molécules. Ces matériaux, tels que le MCM-41 et le SBA-15, peuvent être utilisés comme nanoréacteurs pour les réactions de polymérisation ou comme adsorbants pour les liquides et les vapeurs [66].

I.4. Généralité sur Matériaux mésoporeux

En 1992, des chercheurs de la société pétrolière Mobil Oil [67] ont effectué une démarche importante dans ce domaine en parvenant à synthétiser des réseaux silicatés cristallins disposés autour de micelles de tensioactifs cationiques [67].

Ce nouveau groupe de matériaux mésoporeux, appelé « M41S », présente d'énormes surfaces spécifiques (environ 1000 m²/g) et des dimensions de pores régulières se dépassant de 15 à 100Å.

En 1994, une série de silices mésoporeuses a émergé, des chercheurs de l'université de Santa Barbara ont réussi à produire des solides mésoporeux qui ont par la suite été nommés SBA pour « Santa Barbara Amorphous » [68]. Ces matériaux mésoporeux se distinguent par une dimension et une dotée de pores uniformément structurés (4,6 à 30 nm), d'une distribution de tailles clairement définie, d'une surface spécifique élevée et d'une résistance thermique importante, elle a également la capacité d'accueillir une large gamme d'espèces actives [69]. On trouve dans la littérature une vaste gamme de matériaux SBA, comme la SBA-1 et la SBA-6, la SBA-16 qui possèdent des structures de pores en forme de cube, ainsi que les SBA-2 et SBA-7 montrent une structure hexagonale de pores [70].

Zhao [71] , En utilisant des copolymères composés de diverses chaînes polyoxydes d'alkylènes, de nouveaux matériaux siliciques appelés **SBA-15** ont été synthétisés en milieu acide. Ces matériaux présentent des similitudes avec les matériaux MCM-41, mais se distinguent par leurs murs Plus épais et rigide, ce qui entraîne une stabilité thermique et hydro thermique supérieure à celle du matériau MCM-41 [71]. Il existe plusieurs applications dans divers domaines, et même les processus d'adsorption sélective, le stockage de gaz et la catalyse hétérogène [72]. Ceci résulte de ses propriétés remarquables, telles que sa vaste surface spécifique, des parois robustes et des canaux régulièrement organisés en disposition hexagonale.

Tableau I.4. Les caractéristiques physiques de la SBA-15

d100 (nm)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Taille des pores (nm)	Épaisseur des pores (nm)
7,45 – 11,8	400 – 900	0,56 – 1,23	5 - 15	3,1 – 6,4

d100 : Distance inter-réticulaire calculée à partir de l'équation de Bragg ($2d \sin \theta = n \lambda$).

▪ Mécanisme de la formation des matériaux mésoporeux de type des SBA-15

La SBA-15 est habituellement produite par auto-assemblage coopératif, non ionique, entre le Pluronic (P123) et des précurseurs de silice adéquats (tétraéthoxysilane TEOS et tétraméthoxysilane TMOS). Le P123 est un copolymère composé de groupes hydrophobes . (oxyde de polypropylène) et de groupes hydrophiles (oxyde de polyéthylène), facilitant la création d'une phase micellaire sous des conditions fortement acides. La phase mésoporeuse hybride créée par la polymérisation du précurseur inorganique autour des micelles (auto assemblage collaboratif) est soumise à une calcination à haute température, ce qui donne le matériaux mésoporeux (figure I-4).

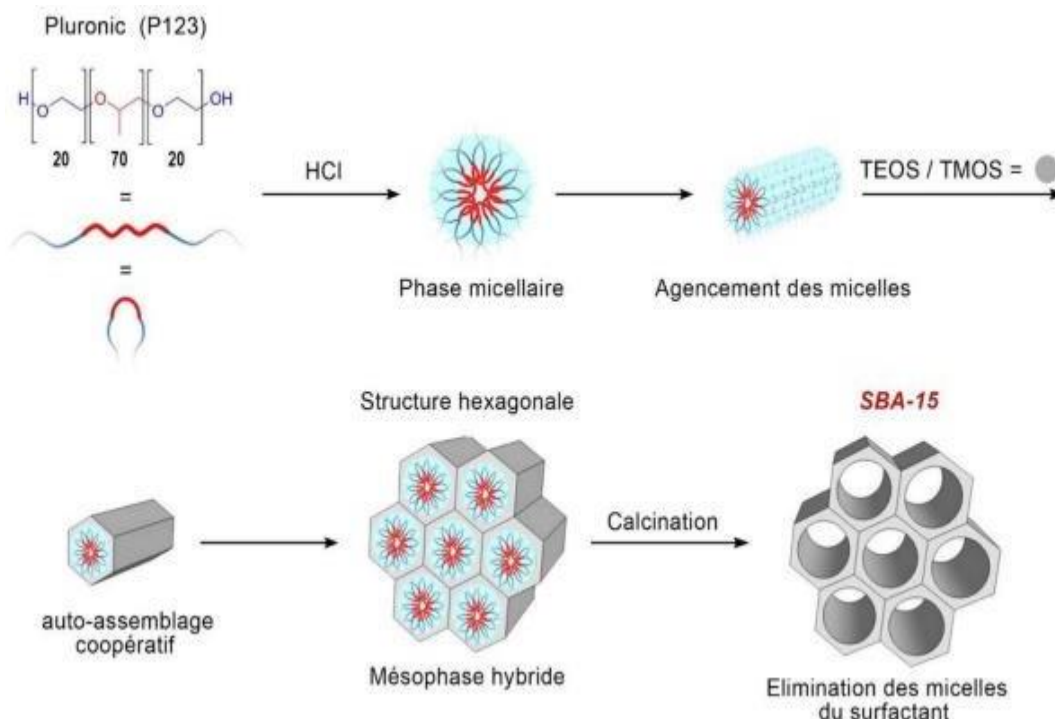


Figure I.4. Mécanisme de la formation des SBA-15

I.4.1. Aza-Michael catalysée par mésoporeux et les zéolithes

K. Lázár et al. [73] ont analysé l'introduction de fer dans la structure SBA-15 à divers niveaux de pH et par méthode post-synthèse, ils ont indiqué que les matériaux obtenus possèdent des structures différentes et une activité notable concernant l'oxydation du phénol [73].

F. Hamidi [74] a procédé à la synthèse des matériaux mésoporeux sur Fe-SBA-15 de divers rapports Si/Fe, créés par la méthode post-synthèse employant le sel précurseur $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le développement structurel et textural de ces matériaux à travers des méthodes telles que l'absorption atomique, la diffraction des rayons X, l'adsorption d'azote et la spectroscopie infrarouge. Les résultats indiquent que l'insertion du fer par voie post-synthèse dans le matériau SBA-15 est presque complète, ne causant aucune modification structurale qui continue la structure mésoscopique de ce matériau. De plus, large part du fer se coordonne en tétraèdre dans le réseau silicaté ; celui-ci conjugué avec le fer tétraédrique (fer du réseau), le fer extra-réseau et/ou la présence de grappes d'oxyde de fer [74].

Z. Bailiche [75] a introduit le fer dans la SBA-15 par synthèse hydrothermale dans le milieu légèrement acide, elle a démontré que cette synthèse ne provoque aucune altération structurale du le matériau SBA15 conserve sa structure mésoscopique pour les rapports Si/Fe employés (Si/Fe=20 et 60) [75].

Par ailleurs, des aluminosilicates mésoporeux MCM-41 (Si / Al = 15) ont été employés pour catalyser les cyclisations intramoléculaires d' aza-Michael des dérivés du 2-aminochalcone. On a réussi à obtenir une gamme de dihydroquinolinones d'intérêt pour la pharmacie, avec des rendements qui ont parfois atteint 99% [76].

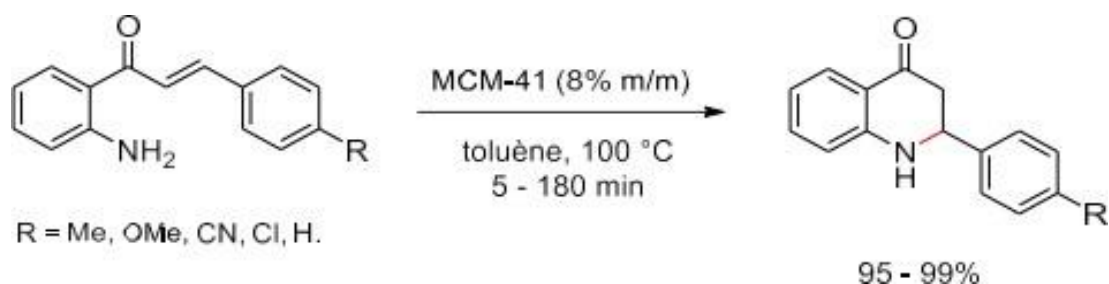


Schéma I.30. Synthèse de dihydroquinolinones par réaction Aza-Michael intramoléculaire catalysée par mésoporeux MCM-41

Le groupe de Tajbakhsh [77] a facilement préparé le dibromure de phénanthroline supporté par la MCM-41. Le (phen-MCM-Br₂) a par la suite été utilisé comme un catalyseur hétérogène efficace pour l'addition d'aza-Michael entre les dérivés de l'aniline et les composés α,β -insaturés (comme le cyanure vinylique et les nitrooléfines) dans l'eau à température ambiante. Le catalyseur peut être utilisé à plusieurs reprises, jusqu'à six cycles, sans perdre sa performance, ce qui rend cette méthode plus respectueuse de l'environnement [77].



Schéma I.31. Addition d'aza-Michael entre les dérivés d'aniline et les composés α,β -insaturés catalysée par phen-MCM-Br₂ dans l'eau

Mécaniquement, le (phen-MCM-Br₂) accélère la vitesse de l'addition principalement grâce à sa source d'ions bromures, en accroissant la nucléophilie de l'aniline. Par ailleurs, la section contenant l'urée du ligand ainsi que les groupements silanols de la MCM-41 ont la capacité d'activer les accepteurs de Michael (tels que les β -nitrostyrènes) par le biais du généré de liaisons hydrogènes.

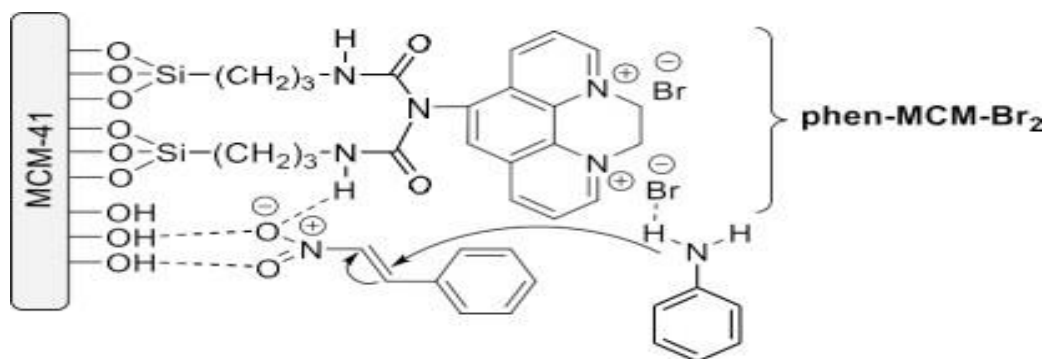


Schéma I.32. Mécanisme de l'addition d'aza-Michael catalysé par phen-MCM-Br₂

La synthèse et caractéristique des catalyseurs basés sur des acides hétéropolymétalliques (l'acide phosphomolybdique $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) (HPA) supportés sur MCM-41. Ensuite, évalué leur activité catalytique dans une réaction d'aza-Michael entre des nitrooléfines et le benzotriazole, effectuée à température ambiante dans l'eau. Le matériau qui contient 50% en poids de PW/MCM-41 a démontré l'activité la plus importante, avec une productivité pouvant aller jusqu'à 96%. Lors de six expériences successives, le catalyseur a été réutilisé sans aucune diminution significative de son activité, confirmant ainsi de l'efficacité du processus d'ancrage et de la stabilité du système catalytique [78].

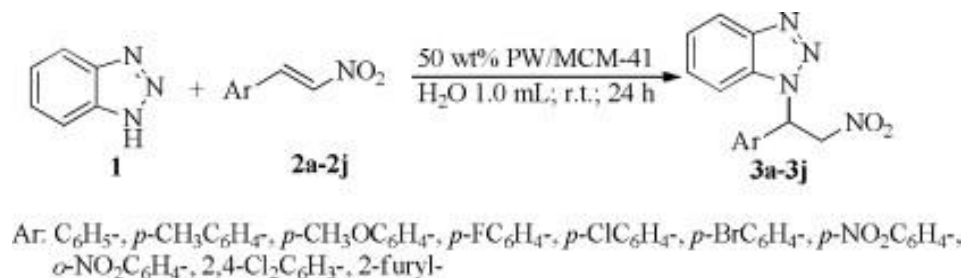


Schéma I.33. Synthèse de dérivés benzimidazoles par réaction Aza-Michael catalysée par PW/MCM-41

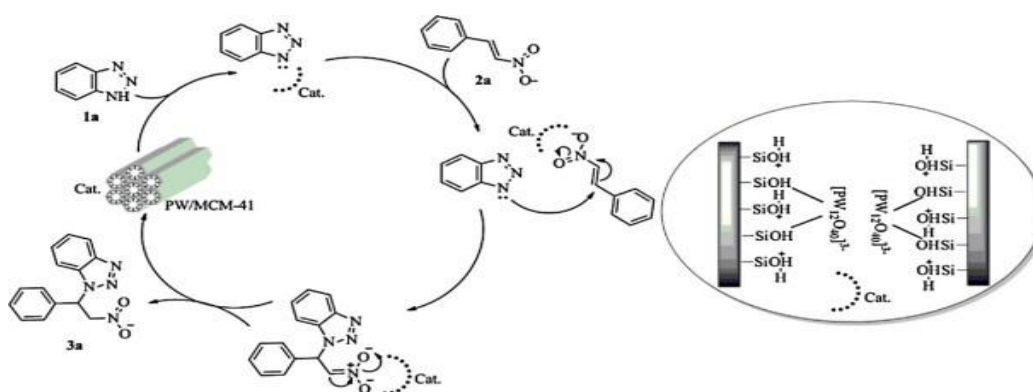


Schéma I.34. Cycle catalytique proposé pour la réaction d'addition d'aza-Michael

Le PMOA/MCM-41 a été élaboré par Xie [79] et son équipe à travers l'adsorption de l'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) sur la MCM-41. Ceci a joué le rôle d'un catalyseur pour les réactions de Michael entre les hydrazides et les nitrooléfines. Le PMOA/MCM-41 contribue à abaisser significativement l'énergie d'activation de ces ajouts, offrant de bons taux de rendements sous des conditions douces [79].

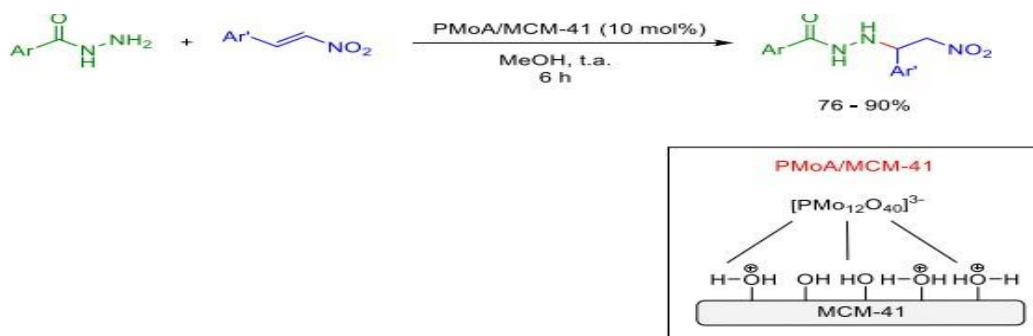


Schéma I.35. Réaction Aza-Michael catalysée par PMOA/MCM-41

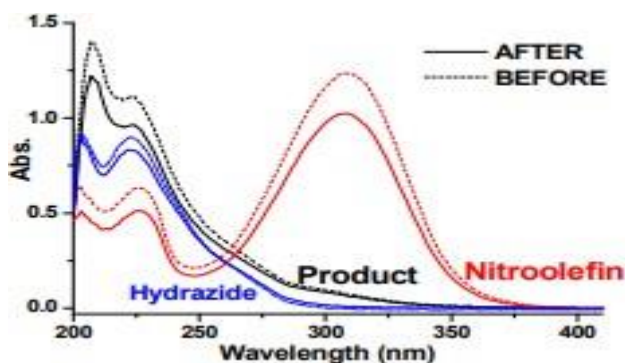


Figure I.5. Les variations de concentration après l'ajout de matériaux mésoporeux

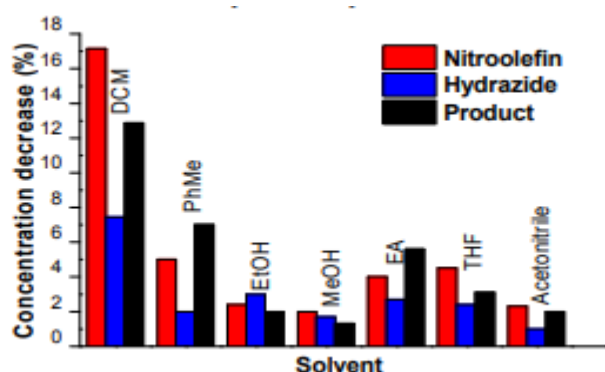


Figure I.6. Le pourcentage de diminution de la concentration dans différents solvants

Le MCM-41, qui a été modifié avec des groupements aminopropyles, a été synthétisé et caractérisé. Son activité catalytique a ensuite été testée dans le cadre de la réaction d'aza-Michael utilisant différents aryl-tétrazoles et des esters d'oléfinés activés, en condition de reflux. On a caractérisé les nouveaux composés obtenus en utilisant des méthodes physiques et spectroscopiques. Le catalyseur a été utilisé à nouveau lors de cinq expériences successives sans diminution significative de son activité. Les résultats ont démontré que l'emploi du MCM-41 aminopropylé conduit uniquement à une alkylation en position N₂ des cycles tétrazoliques. Par contre, l'utilisation de la triéthylamine en tant que base se traduit par un mélange d'alkylations aux positions N₁ et N₂. De plus, des recherches sur l'activité antimicrobienne ont été menées, montrant que les produits obtenus n'ont pas d'effet antimicrobien notable [80].

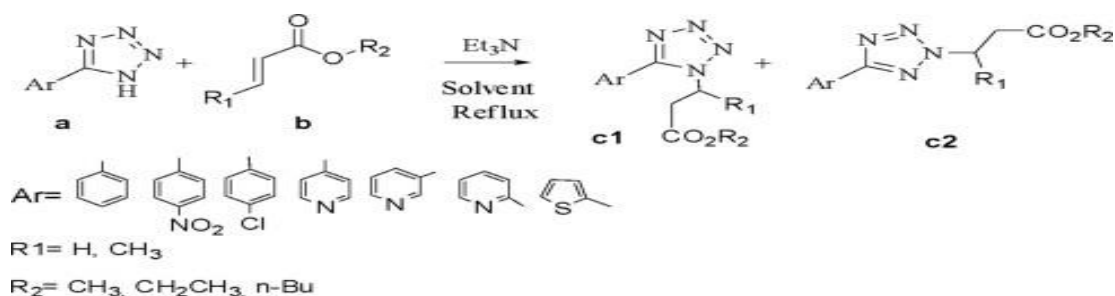


Schéma I.36. Addition d'aza-Michael des tétrazoles aryles

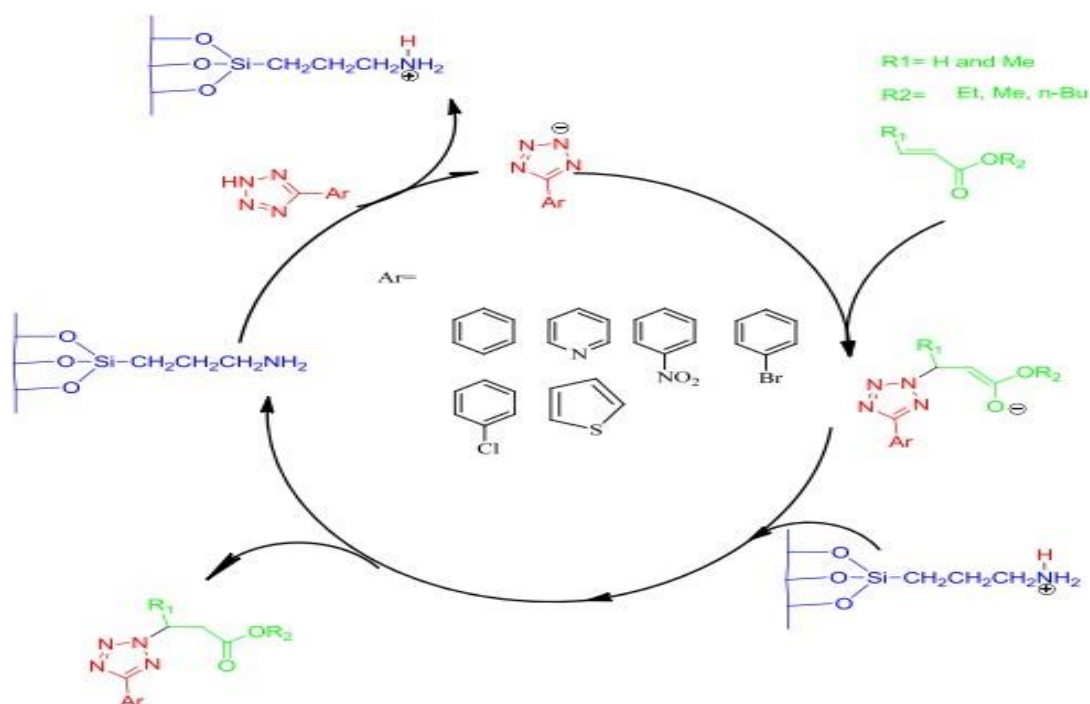


Schéma I.37. Un mécanisme pour la conversion des tétrazoles aryles en produits alkylés

En l'année 2015 le groupe de Chermahini [81] a réalisé la MCM-41 fonctionnalisée à l'aide du 3-aminopropyltriméthoxysilane (3-APTS). On a évalué l'activité catalytique du MCM-41-AP lors des réactions d'aza-Michael entre les aryltétrazoles et les esters d'oléfines, dans le toluène chauffé à ébullition (reflux) [81].

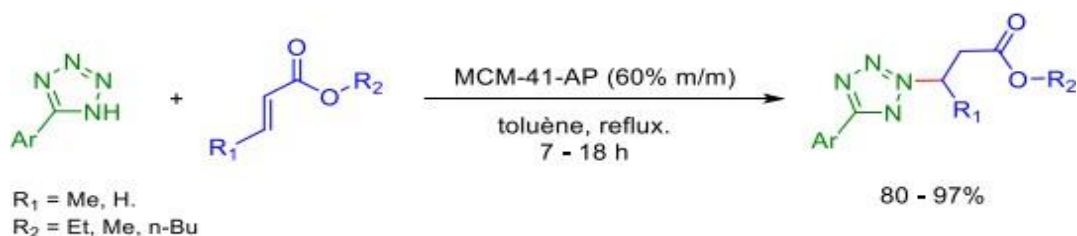


Schéma I.38. Réaction Aza-Michael catalysée par MCM-41-AP

Initialement, la MCM-41-AP déclenche le processus de réaction de déprotonation des aryltétrazoles. Ainsi, les donneurs de Michael ont la capacité de se combiner plus facilement avec les oléfines activées par des groupements attracteurs. L'intermédiaire énolate (I), qui est généré après la formation de la liaison carbone-azote, se trouve en équilibre tautomérique avec l'intermédiaire cétonique (II). Cela distribuera les adduits de Michael, par protonation à l'aide du MCM-41-AP/H⁺.

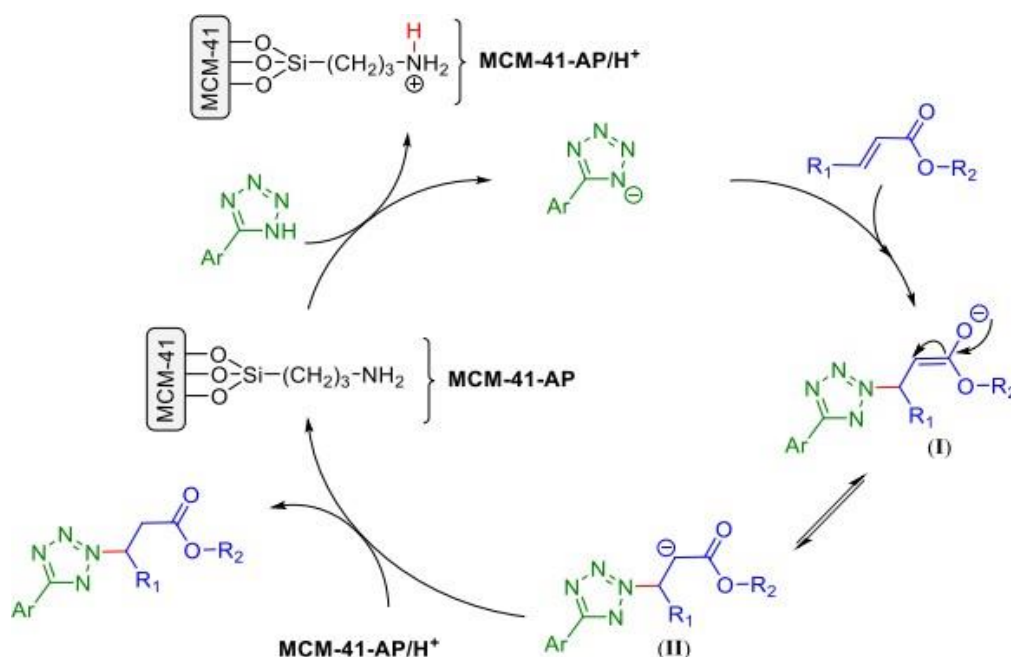


Schéma I.39. Le mécanisme Aza-Michael catalysé par MCM-41-AP

En 2018, Elmeliani et son équipe [82] ont procédé à la complexation du tamis moléculaire 5Å (zéolithe commerciale MS) avec du cuivre. Des essais catalytiques ont été effectués avec le MS-5-Cu sur les réactions d'aza-Michael. Les résultats prometteurs indiquent que le MS-5-Cu est capable de catalyser avec efficacité l'addition de diamines aliphatiques non fractionnées à l'acrylate de méthyle, à température ambiante, sans utilisation de solvant et dans des délais de réaction considérablement réduits (< 25 min)[82].

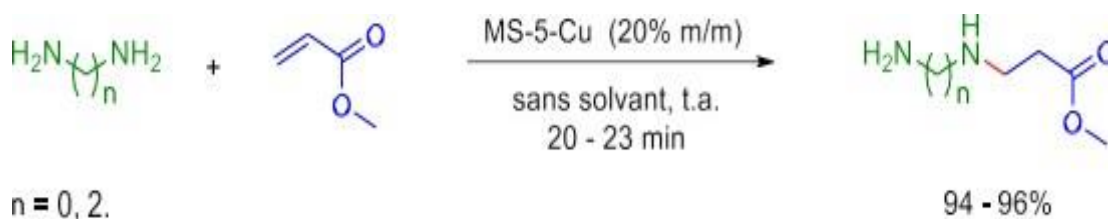


Schéma I.40. Addition Aza-Michael catalysée par le MS-5-Cu

Cette recherche souligne la capacité catalytique des tamis moléculaires commercialisés (MS 3 Å, 4 Å et 5 Å) comme des catalyseurs économiques, réutilisables et écologiques pour la création de liaisons C–N par les réactions d'aza-Michael. C'est prouvé que des billes de zéolithe finement moulées stimulent efficacement l'ajout d'amines primaires et secondaires à différents composés α,β-insaturés en conditions anhydres, menant à des dérivés β-amino-carbonylés avec une grande sélectivité et d'excellents taux de rendements. En particulier, une monoaddition a été remarquée uniquement avec les amines de première classe, et le catalyseur a maintenu sa performance sur plusieurs cycles [83].



Schéma I.41. Optimisation des conditions de la réaction d'aza-Michael intramoléculaire de la 2-aminochalcone

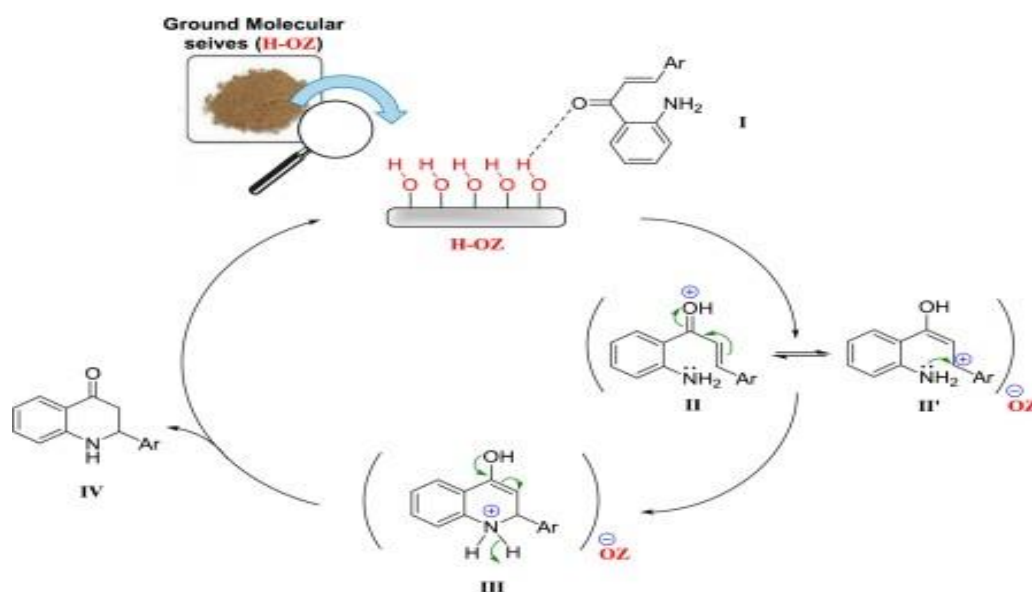


Schéma I.42. Mécanisme proposé pour la cyclisation d'aza-Michael intramoléculaire des 2-aminochalcones en 2-aryl-2,3-dihydro-4(1H)-quinolinone

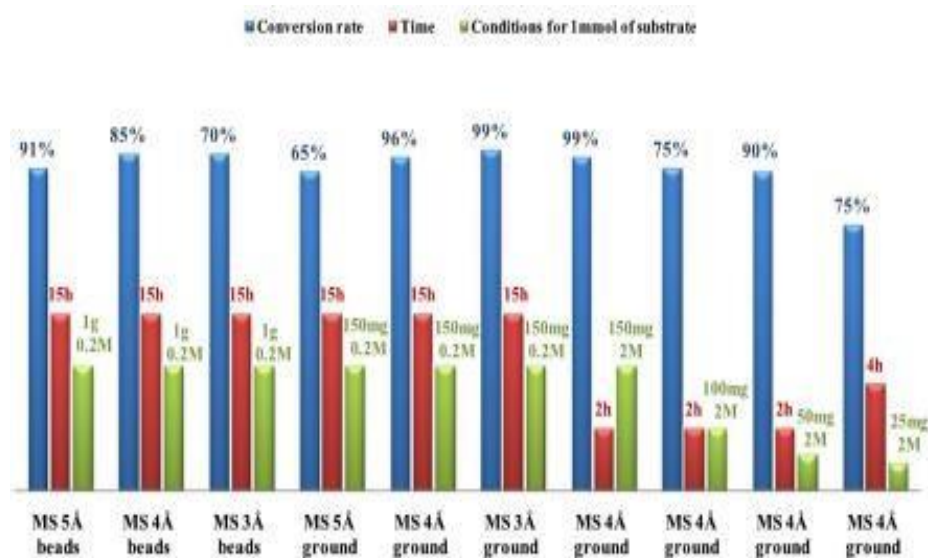


Figure I.7. Influence de la concentration, du type, de la forme et de la quantité des tamis moléculaires sur la réaction Aza-Michael

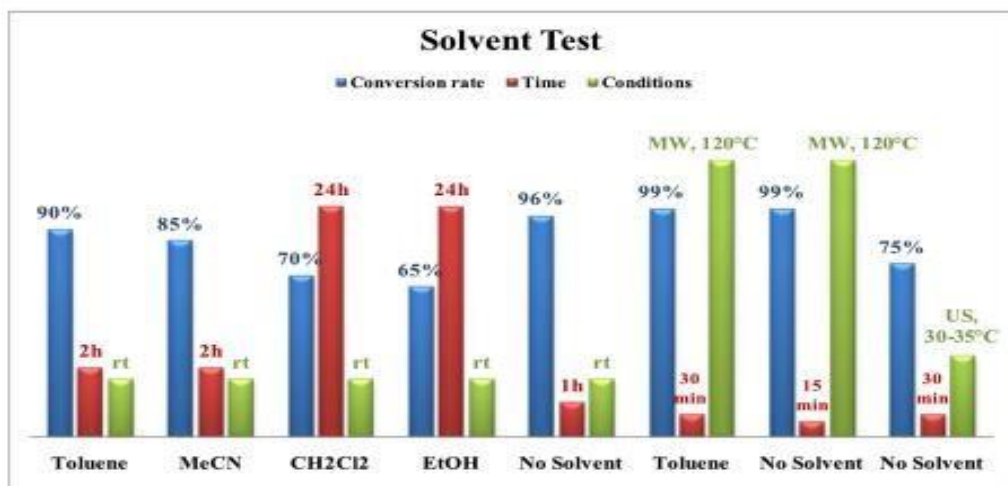


Figure.I.8.Essai des solvants pour la réaction d'aza-Michael

Cette recherche a été effectuée pour étudier performance catalytique de la zéolithe Cu-ZSM-5 dans la réaction d'aza-Michael effectuée sans solvant et à température ambiante. Cela permet d'obtenir des produits synthétisés présentant de forts rendements et une chimiosélectivité optimale. Cette conversion est largement utilisée en chimie organique, les β -aminoesters, cétones et nitriles étant des intermédiaires précieux pour la fabrication de divers produits naturels bioactifs, d'antibiotiques et de composés auxiliaires chiraux[84].

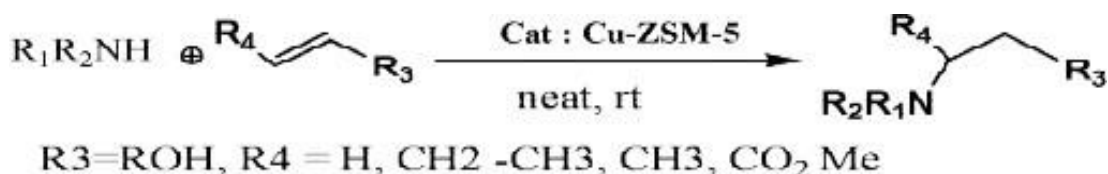


Schéma I.43.Addition Aza-Michael catalysée par la zéolithe Cu-ZSM-5

Un aluminosilicate mésoporeux tridimensionnel, hautement acide et de type Al-KIT-5, a montré une activité catalytique remarquable dans les réactions d'aza-Michael impliquant des amines et des composés carbonyles α,β -insaturés, effectuées à température ambiante et sans l'utilisation de solvant. Ces réactions entraînent la synthèse de composés β -aminocarbonylés avec une sélectivité du produit de 100 % et dans un délai de réaction court [85]

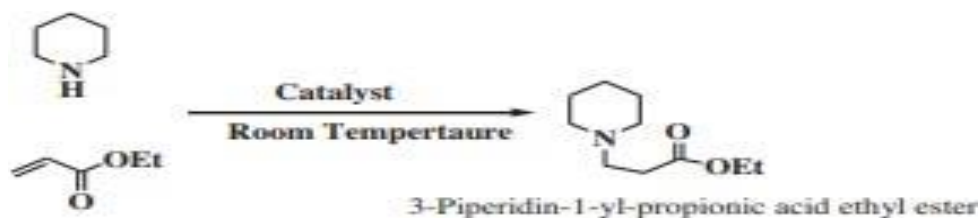


Schéma I.44.Réaction Aza-Michael catalysée par Al-KIT-5

Un complexe de Schiff au cobalt (II), fixé sur de la silice mésoporeuse, a démontré à la fois une stabilité appréciable et une activité remarquable. Il permet ainsi de créer des mono-adduits avec différentes amines sur des composés α,β -insaturés, dans des conditions de réaction douces et sans utilisation de solvant [86].

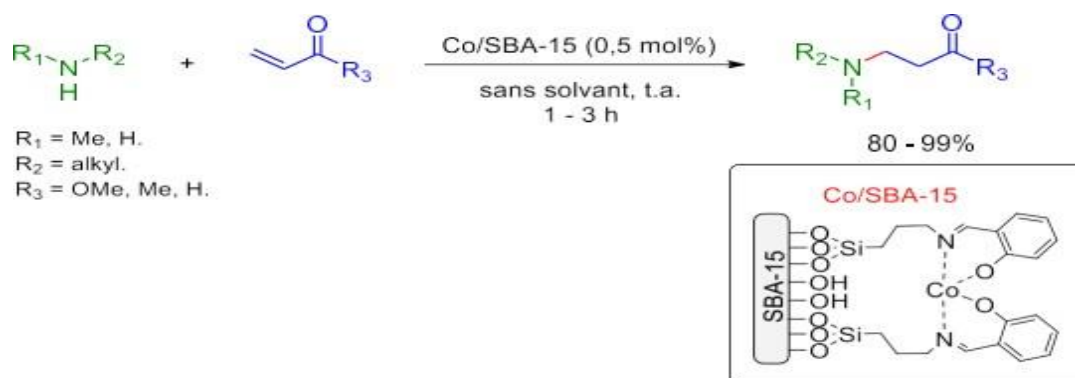


Schéma I.45. Addition Aza-Michael catalysée par Co/SBA-15

Le groupe de Xu [87] a élaboré un protocole pour les additions d'aza-Michael, catalysées par des liquides ioniques fixés à des matériaux mésoporeux. Le IL/SBA-15 présente une activité catalytique forte, facilitant d'accéder aux produits ciblés avec excellents rendements, en milieu hydrique [87].

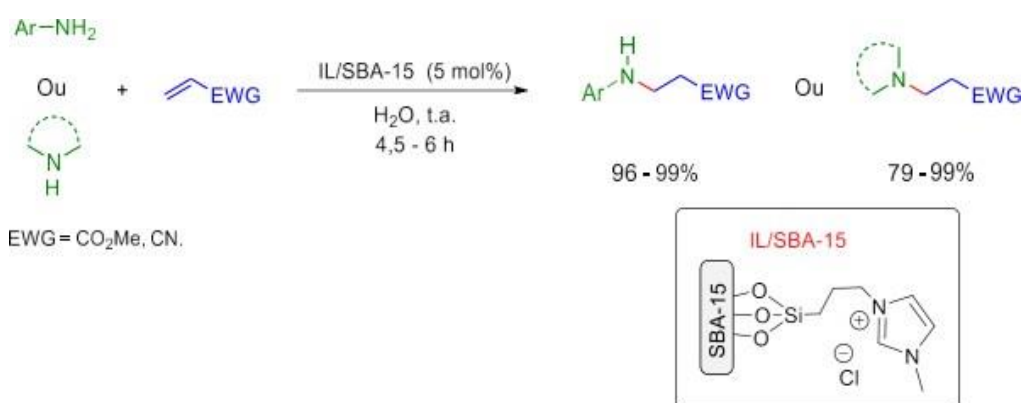


Schéma I.46. Addition Aza-Michael catalysée par les liquides ioniques fixés sur mésoporeux SBA-15

Au cours du 2019, Hakiki et ses collaborateurs [88] ont élaboré un complexe de cuivre supporté sur un SBA-15 mésoporeux présentant une surface spécifique grande de 636 m²/g (schéma I.47.). Ils ont analysé l'influence de la surface spécifique et de la quantité de cuivre. L'observation révèle que le catalyseur avec une surface grande et une quantité de cuivre réduit démontre une activité favorable [88].



Schéma I.47. La réaction aza-michael catalysée par le complexe de cuivre supporté sur mésoporeux SBA-15

Le catalyseur le plus performant pour activer la réaction d'aza Michael est le matériau monoaminé dopé au cuivre II (MA/SBA-15/Cu). L'objectif suivant consiste à étendre une séquence appliquée à l'addition de différentes amines primaires et secondaires sur une gamme d'accepteurs de Michael.

Le mécanisme suggéré pour cette recherche nécessite en premier lieu une coordination entre les accepteurs de Michael activés et le cuivre porté sur le catalyseur MA/SBA-15/Cu, ce qui va renforcer le déficit électronique au niveau de l'insaturation des accepteurs de Michael et par conséquent faciliter l'ajout d'amines à ces éléments. L'intermédiaire formé suite à l'établissement de la liaison carbone-azote va se transformer en mono-adduit par un simple transfert de protons [89].

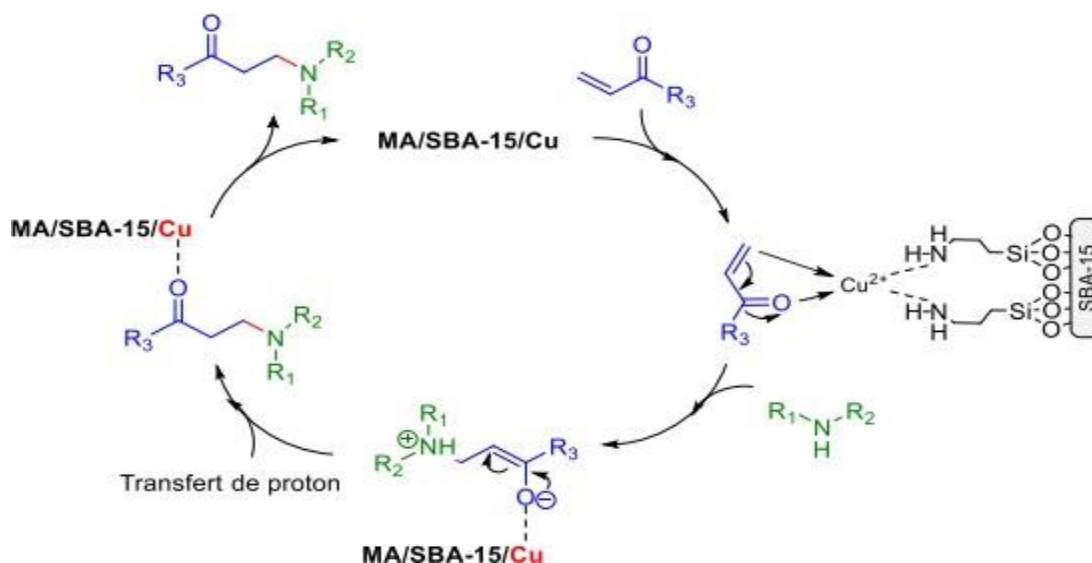


Schéma I.48. Mécanisme proposé pour l'addition d'aza-Michael catalysée par le matériau MA/SBA-15/Cu

I.4.2. Intérêt des produits issus de la réaction aza-michael

L'addition de l'aza Michael représente une technique de synthèse versatile pour l'association efficace des électrons d'oléfines déficientes à un large éventail de nucléophiles. Cette opinion détaille la fonction de la réaction d'addition de Michael dans la production de polymères destinés à des utilisations dans les technologies avancées, notamment dans le domaine biomédical, des polymères hyperbranchés et des réseaux peuvent être réalisés à partir de thermoplastiques linéaires, ainsi que de composites, d'adhésifs et d'architectures de polymères dans le domaine pharmaceutique et optoélectronique. La possibilité d'adapter la réaction de aza- Michael, en choisissant le monomère, le solvant et la température de réaction, offre la flexibilité nécessaire pour synthétiser des structures macromoléculaires complexes dans des conditions où d'autres types de réactions seraient inefficaces [90] ;[91].

Catalyse : Ils sont employés comme catalyseurs hétérogènes pour faciliter les processus chimiques (par exemple, l'époxydation du cyclohexène, le craquage catalytique), par leur structure poreuse qui favorise la diffusion et l'accès aux sites actifs [92].

Adsorption et gestion environnementale : Des adsorbants de qualité supérieure pour l'absorption des polluants organiques (tels que les phénols et les COV), des métaux lourds, des gaz à effet de serre tel que le CO₂, ou pour le traitement des eaux de résidus.

Biomédecine : Systèmes de délivrance maîtrisée de médicaments, séquençage d'ADN et capteurs biologiques, réalisés grâce à la gestion précise de la taille des pores [93].

Énergie et stockage : Supports pour batteries, condensateurs à grande capacité, transferts d'ions et systèmes de conservation d'hydrogène [94].

Autres domaines spécialisés : Chromatographie, optique, membranes de filtre, détecteurs de gaz et usages optiques [95].

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons conclu

- L'aza-Michael est considérée comme une réaction essentielle en chimie organique pour la formation des liaisons C–N. Elle offre un chemin vers une vaste sélection de composés d'intérêt, comme les β -aminocarbonyles et les hétérocycles azotés, qui sont fréquemment présent dans les molécules bioactives et pharmaceutiques.
- La catalyse hétérogène est efficace à catalyse homogène car elle permet une séparation facile et sans formation de sous-produits non désirés dans cette réaction.
- Utilisation des catalyseurs hétérogènes , en particulier les matériaux mésoporeux à base de fer permis d'améliorer les performances de réaction Aza-michael; conduisant à des rendements élevés et une excellente sélectivité et des conditions opératoires douces.

REFERENCES

- [1] Xia Y, Mokaya R. *J Mater Chem.* 2004;14:863–870.
- [2] Shan W, Tao D, Zhang Y, Xiaofeng L, Zichun Y. *Journal of Solid State Chemistry.* 2004;177:4800–4805.
- [3] Zhu L, Xiao FS, Zhang Z, Yinyong S, Yu H, Qiu S. *Catalysis Today.* 2001;68:209–216.
- [4] [120] Garcia RA, Serrano DP, Otero D. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2005;74:379–386.
- [5] Triantafyllidis KS, Lappas AA, Vasalos IA, Liu Y, Wang H, Pinnavaia TJ. *Catalysis Today.* 2006;112:33–36.
- [6] *Microporous and Mesoporous Materials.* 2007;99:132–139.
- [7] Shih PC, Wang JH, Mou CY. *Catalysis Today.* 2004;93–95:365–370.
- [8] Synthèse de matériaux composites micro-mésoporeux à partir de la zéolithe ZSM-5 [mémoire de magister]. Oran: Université d'Oran; 2006.
- [9] Saliba R. Towards heterogeneous green catalysis for Aza-Michael reactions. Master's dissertation. University of Malta; 2016.
- [10] Hakiki A, Kerbadou RM, Boukoussa B, Zahmani H, Launay F, Pailleret A, et al. Catalytic behavior of copper–amine complex supported on mesoporous silica SBA-15 toward mono-Aza-Michael addition: role of amine groups. *J Inorg Organomet Polym Mater.* 2019;29.
- [11] a) Michael, A. J. *Prakt. Chem.* 1887, 35, 113-114. b) Michael, A. J. *Prackt. Chem.* 1887, 35, 349-356.
- [12] Critchfield, F. E.; Funk, G. L.; Johnson, J. B. *Anal. Chem.* 1956, 28, 76–79.
- [13] Matveeva, E. V.; Petrovskii, P. V.; Klemenkova, Z. S.; Bondarenko, N. A.; Odinets, I. L. *C. R. Chim.* 2010, 13, 964–970.
- [14] Martinez, G.; Arumugam, J.; Jacobs, H. K.; Gopalan, A. S. *Tetrahedron Lett.* 2013, 54, 630–634.
- [15] Cabral, J.; Laszlo, P.; Mahé, L.; Montaufier, M.-T.; Randriamahefa, S. L. *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 3969–3972.
- [16] Consulté sur la plateforme Sci-finder, le 06/04/2021.
- [17] Szöllösi, G.; Kozma, V. *Chem. Cat. Chem.* 2018, 10, 4362–4368.
- [18] Wang, Y.; Du, D. *Org. Chem. Front.* 2020, 7, 3266.
- [19] Wadhwa, P.; Kharbanda, A.; Sharma, A. *Asian J. Org. Chem.* 2018, 7, 634–661.
- [20] Weinreb, S. M. *Chem. Rev.* 2006, 6, 2531–2549.
- [21] Cardillo, G.; Tomasini, C. *Chem. Soc. Rev.* 1996, 25, 117-128.
- [22] Hayashi, Y.; Rode, J. J.; Corey, E. J. *Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 5502-5503.
- [23] Sokoloff, N.; Latschinoff, P. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1874, 7, 1384–1387.
- [24] D. Berne, B. Quienne, S. Caillol, E. Leclerc, V. Ladmiral, Biobased catalyst-free covalent adaptable networks based on CF 3-activated synergistic aza-Michael exchange and transesterification, *Journal of Materials Chemistry A* 10 (2022) 25085-25097.
- [25] For recent examples of double aza-Michael reactions, see: (a) Liu S-W, Hsu H-C, Chang C-H, Tsai H-HG, Hou D-R. *Eur. J. Org. Chem.* 2010:4771. (b) Han JH, Choi J, Jun YM, Lee BM, Kim BH. *Heterocycles.* 2010; 81:317. (c) Enders D, Narine AA, Toulgoat F, Biscchops T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008; 47:5661. (d) Krishna PR, Sreeshailam A. *Tetrahedron Lett.* 2007; 48:6924. (e) Yun H, Gagnon A, Danishefsky SJ. *Tetrahedron Lett.* 2006; 47:5311. (f) Rulev AY, Yenil N, Pesquet A, Oulyadi H, Maddaluno J. *Tetrahedron.* 2006; 62:5411. (g) Rosiak A, Hoenke C, Christoffers J. *Eur.*

- J. Org. Chem. 2007;4376. (h) Zou W, Sandbhor M, Bhasin M. J. Org. Chem. 2007; 72:1226.
- [26] For examples of highly enantioselective aza-Michael reactions to carboxylic acid derivatives or surrogates catalyzed by metal-based Lewis acids, see: Sibi MP, Shay JJ, Liu M, Jasperse CP. J. Am. Chem. Soc. 1998;120:6615–6616.; Myers JK, Jacobsen EN. J. Am. Chem. Soc. 1999;121:8959–8960.; Zhuang W, Hazell RG, Jørgensen KA. Chem. Commun. 2001;1240–1241.; Sibi MP, Pradagaran N, Ghorpade SG, Jasperse CP. J. Am. Chem. Soc. 2003;125:11 796–11 797.
- [27] For examples of highly enantioselective aza-Michael reactions to β -amino ketones catalyzed by metal-based Lewis acids, see: Jin XL, Sugihara H, Daikai K, Tateishi H, Jin YZ, Furuno H, Inanaga J. Tetrahedron. 2002;58:8321–8329.; Yamagiwa N, Matsunaga S, Shibasaki M. J. Am. Chem. Soc. 2003;125:16178–16179. doi: 10.1021/ja038688d.; Yamagiwa N, Qin H, Matsunaga S, Shibasaki M. J. Am. Chem. Soc. 2005;127:13419–13427
- [28] For highly enantioselective aza-Michael reaction of carbamates with α' -hydroxy enones, see: Palomo C, Oiarbide M, Halder R, Kelso M, Gómez-Bengón E, Garcia JM. J. Am. Chem. Soc. 2004;126:9188–9189.
- [29] Sibi MP, Itoh K. J. Am. Chem. Soc. 2007;129:8064–8065.
- [30] For examples of enantioselective aza-Michael reactions of enals catalyzed by chiral organic catalysts, see: Young K, Chen MY, MacMillan DWC. J. Am. Chem. Soc. 2006;128:9328–9329
- [31] For examples of moderately enantioselective aza-Michael reactions of enones catalyzed by chiral organic catalysts: see: Perdicchia D, Jørgensen KA. J. Org. Chem. 2007;72:3565–3568
- [32] P.R. Krishna et al. / Tetrahedron 65 (2009) 9657–9672
- [33] Chandrasekhar, S.; Reddy, N. R.; Rao, Y. S Tetrahedron 2006, 62, 12098.
- [34] Fu, H.; Gong, L.; Gong, S. A New Approach Utilizing Aza-Michael Addition for Hydrolysis-Resistance Non-Ionic Waterborne Polyester. Polymers 2022, 14 (13), 2655.
- [35] Arend, M.; Westermann, B.; Risch, N. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1998, 37, 1044
- [36] (a) Sibi, M. P.; Manyem, S. Tetrahedron, 2000, 56, 8033; (b) Sibi, M. P.; Liu, M. Org. Lett., 2000, 2, 3393; (c) Zhuang, W.; Hazell, R.G.; Jørgensen, K. A. Chem. Commun., 2001, 1240; (d) Perez, M.; Pleixats, R. Tetrahedron, 1995, 51, 8355; (e) Varala, R.; Alam, M.M.; Adapa, S. R. Synlett, 2003, 720; (f) Shaikh, N. S.; Deshpande, V. H.; Bedekar, A. V. Tetrahedron, 2001, 57, 9045; (g) Bartoli, G.; Bosco, M.; Marcantoni, E.; Petrini, M.; Sambri, L.; Torregiani, E. J. Org. Chem., 2001, 66, 9052; (h) Srivastava, N.; Banik, B. K. J. Org. Chem., 2003, 68, 2109; (i) Azizi, N.; Saidi, M. R. Tetrahedron, 2004, 60, 383.
- [37] YANG Lei, XIA Chungu, HUANG Hanmin Chin. J. Catal., (2011), 32: 1573–1576
- [38] An-Guo Ying,^{a,b} Li-Min Wang,^b Hong-Xia Deng,^c Jian-Hui Chen,^b Xin-Zhi Chen,^{a*} and Wei-Dong Yeb^{*} ARKIVOC (2009) (xi) 288–298
- [39] Breiding, G.; Fiske, W.S. Biochemische Zeitschrift. 1912, 46, 7.
- [40] List, B. Proline-Catalyzed Asymmetric Reactions. Tetrahedron 2002, 58 (28), 5573–5590
- [41] Liu, J.; Wang, L. Recent Advances in Asymmetric Reactions Catalyzed by Proline and Its Derivatives. Synthesis 2017, 49 (5), 960–972
- [42] S.A. Delp, L.A. Goj, M.J. Pouy, C. Munro-Leighton, J.P. Lee, T.B. Gunnoe, T.R. Cundari, J.L. Petersen, Well-defined copper (I) amido complex and aryl iodides reacting to form aryl amines, Organometallics 30 (2011) 55–57.
- [43] S. Kim, S. Kang, G. Kim, Y. Lee, Copper-catalyzed aza-michael addition of aromatic amines or aromatic aza-heterocycles to α , β -unsaturated olefins, J. Phys. Chem. 81 (2016) 4048–4057.

- [44] Kalita, P.; Pegu, C. D.; Dutta, P.; Baruah, P. K. *J. Mol. Catal. Chem.* 2014, 394, 145–150.
- [45] Global Market Insights Inc. *Marché des catalyseurs hétérogènes : taille et part 2024–2032. Rapport ID: GMI9300. Avril 2024. Disponible sur :* <https://www.gminsights.com/fr/industry-analysis/heterogeneous-catalyst-market>
- [46] L.J.Broadbelt, R.Q.Snurr, *Appl. Cat. A.*, 200 (2000) 23.
- [47] E.Gallei, E.Schwab, *Catalysis Today*, 51 (1999) 535.
- [48] Bosica, G.; Abdilla, R. *molecules*. 2016, 21-815.
- [49] Tajbakhsh M, Farhang M, Hosseini AA. MgO nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for aza-Michael reaction. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2014;11:665–672.
- [50] Li, Z.-X.; Luo, D.; Li, M.-M.; Xing, X.-F.; Ma, Z.-Z.; Xu, H. *Catalysts* 2017, 7, 219
- [51] Sonmez, M.; Georgescu, M.; Alexandrescu, L.; Gurau, D.; Alexandrescu, E; Ficai, A. *Curr. Pharm. Des.* 2015,21, 5324–5335
- [52] Pazoki, F.; Mehraban, J. A.; Shamsayei, M.; Bakhshi, B.; Esfandiarpour, R.; Miraki, M. K.; Heydari, A. *Chemistry Select* 2019, 4, 2568–2575.
- [53] Parsa, H.; Taghizadeh, M. J.; Mossavi, M.; Hosseini, J. *Iran. J. Catal.* 2020, 10, 189–194.
- [54] Panwar, V.; Ray, S. S.; Jain, S. L. *Tetrahedron Lett.* 2016, 57, 5026–5032.
- [55] P.B. Rathod, K.A. Kumar, A.A. Athawale, A.K. Pandey, S. Chattopadhyay, *Polymer-Shell-Encapsulated Magnetite Nanoparticles Bearing Hexamethylenetetramine for Catalysing Aza-Michael Addition Reactions*, *European Journal of Organic Chemistry* 2018 (2018) 5980-5987.
- [56] Z.-X. Li, D. Luo, M.-M. Li, X.-F. Xing, Z.-Z. Ma, H. Xu, *Recyclable Fe₃O₄ nanoparticles catalysts for aza-Michael addition of acryl amides by magnetic field*, *Catalysts* 7 (2017) 219.
- [57] A. Datta, J. Adhikary, S. Chatterjee, D. Ghosh, S. Khamarui, T. Chattopadhyay, *Synthesis and characterization of a magnetically separable novel Fe₃O₄@ L-DOPA@ CuII nanocatalyst (L-DOPA= L-3, 4-dihydroxyphenylalanine): Asymmetric aza-Michael addition reaction*, *Inorganica Chimica Acta* 444 (2016) 209-216.
- [58] Kumar HK, Venkatesh N, Bhowmik H, Kuila A. *Metallic nanoparticle: a review. Biomed Res.* 2018;4(2):1
- [59] Kantam, M. L.; Laha, S.; Yadav, J.; Jha, S. *Tetrahedron Lett.* 2009, 50, 4467–4469.
- [60] Verma AK, Kumar R, Chaudhary P, Saxena A, Shankar R, Mazumdar S, Chandra R. *Cu-nanoparticles: a chemoselective catalyst for the aza-Michael reactions of N-alkyl- and N-arylpiperazines with acrylonitrile. Tetrahedron Letters.* 2005;46(31):5229–5232.
- [61] N.S. Althabaiti, F.M. Al-Nwaiser, T.S. Saleh, M. Mokhtar, *Ultrasonic-assisted Michael addition of arylhalide to activated olefins utilizing nanosized CoMgAl-layered double hydroxide catalysts*, *Catalysts* 10 (2020) 220.
- [62] R. Chowdhury, A. Khan, M.H. Rashid, *Green synthesis of CuO nanoparticles using Lantana camara flower extract and their potential catalytic activity towards the aza-Michael reaction*, *RSC Adv.* 10 (2020) 14374-14385.
- [63] F. Pazoki, J.A. Mehraban, M. Shamsayei, B. Bakhshi, R. Esfandiarpour, M.K. Miraki, A. Heydari, *Aza-Michael addition of 5-substituted tetrazole catalysed by a novel nanoparticle solid base catalyst involving a layered zinc hydroxide supported on a ferrite core*, *ChemistrySelect* 4 (2019) 2568-2575.
- [64] C.J. Fui, M.S. Sarjadi, Z. Amin, S.M. Sarkar, B. Musta, M.L. Rahman, *Presented at the 2nd International Online-Conference on Nanomaterials* 2020.
- [65] Futura Sciences. *Zéolithe : qu'est-ce que c'est ? [Internet]. Futura Sciences; 2009 Nov 19 [modifié 2025 Aug 27; cité 2026 Apr 13]. Disponible sur : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-zeolithe-1520/>*

- [66] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer and J. C. Vartuli, *Chemistry of materials* 1999, 11, 2633-2656
- [67] a) C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli and J. Beck, *nature* 1992, 359, 710-712; b) J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson and E. Sheppard, *Journal of the American Chemical Society* 1992, 114, 10834-10843.
- [68] 166 a) Huo, Q; Margolese, D.I.; Ciesla, U; Feng, P.; Gier, T.E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P.M.; Schiitf, F.; Stucky, G.D. *Nature* 1994, 368, 317-321. b) Huo, Q; Margolese, D.I.; Ciesla, U; Demuth, D.G; Feng, P.; Gier, T.E.; Sieger, P.; Fionzi, A.; Chemlka, B.F.; Schiitf, F.; Stucky, G.D. *Chem. Mater.* 1994, 6, 1176-1191.
- [69] a) dos Santos, S. M. L.; Nogueira, K. A. B.; de Souza Gama, M.; Lima, J. D. F.; da Silva Júnior, I. J.; de Azevedo, D. C. S. *Microporous Mesoporous Mater.* 2013, 180, 284–292. b) Imran, G.; Maheswari, R. *Mater. Chem. Phys.* 2015, 161, 237–242.
- [70] Huo, Q; Leon, R.; Petroff, P.M.; Stuckey, G.D. *Science*, 1995, 268, 1324-1327.
- [71] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science* 1998, 279, 548-552.
- [72] Zhao, D.; Sun, J.; Li, Q.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* 2000, 12, 275–279.
- [73] K. Lázár, G. Calleja, J. A. Melero, F. Martinez and R. Molina in *Influence of synthesis routes on the state of Fe-species in SBA-15 mesoporous materials*, Vol. Volume 154, Part A Eds.: I. M. C. E. van Steen and L. H. Callanan), Elsevier, 2004, pp. 805-812.
- [74] F. HAMIDI, mémoire de magister en Catalyse et Chimie fine, université de Tlemcen 2005.
- [75] Z. BAILICHE, mémoire de magister en Catalyse et Chimie fine, université de tlemcen 2008.
- [76] Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Martí, L. *Chem. Cat. Chem.* 2016, 8, 1335–1345.
- [77] Hosseinzadeh, R.; Aghili, N.; Tajbakhsh, M. *Catal. Lett.* 2016, 146, 1194–1203.
- [78] Xie SL, Hui YH, Long XJ, Wang CC, Xie ZF. Aza-Michael addition reactions between nitroolefins and benzotriazole catalyzed by MCM-41 immobilized heteropoly acids in water. *Chinese Chemical Letters*. 2013;24(1):28–30.
- [79] Fan, K.; Hui, Y.; Hu, X.; Shi, W.; Pang, H.; Xie, Z. *New J. Chem.* 2015, 39, 5916–5919.
- [80] Najafi Chermahini A, Azadi M, Tafakori E, Teimouri A, Sabzalian M. Amino-functionalized mesoporous silica as solid base catalyst for regioselective aza-Michael reaction of aryl tetrazoles. *J Porous Mater.* 2015;22(6):1543–1552. doi:10.1007/s10934-015-0098-3.
- [81] Chermahini, A.; Azadi, M.; Tafakori, E.; Teimouri, A.; Sabzalian, M. J. *Porous. Mater.* 2016, 23, 441–451.
- [82] Elmeliani, M.; Djafri, F.; Djafri, A. *Der Pharma Chem.* 2018, 5, 1–7.
- [83] Hacini F, Dahoui Kralfa A, Benmaati A, Kerbadou RM, Rodriguez J, Constantieux T, Habib Zahmani H. Crushed 3 Å, 4 Å, and 5 Å molecular sieves: a green heterogeneous catalyst for solvent-free aza-Michael additions via microwave, ultrasound, and mechanochemical activation. *Res Chem Intermed.* 2025;51(11):6275–6295.
- [84] Elmeliani M, Djafri F, Djafri A. The reaction of Aza Michael catalyzed by zeolite Cu-ZSM-5 under solvent-free conditions. *Asian J Appl Chem Res.* 2018;1(1):1-7.
- [85] Kalita P, Pegu CD, Dutta P, Baruah PK. Room temperature solvent free aza-Michael reactions over nano-cage mesoporous materials. *J Mol Catal A Chem.* 2014;394:145–150.
- [86] Rajabi, F.; Razavi, S.; Luque, R. *Green Chem.* 2010, 12, 786–789.
- [87] Xu, L.-W.; Yang, M.-S.; Jiang, J.-X.; Qiu, H.-Y.; Lai, G.-Q. *Open Chem.* 2007, 5, 1073–1083.

- [88] A. Hakiki, R.M. Kerbadou, B. Boukoussa, H.H. Zahmani, F. Launay, A. Pailleret, F. Pillier, S. Hacini, A. Bengueddach, R. Hamacha, Catalytic behavior of copper–amine complex supported on mesoporous silica SBA-15 toward mono-Aza-Michael addition: role of amine groups, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 29 (2019) 1773-1784.
- [89] Kerbadou RM. Synthèse, réactivité et évaluation biologique des dérivés 1,3-cétoamides. Élaboration de catalyseurs hétérogènes et applications environnementales [thèse]. Oran (Algérie): Université Oran 1 Ahmed Ben Bella; 2021.
- [90] Little, R. D; Masjedizadeh, M. R.; Wallquist, O.; McLoughlin, J. I. *Org. React.* (1995). 47.
- [91] Alexakis, G. Bernardinelli, *Org. Lett.* (2003), 5, 2559-2561.
- [92] Vogt ETC, Weckhuysen BM. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. *Chem Soc Rev.* 2015;44(20):7342-7370.
- [93] Studysmarter. Structures mésoporeuses [Internet]. Disponible sur: <https://www.studysmarter.fr/resumes/ingenierie/nanoscience/structures-mesoporeuses/>
- [94] Eftekhari A, Fan Z. Ordered mesoporous carbon and its applications for electrochemical energy storage and conversion. *Materials Chemistry Frontiers.* 2017 Jan 5;1(6):1001-1027. doi:10.1039/C6QM00298F.
- [95] Bridou L, Dedieu P, Gu F, Leconte M, Scaglione N, Treil V. Les silices poreuses mésostructurées : des fonctionnalités prometteuses dans notre contexte sociétal. *Journal de physique et de chimie des étudiants.* 2016 Dec;(4).

Chapitre II

Techniques Expérimentales

II.1. Introduction

Dans ce travail, la réaction d'aza-Michael a été étudiée en présence de catalyseurs mésoporeux fonctionnalisés entre une amine primaire ou secondaire et acrylate d'amine. La partie expérimentale vise à décrire les différentes étapes suivies comme la préparation et la caractérisation des catalyseurs, ainsi que les protocoles réactionnels utilisés pour évaluer leur activité catalytique. Notamment les conditions de fonctionnement, comme la température, le choix de catalyseur, ont été précisément modifiées pour améliorer les taux de rendement et la sélectivité des produits réalisés.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les protocoles réactionnels, les produits employés et les techniques de caractérisation.

II.2. Produits, matériels et appareillages utilisés

II.2.1. Matériels et appareillage utilisés

Dans cette recherche, divers matériels ont été employés, tel que le montre le tableau II.1.

Tableau II.1. Matériels et appareillages utilisés

Matériels	Appareillages
Spatule	Thermomètre
Verre de montre	Balance électrique
Bécher	Agitateur magnétique chauffant
Eprouvette graduée	Générateur d'azote
Réfrigérant à reflux	Lampe UV-250 nm
Potence	Spectroscopie infrarouge
Barreau magnétique	La cuve de stérilisation
Pipette pasteur	
Erlenmeyer	
Ballon	
Support élévateur	

II.2.2. Les produits utilisés

Les différents produits chimiques utilisés au cours de cette réaction ainsi que leurs températures d'ébullition sont regroupés dans le tableau II.2

Tableau II.2. Produits utilisés

Produit	Température d'ébullition (°C)
Solvants	
Dichloro methane (CH_2Cl_2)	39.6
Hexane (C_6H_{14})	68.7
Eau (H_2O)	100
Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)	78.4
Acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)	56.1
Réactifs organiques	
Aniline ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$)	184.1
Acrylate de méthyle ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$)	80.5
Produit minéral	
Acétate de sodium ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$)	324

II.3. Les catalyseurs utilisés

Le tableau suivant présente les différents catalyseurs utilisés dans cette réaction ainsi que leur aspect physique observé après préparation.

Tableau II.3. Les différents catalyseurs utilisés

Catalyseur	Aspect
Fe / SBA-15 (60)	Poudre beige
Fe / SBA-15 (20)	Poudre beige foncé
Fe / CeO_2	Poudre brun jaunâtre
Fe / TiO_2	Poudre brun clair

II.3.1. Préparation des catalyseurs mésoporeux à base de fer

✓ Préparation catalyseur Fe / SBA-15

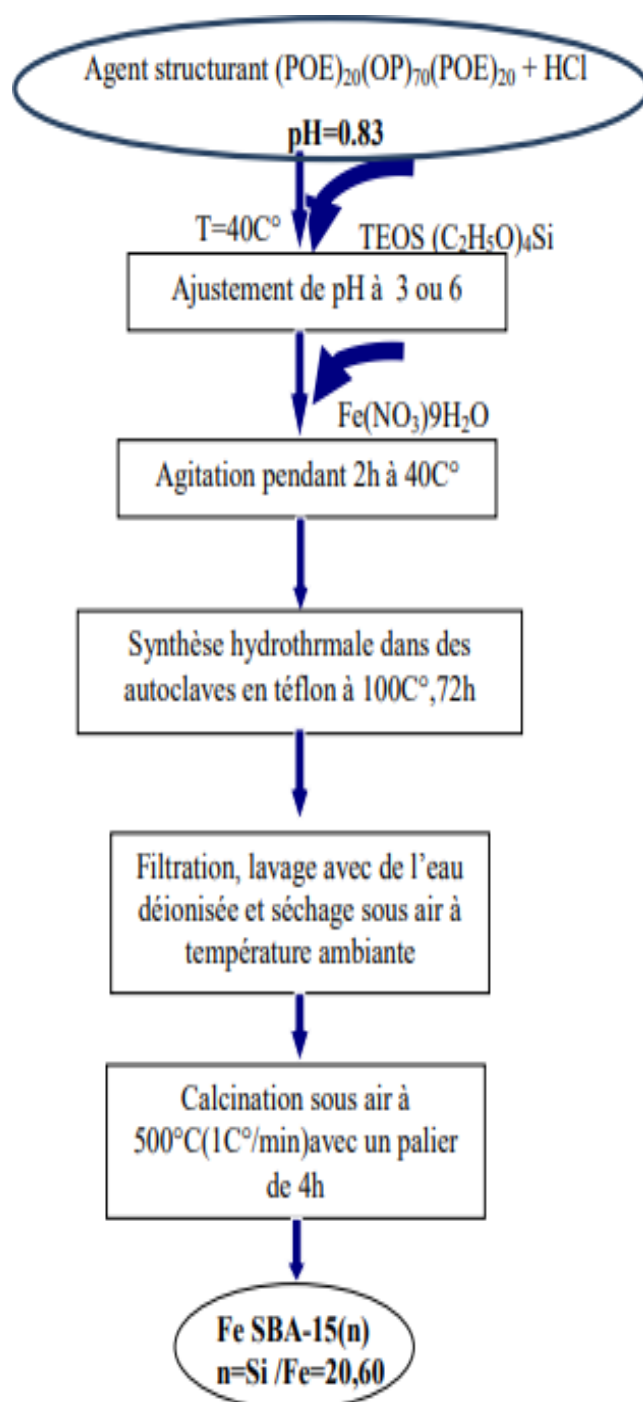
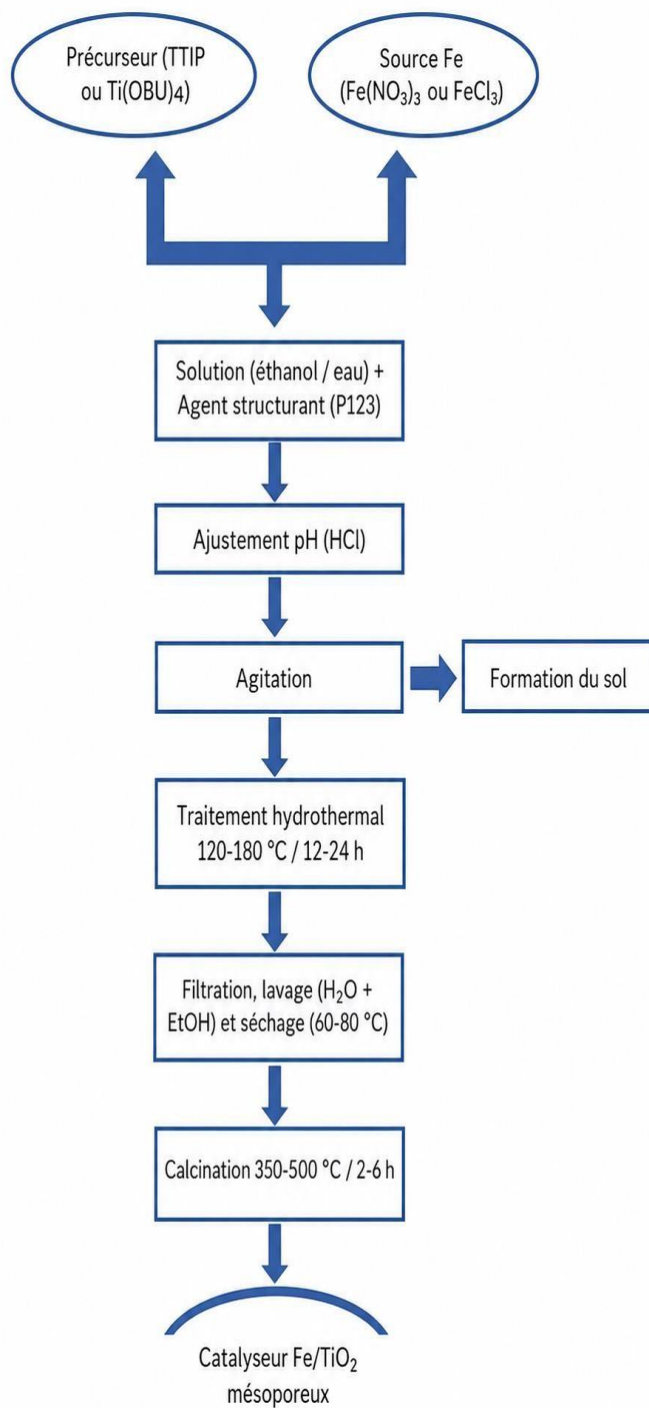
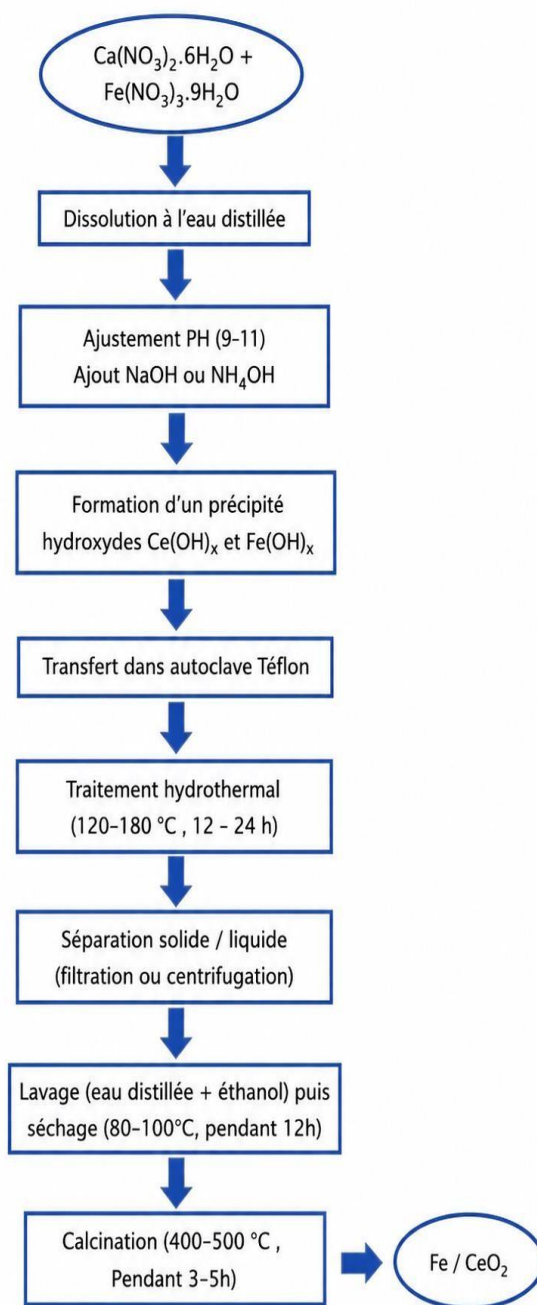


Figure II.1. Protocole de la synthèse hydrothermale des matériaux Fe /SBA-15 en milieu faiblement et fortement acide

✓ Préparation catalyseur Fe / TiO₂**Figure II.2.** Protocole de la synthèse hydrothermale des matériaux Fe / TiO₂

✓ Préparation catalyseur Fe / CeO₂**Figure II.3.** Protocole de la synthèse hydrothermale des matériaux Fe / CeO₂

II.4. Réaction aza-michael catalysée par matériaux mésoporeux

II.4.1. Mode opératoire générale

La réaction d'aza-michael est une transformation classique en chimie organique qui correspond à addition nucléophile conjuguée impliquant un alcène α,β insaturé en tant qu'électrophile et une amine comme nucléophile. C'est une réaction importante pour la synthèse de β -aminoacides, de β -amino cétones ainsi que de différents produits naturels et médicaments (figure II.4).

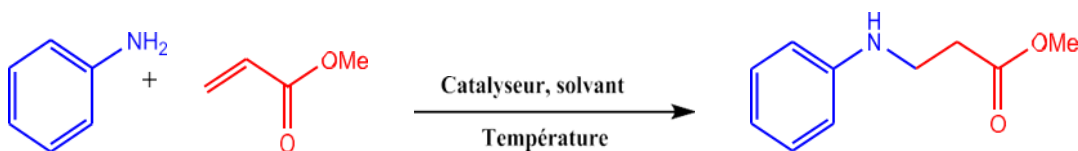


Figure II.4. La réaction d'aza-Michael catalysée par matériaux mésoporeux

Nous avons optimisé la réaction d'aza-michael entre l'aniline et méthyle acrylate, pour cela dans un erlenmeyer on mélange 1 mmol aniline été réagi avec 1mmol d'acrylate de méthyle, en présence de 10 mg de catalyseur, 7 mg acétate de sodium, solvant (2 ml eau / 2ml éthanol) à 30 °C, pendant 3h.

II.5. Les appareils utilisés

➤ Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince (CCM) constitue une technique analytique couramment utilisée pour la séparation et l'identification des différents constituants d'un mélange homogène. Elle permet également d'évaluer la pureté d'une substance donnée. Le mélange à analyser est entraîné par une phase mobile (liquide, gaz) appelée éluant, généralement constituée d'un solvant inerte. La révélation des taches sur les plaques chromatographiques est effectuée par irradiation sous lumière ultraviolette [1]. La hauteur de migration s'appelle rapport frontal (R_f) permet d'identifier les composés par comparaison avec témoins connus.

R_f = Distance parcourue par la soluté (h) / Distance parcourue par le front de l'éluant (H)

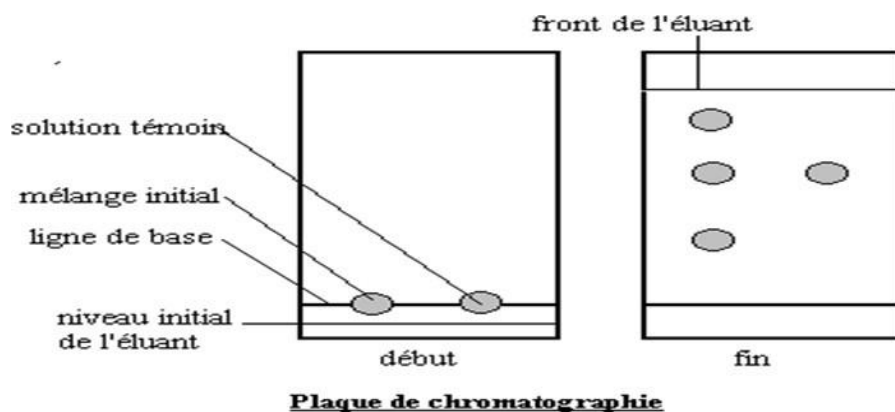


Figure II.5. Chromatographie sur couche mince (CCM)

➤ Spectroscopie infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse qui repose sur l'étude de l'absorption des radiations électromagnétiques par l'échantillon, avec des longueurs d'onde variant entre 1 à 1000 m, ce qui correspond à un intervalle de fréquences allant de 1 à 10-3 m - 1. La section la plus informative et la plus facile d'accès sur le plan expérimental concerne l'infrarouge (λ variant de 2.5 à 25 m, soit ν allant de 0,04 à 0,4 m-1). Dans ce domaine, les absorptions créent une forme d'identification spectrale des composés caractéristiques des liaisons interatomiques qui le constituent [2].

L'emploi de la spectroscopie infrarouge dans l'analyse structurale des zéolithes et des matériaux mésoporeux permet de offrir :

- Des données concernant la composition des matériaux (vibrations structurales).
- La nature et la classification de la charpente, ainsi que le type de cation présent à l'intérieur de la structure.
- Les groupes de surface qui sont principalement les centres d'adsorption et de catalyse.



Figure II.6.Appareil de IR

➤ Caractérisation par RMN H

Le spectre de résonance magnétique nucléaire est une technique spectroscopique reposent sur l'énergie du noyau des atomes d'hydrogène (proton) quand ces derniers sont soumis à un champ électromagnétique. L'énergie des protons est influencée par leur environnement, ce qui influence la localisation du signal (identifié). par le dépassement chimique), son intégration (superficie) et sa multiplicité (nombre de pics) [3].

➤ Caractérisation par l'appareil DRX

L'appareil DRX, également connu sous le nom de diffractomètre à rayons X, est un dispositif spécialisé dans la diffraction des rayons X. Il analyse la structure cristalline des substances en utilisant la diffraction des rayons X sur les plans atomiques, en fonction de la loi de Bragg : $2d\sin\theta = n\lambda$ [4].



Figure II.7.Appareil DRX

➤ **Caractérisation par UV visible**

UV visible désigne la spectroscopie UV-visible, une méthode de détection qui analyse l'absorption de la lumière dans les zones ultraviolettes (UV, à peu près 100-400 nm) et visibles (400-800 nm) par les molécules, mettant en évidence des transitions électroniques. Elle se base sur la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon \cdot l \cdot c$. L'absorbance est directement liée à la concentration des espèces absorbantes et à l'épaisseur de la cuve [5].

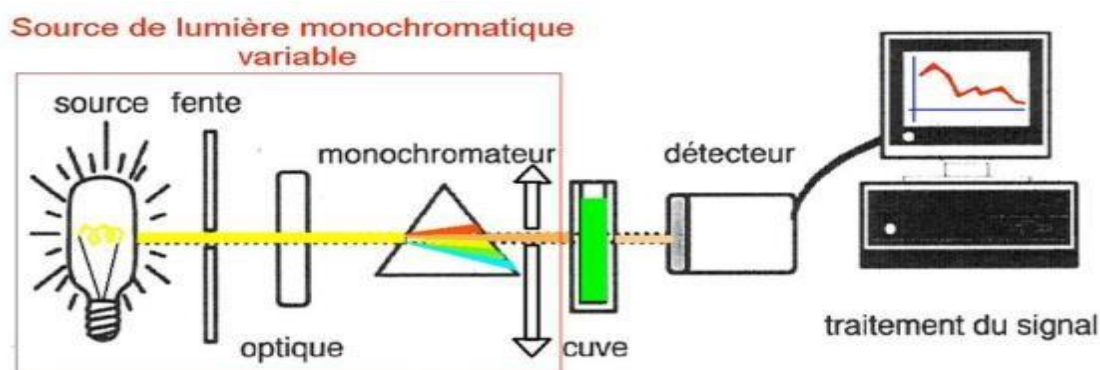


Figure II.8.Appareil UV visible

➤ **La microscopie électronique à transmission (MET)**

La Microscopie Électronique à Transmission (MET) est une méthode d'imagerie qui emploie un faisceau d'électrons traversant un échantillon particulièrement mince dans le but de produire des images d'une résolution remarquablement élevée, mesurant jusqu'à 0,08 nm ou moins. Un canon à électrons produit un faisceau accéléré à grande tension (100-300 kV), qui est focalisé par des lentilles magnétiques. Les électrons entrent l'échantillon (avec une épaisseur inférieure à 100 nm), interagissent avec les atomes (par diffraction et diffusion), et créent une image projetée sur un écran ou un détecteur.

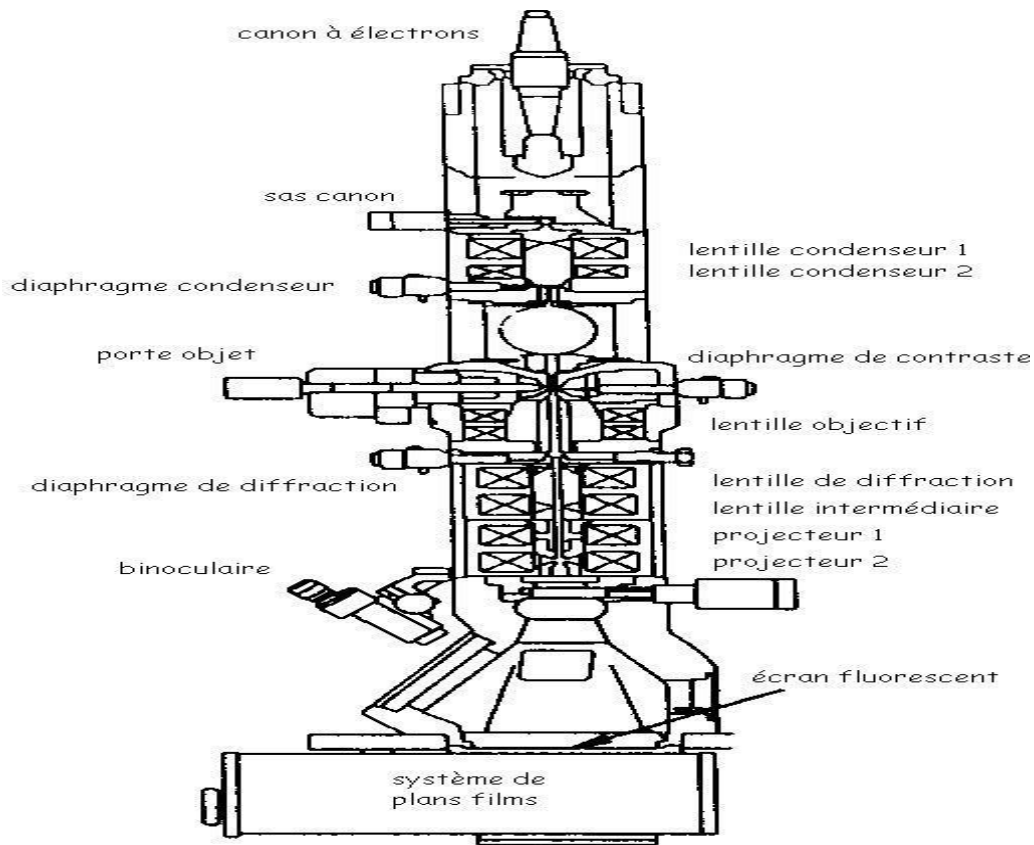


Figure II.9.Diagramme la microscopie électronique à transmission

II.6. Conclusuion

Dans ce chapitre nous avons conclu

- Préparation des matériaux mésoporeux à base de fer.
- L'analyse par les appareils de caractérisation (RMN , UV visible, DRX , MET) est essentielle pour identifier la structure de catalyseurs mésoporeux à base de fer comme Fe / SBA-15(60), Fe / SBA-15(20), Fe / TiO₂, Fe / CeO₂.

REFERENCES

- [1] A.A. Bele, A. Khale, An overview on thin layer chromatography, International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research 2 (2011) 256.
- [2] Drago RS. Physical methods in chemistry. Philadelphia: Saunders College Publishing; 1992.
- [3] B. Tursch, R. Savoir, G. Chiurdoglu, Triterpenes V. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire de Composés Triterpéniques. Les Groupes Méthyles en Série Oléanénique, Bulletin des Sociétés Chimiques Belges 75 (1966) 107-115.
- [4] « The reaction network in propane oxidation over phase-pure MoVTaNb M1 oxide catalysts », Journal of Catalysis, vol. 311, 2014, p. 369-385.
- [5] YesWeLab. Spectroscopie UV-Visible : principe, applications et analyses [Internet]. 2025 févr 13 [cité le 26 avr 2026]. Disponible sur:
<https://blog.yeswelab.fr/agroalimentaire/spectroscopie-uv-visible/>

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats caractérisation des matériaux par plusieurs techniques (UV ; DRX....) sont utilisées pour confirmer la structure et la caractéristique du catalyseur mésoporeux à base de fer et évaluation de réaction aza-michael à base de ce catalyseur.

III.2. Caractérisation des catalyseurs utilisés

III.2.1. Caractérisation de catalyseur Fe /SBA-15

En utilisant des méthodes telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique, et l'UV-visible, nous avons étudié le développement structural et textural des matériaux FeSBA15 en fonction du rapport Si/Fe.

➤ Etude par diffraction des rayons X

La figure III.1. représente les diffractogrammes des matériaux Fe/SBA-15(20) et Fe-SBA-15(60), avec des rapports Si/Fe de 20 et 60.

L'analyse de ces diffractogrammes indique que les pics de Bragg (d_{110} , d_{200}) restent présents suite à l'incorporation du fer dans le matériau mésoporeux SBA-15. Cela démontre que l'utilisation post-synthétique du fer ne provoque pas de changements structuraux sur le matériau SBA-15.

Il est important de noter que pour les matériaux obtenus par synthèse hydrothermale, les réflexions 110 et 200 apparaissent sous la forme d'une large bande unique, moins distincte que pour les matériaux préparés par méthode post-synthétique. Cela pourrait être dû à la déformation du réseau suite à l'ajout d'un hétéroélément.

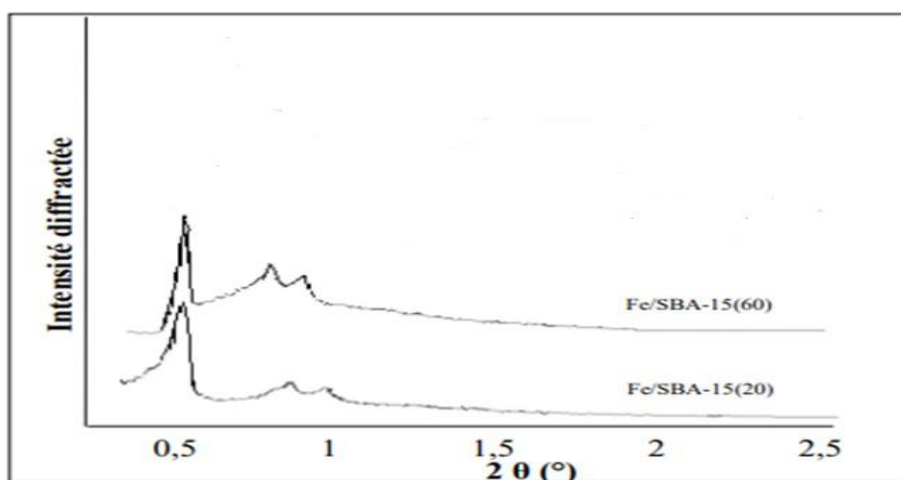


Figure III.1.Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux Fe /SBA-15

Le tableau III.1. indique que les paramètres de maille des matériaux mésoporeux, élaborés par méthode post-synthèse (Si/Fe=60 et 20) et par technique hydrothermale (Si/Fe=60), sont supérieurs au paramètre de maille du matériau mésoporeux, SBA-15 est purement silicaté ; cela se justifie par l'incorporation de cations Fe(III), plus vastes (rayon ionique 0,63 Å), dans les sites tétraédriques du Si(IV) (rayon ionique 0,40 Å).

Cependant, pour le rapport Si/Fe=20, soit une concentration en fer plus élevée, nous remarquons une réduction du paramètre de maille dans les matériaux mésoporeux obtenus par procédé hydrothermal en milieu fortement et faiblement acide.

On peut expliquer ce résultat par une condensation plus complexe des ferrisilicates riches en fer ; une observation analogue a été noté par El Berrichi et al [1].

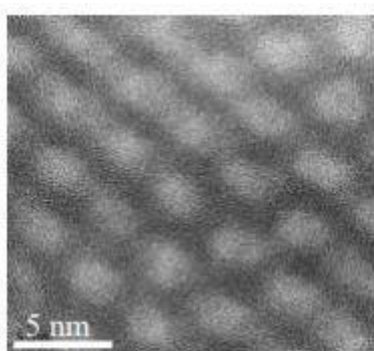
Tableau III.1.Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux SBA-15 et Fe/ SBA-15

Catalyseur	SBA-15	Fe/SBA-15	
Si/Fe	/	20	60
d_{100} (Å)	96	103,8	101,4
a (Å)	110,8	119,9	117,1

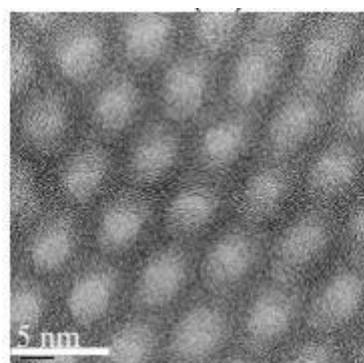
➤ Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La figure III.2. représente les résultats des analyses MET effectuées sur les échantillons FeSBA-15. Les micrographies des matériaux Fe/SBA-15 démontrent la structure en nid d'abeille typique des matériaux mésoporeux présentant une symétrie hexagonale, ce qui démontre clairement que l'incorporation du fer par méthode post-synthétique ne modifie pas la microstructure des matériaux siliciques SBA-15, confirmant ainsi les informations obtenues par diffraction des rayons X (voir figure III.1) .

Concernant ces échantillons, le fer apparaît sous forme de petites particules qu'il est compliqué d'observer, en particulier pour Fe/SBA-15(60), en raison de sa concentration plus faible en fer. En ce qui concerne les particules peu nombreuses observées, leur dimension est évaluée à 1,5 nm et est même inférieure à 1,5nm pour Fe/SBA-15(20) et Fe/SBA-15(60). Cela justifie l'absence de pics de diffraction typiques de l'oxyde de fer aux angles élevés.



Fe /SBA-15(20)



Fe /SBA-15(60)

Figure.III.2.Images MET obtenus pour les matériaux mésoporeux à base de fer

➤ Caractérisation par spectroscopie UV visible

Nous avons considéré essentiel d'analyser, grâce à la réflexion diffuse UV-visible, la nature des espèces de fer présentes dans les matériaux mésoporeux Fe /SBA-15.

Il est important de remarquer que suite à la calcination, contrairement aux observations faites pour les catalyseurs produits à un pH= 6, une diminution de l'intensité de la bande attribuée au fer du réseau est notée, particulièrement pour Fe /SBA-15(20), ce qui est attribué à l'extraction du fer du réseau. Il convient de rappeler que les résultats de DRX ont indiqué que ce catalyseur présente un ordre inférieur par rapport à Fe /SBA-15(60), ce qui justifie l'extraction plus importante du fer observée pour le catalyseur Fe/ SBA-15(20). La comparaison des spectres des catalyseurs obtenus par méthode post-synthétique, avant et après calcination (figure III.3. A, B), démontre l'extraction du fer suite à la calcination [1].

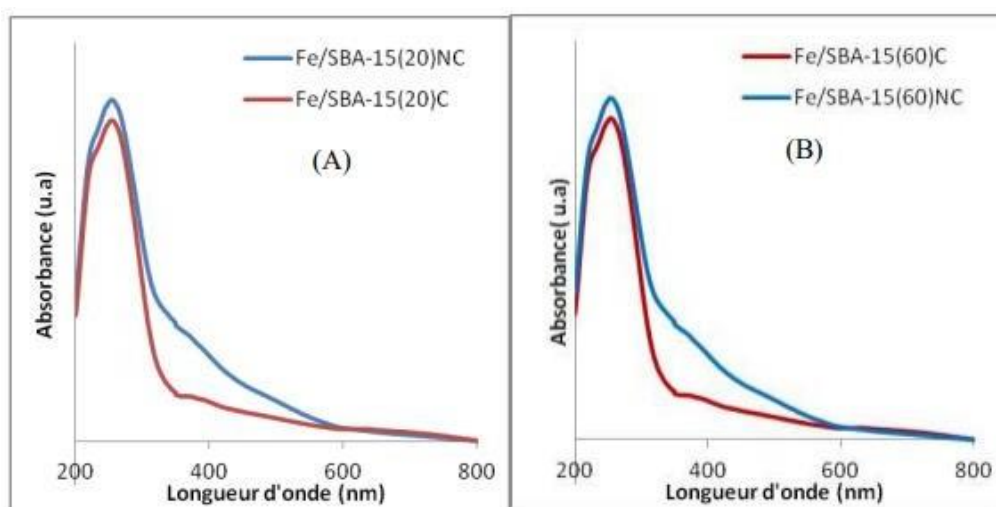


Figure III.3. Caractérisation par spectroscopie UV des matériaux Fe /SBA-15

III.2.2. Caractérisation de catalyseur Fe /CeO₂

➤ Etude par diffraction des rayons X

L'analyse diffractogrammes DRX de Fe /CeO₂ ressemble à celui du CeO₂ pur. On n'observe aucun pic de diffraction associé à l'oxyde de fer, à cause de sa concentration faible. Par ailleurs, le rapport molaire Ce/Fe n'a pas d'impact sur les spectres.

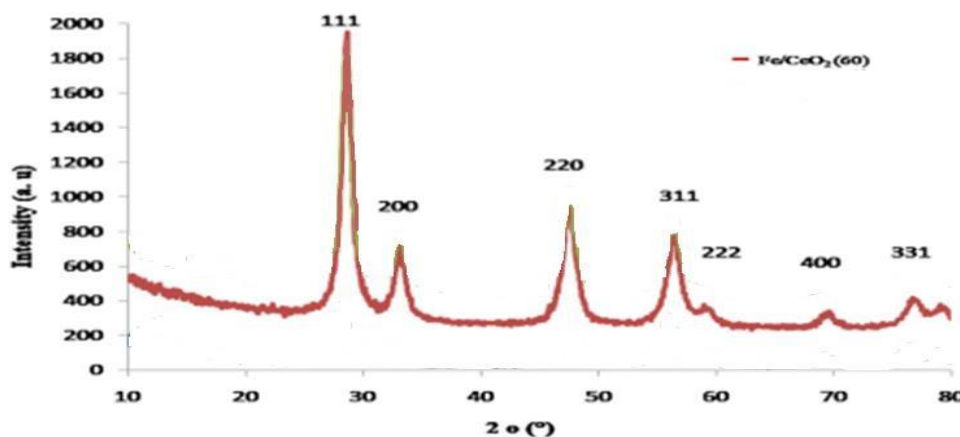


Figure III.4. Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux Fe /CeO₂

➤ Caractérisation par spectroscopie UV visible

Le spectre de et Fe /CeO₂(60) montre de nouvelles bandes (Fig.III.5.), dont le déplacement est précisé dans le (TableauIII.2.) Dans le premier exemple, de nouvelles bandes sont observées à 322 nm, qui se déplacent vers une longueur d'onde élevée pour Fe/CeO₂(60), atteignant jusqu'à 407 nm. La présence d'ions Fe³⁺ isolés dans des sites de coordination tétraédriques est caractérisée par la bande à 322 nm .

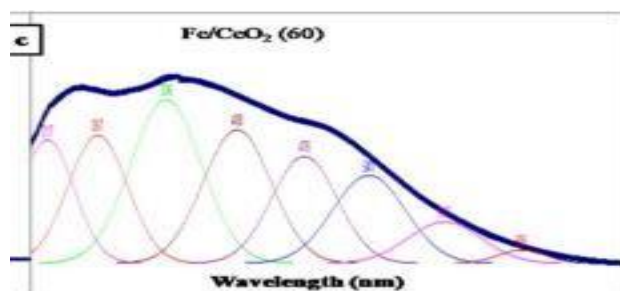


Figure III.5.Caractérisation par spectroscopie UV des matériaux Fe /CeO₂

Tableau.III.2.Déplacement des bandes DRUV–Visible du Fe/CeO₂(60)

Catalyseur Fe / CeO ₂ (60)								
Les bandes	216	267	336	407	475	540	617	695

➤ Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La figure III.6. représente les résultats des analyses MET effectuées sur le catalyseur Fe/CeO₂(60) ,qui démontré une dispersion remarquable, contenant de petites nanoparticules de fer environ 5 nm [2].

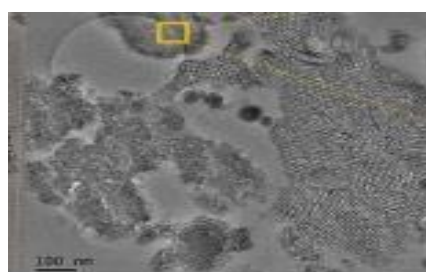


Figure III.6. Images MET obtenus pour le catalyseur Fe /CeO₂(60)

III.2.3. Caractérisation de catalyseur Fe / TiO₂

➤ Microscopie Electronique à Transmission (MET)

L'analyse de la morphologie des nanoparticules de Fe / TiO₂, traitées 600°C, a été réalisée par la microscopie électronique en transmission (MET).

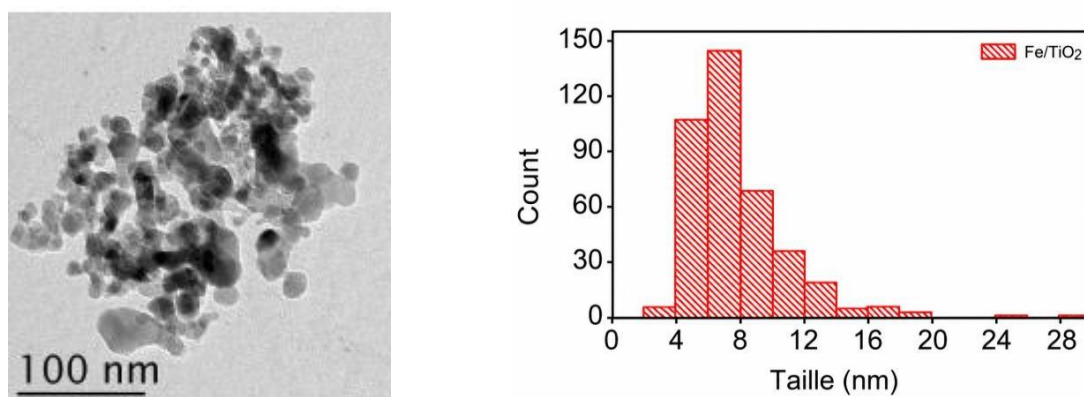


Figure III.7. Image MET de Fe / TiO₂ et leur distribution de taille

➤ Etude par diffraction des rayons X

Après caractérisation par MET, la structure cristalline des échantillons a été établie grâce à la diffraction aux rayons X.

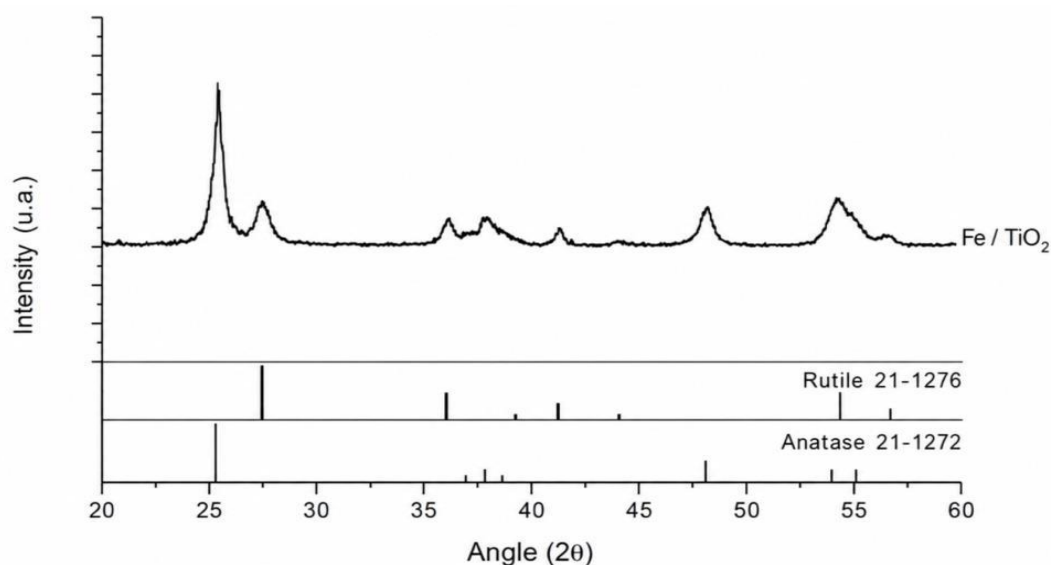


Figure III.8. Diffractogrammes des échantillons de Fe / TiO₂ traitées à 600°C

On observe le catalyseur Fe / TiO₂, que faire la création du rutile dans ce dernier échantillon est associée à la cuisson à 600°C qui suit sa préparation [3].

➤ Caractérisation par spectroscopie UV visible

Le spectre de Fe / TiO_2 montre les bandes (FigIII.9.) On remarque que l'absorption du Fe / TiO_2 se prolonge davantage vers les longueurs d'onde plus élevées ($\approx 400\text{--}700\text{ nm}$), indiquant une diminution de l'écart énergétique. Ce changement est attribué aux niveaux intermédiaires générés par le fer. Toutefois une accumulation de Fe peut favoriser la recombinaison des charges [4].

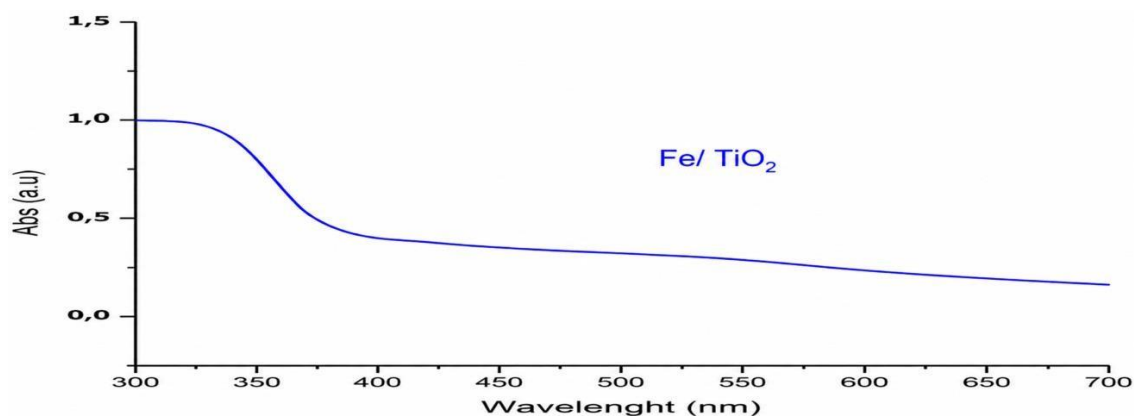


Figure III.9. UV visible des matériaux Fe / TiO_2

➤ Caractérisation Spectroscopie infrarouge

La courbe (b) présente le spectre IR de matériaux mésoporeux Fe / TiO_2 ; la structure du TiO_2 modifié par le fer est confirmée, montrant une présence de groupes --OH , d'eau adsorbée et une dispersion homogène du fer dans la matrice [5].

- $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ (bande large) : vibration d'étirement O-H. Elle est associée aux groupes hydroxyles de surface ainsi qu'à l'eau adsorbée. Dans Fe / TiO_2 , cette bande peut être un peu plus marquée, indiquant une interaction entre les ions Fe^{3+} et les --OH .
 - $\sim 1632\text{ cm}^{-1}$: bande indicative de déformation H-O-H, démontrant la présence d'eau adsorbée sur le catalyseur.
 - $\sim 735\text{ cm}^{-1}$: vibration de tension Ti-O-Ti, propre au réseau du dioxyde de titane.
- Effet du fer (Fe) :
- L'absence de nouvelles bandes intenses indique que le fer est correctement distribué dans la matrice TiO_2 .
 - De faibles déplacements ou variations d'intensité indiquent une interaction Fe-O-Ti, sans l'apparition d'une phase séparée.

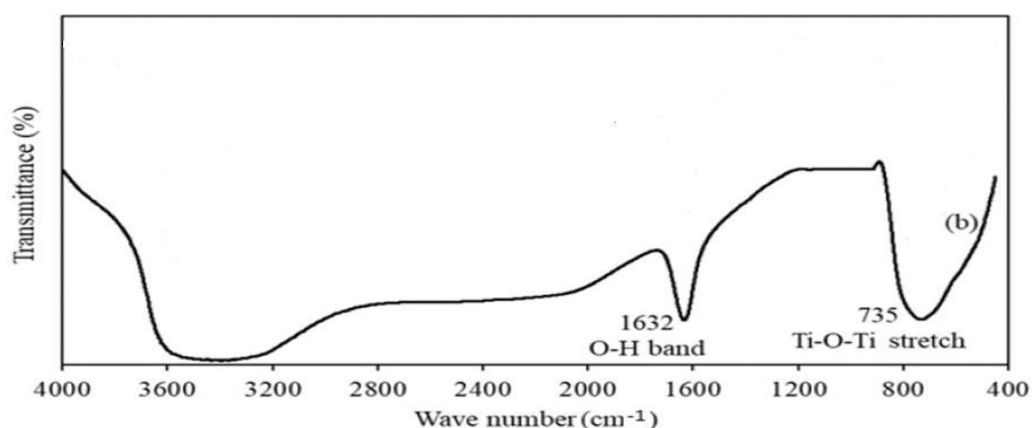


Figure III.10.Le Spectre IR de matériaux mésoporeux Fe / TiO₂

III.3. Effet de catalyseur, et température dans la réaction Aza-Michael

➤ Activité des catalyseurs

La réaction d'aza-Michael a tout d'abord été réalisée en l'absence de catalyseur. Les résultats obtenus mettent en évidence une faible conversion, indiquant que la présence d'un catalyseur est nécessaire pour améliorer le rendement de réaction (schéma III.1). Par la suite nous avons utilisé différents catalyseurs mésoporeux que nous avons évalués, présenté dans le (tableau III.3).

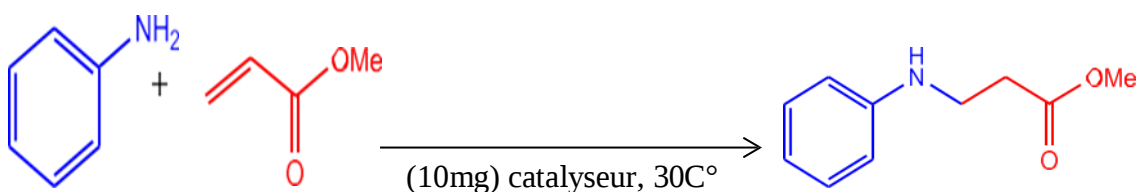


Schéma III.1.La réaction d'aza-Michael en présence de catalyseur

Condition de réaction : 1 mmol aniline, 1mmol d'acrylate de méthyle, 10 mg de catalyseur, 0,7 mg acétate de sodium, solvant (2 ml eau/ 2ml éthanol) à 30 °C, Pendant 3h.

A l'aide de chromatographie sur couche mince (CCM) nous avons obtenu ce résultats de rendement de chaque catalyseur mésoporeux à base de fer.

Tableau III.3. Les différents catalyseurs utilisées

Catalyseur	Rendement (%)	Interprétation
Fe /SBA-15 (20)	100%	Très actif (plus de sites actifs et la teneur de fer élevé)
Fe /SBA-15 (60)	80 %	Activité inférieure (moins de fer incorporé)
Fe /CeO₂	75%	Activité moyenne (bon catalyseur redox)
Fe / TiO₂	65 %	Activité plus faible (structure plus compacte)

➤ Effet de température

La réaction d'aza-Michael a été réalisée en présence de différents catalyseurs utilisés, en appliquant les mêmes conditions opératoires que celles décrites précédemment, avec différentes températures sur la réaction a été étudiée en variant celle-ci entre 30 °C, 60 °C, 100°C.

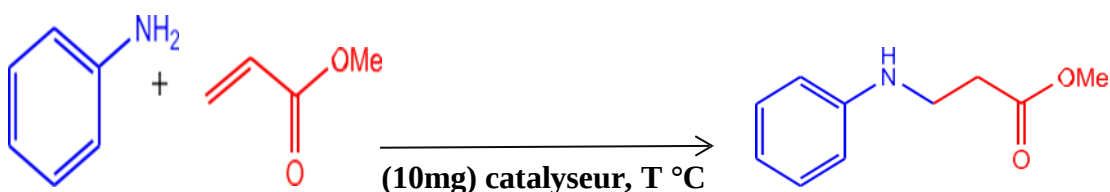


Schéma III.2. La réaction aza-michael en différentes températures

- Le mécanisme réactionnel se base sur l'association de la liaison du Fe^{3+} avec l'oxygène du carbonyle, suivie par l'attaque nucléophile de l'amine qui donne le produit aza-Michael.

L'analyse de l'effet de la température indique que l'augmentation de la température améliore fortement l'efficacité de la réaction d'aza-michael, on évalue tous les catalyseurs mésoporeux à base de fer utilisés dans cette réaction à une température de 30°C on conclut que :

- Le catalyseur **Fe/SBA-15(20)** donne un rendement optimal de **100 %** dans la réaction aza-Michael, cette activité plus élevée est expliquée par le taux de fer plus fort par rapport à Fe/SBA-15(60) et la taille de particules inférieure à 1,5 nm et le diamètre des pores 6,3 nm et sont supérieurs au paramètre de maille du matériau mésoporeux, une grande surface spécifique, une meilleure dispersion des espèces de fer, et une structure mésoporeuse favorisant l'accès des réactifs aux sites actifs.
- Le catalyseur **Fe/SBA-15(60)** donne un rendement de **80 %** dans la réaction aza-Michael, est expliquée par le taux de fer faible par rapport Fe/SBA-15(20) et d'une dispersion moins du fer, et d'une diminution du nombre de sites actifs accessibles.
- Le catalyseur **Fe/CeO₂** donne un rendement de **75 %** dans la réaction aza-Michael, grâce aux caractéristiques synergiques du fer et du CeO₂. et possède des propriétés redox du CeO₂ et une moindre organisation mésoporeuse que SBA 15.
- Le catalyseur **Fe/TiO₂** donne un faible rendement **65 %** par rapport à d'autres catalyseurs mésoporeux utilisés dans la réaction d'aza-Michael, en raison de la structure plus compacte et d'une accessibilité réduite des réactifs aux sites actifs.

On augmente la température pour s'élève le rendement de catalyseur Fe / TiO₂ à 100 % les résultats sont présenté dans le (tableau III.4) .

Tableau III.4. Effet de température sur réaction aza-michael catalysée par Fe/ TiO₂

Catalyseur	Température	Rendement (%)
Fe / TiO ₂	30°C	65%
	60°C	90%
	100°C	100%

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons conclu que

- La synthèse des matériaux mésoporeux à base de fer présentent des structures ordonnées présentant dispersion efficace des sites actifs.
- Les catalyseurs mésoporeux à base de fer présentent une bonne activité dans réaction aza-michael .
- La température influe sur l'activité de catalyseur mésoporeux.

REFERENCES

- [1] Bailliche Z. Synthèse de nanoparticules d'or supportées sur oxydes mésoporeux : application à l'oxydation de composés organiques volatils modèles [thèse de doctorat]. Tlemcen (Algérie) : Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen ; Dunkerque (France) : Université du Littoral Côte d'Opale ; 2013.
- [2] Bailliche Z, Berrichi A, Bachir R. Iron nanoparticles supported ordered mesoporous CeO₂, an efficient catalyst for photo-Fenton oxidation of phenol under irradiation. *Res Chem Intermed.* 2023. doi:10.1007/s11164-023-04999-4.
- [3] Jimenez Romero AM. Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse [thèse]. Paris (France): Université Paris-Sud - Paris XI; 2013. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00868611v1>
- [4] El Mragui A, Aadnan I, Zegaoui O, Esteves da Silva JCG. Physico-chemical characterization and photocatalytic activity assessment under UV-A and visible-light irradiation of iron-doped TiO₂ nanoparticles. *Arab J Chem.* 2023;16(12):105331. doi:10.1016/j.arabjc.2023.105331.
- [5] Khan MS, Shah JA, Riaz N, Butt TA, Khan AJ, Khalifa W, et al. Synthesis and characterization of Fe/ TiO₂ nanomaterial: performance evaluation for RB5 decolorization in vitro antibacterial studies. *Nanomaterials (Basel).* 2021;11(2):436

Conclusion générale

Conclusion générale

D'après ce mémoire, Nous avons conclu que

- L'aza-Michael est une réaction essentielle en chimie organique pour la formation des liaisons C–N pour la production des β -aminocarbonyles et les hétérocycles azotés, qui sont fréquemment présents dans les molécules bioactives et pharmaceutiques.
- La catalyse hétérogène présente plusieurs avantages par rapport à la catalyse homogène, notamment la facilité de séparation du catalyseur, sa réutilisation, sa stabilité élevée et son caractère écologique. Ces propriétés rendent les catalyseurs mésoporeux à base de fer particulièrement efficaces dans la réaction d'aza-Michael.
- Les catalyseurs mésoporeux (Fe/SBA-15(60), Fe/SBA-15(20), Fe / TiO₂, Fe / CeO₂) préparés ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques (MET, UV,.....) afin de déterminer leurs propriétés structurales et texturales.
- Les matériaux mésoporeux à base de fer offrent une grande surface spécifique et des sites actifs accessibles, améliorant le rendement de la réaction aza-Michael.
- Les résultats obtenus montrent que les matériaux mésoporeux à base de fer possèdent une bonne activité catalytique dans la réaction d'Aza-Michael. L'influence de plusieurs paramètres réactionnels, notamment la température et la nature du catalyseur, a été étudiée. Les meilleurs rendements ont été obtenus dans des conditions optimisées.

ملخص

تتناول هذه المذكرة دراسة تفاعل إضافة أزا-مايكل للأمينات العطرية إلى الألكينات المترافقة باستعمال مواد ميزوبورية كحفازات. تم توصيف الحفازات المحضرة باستعمال عدة تقنيات فيزيائية وكيميائية، وأظهرت النتائج نشاطاً تحفيزياً جيداً ومردوداً مرتفعاً في ظروف معتدلة. كما تمت دراسة تأثير درجة الحرارة وكمية الحفاز من أجل تحسين شروط التفاعل. وقد أثبتت المواد الميزوبورية فعاليتها واستقرارها وإمكانية إعادة استعمالها في تفاعل أزا-مايكل.

الكلمات المفتاحية: تفاعل أزا-مايكل، المواد الميزوبورية، الأمينات العطرية، التحفيز غير المتجانس.

Résumé

Ce mémoire porte sur l'étude de la réaction d'addition Aza-Michael des amines aromatiques aux alcènes conjugués catalysée par des matériaux mésoporeux. Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques afin d'évaluer leurs propriétés structurales et texturales. Les résultats obtenus ont montré une bonne activité catalytique avec des rendements élevés dans des conditions douces. L'étude de l'effet de la température et de la quantité du catalyseur a permis d'optimiser les conditions réactionnelles. Les matériaux mésoporeux se sont révélés efficaces, stables et réutilisables dans la réaction Aza-Michael.

Mots-clés : Réaction Aza-Michael, matériaux mésoporeux, amines aromatiques, catalyse hétérogène.

Abstract

This thesis deals with the Aza-Michael addition reaction of aromatic amines to conjugated alkenes catalyzed by mesoporous materials. The prepared catalysts were characterized using several physicochemical techniques to evaluate their structural and textural properties. The obtained results showed high catalytic activity and excellent yields under mild conditions. The effects of reaction temperature, and catalyst amount were investigated to optimize the reaction conditions. Mesoporous materials proved to be efficient, stable, and reusable catalysts for the Aza-Michael reaction.

Keywords: Aza-Michael reaction, mesoporous materials, aromatic amines, heterogeneous catalysis