



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : *Catalyse et chimie verte*

Par :

M^{elle} Bensaad Meriem

Sur le thème

Synthèse des propargylamines sur des catalyseurs à base des nanoparticules

Soutenue le 23/07/2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Dib Mohammed El Amine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr Bachir Redouane	Professeur	Université de Tlemcen	Encadreur
Mr Benabdellah Mohammed	MCA	Université de Tlemcen	Examineur
Mme ^L _a Berrichi Amina	MCA	Université d'Ain Temouchent	Examineur
Mr Bou ^b _o ssalem Smain	Professeur	Université d'Ain Temouchent	Examineur

*Laboratoire Catalyse et Synthèse en Chimie Organique
(LCSCO)BP 119, 13000 Tlemcen – Algérie*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire catalyse et synthèse en chimie organique (LCSO) à l'université de Tlemcen .

Tout d'abord, je remercie le bon Dieu de m'avoir donné le courage, et la sagesse d'accomplir ce modeste travail.

Je remercie le directeur Mr Mourredine Chouckchou-Braham qui m'a permis de faire mon travail au sein du laboratoire.

Mes sincères remerciements vont à Mr Bachir Redouane, Professeur à l'Université de Tlemcen pour sa patience, ses qualités humaines et pour ses judicieux conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je remercie Mr Dib Mohammed Professeur à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.

Je remercie Mr Benabdellah Mohammed Maître de conférence A à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.

Je remercie Mr Boussalem Smain Professeur à l'Université de Ain Temouchent , qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Madame Berrichi Amina Maître de conférences A à l'Université de Ain Temouchent, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.

Je désire aussi remercier tous mes professeurs, qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.

Je Remercie Mounir et Yassin, deux personnes exceptionnelles pour moi. Je souhaite pour eux la réussite et le progrès.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les collègues qui m'ont apporté leur support morale et intellectuel au long de ma démarche

Je tiens particulièrement à remercier Mme MOKRS Fatima Zohra, Mr NEGADJ Sofiane, pour leur patience et leur aide à la réalisation de différentes analyses effectuées dans cette étude.

Enfin, un très grand merci pour tous les membres du laboratoire de LCSCO sans exception pour leurs encouragements, leur soutien et les bons moments qu'on a passé ensemble et à toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

* Je dédie cette thèse avec une joie immense et le cœur ému à ma défunte mère pour son affection inépuisable et ses précieux conseils.

* À mon père, une personne exceptionnelle, pour son amour, son dévouement, sa patience et son soutien inconditionnel qui m'a permis d'arriver là où je suis.

* À mes chers frères : Okacha, Yassin, et Mohammed.

* À mes chers sœurs : Asma, et Fatima.

* À mon petit neveu Imran que Dieu le protège.

* À Khadija Khaldi et Shezlane Berrahou que je considère comme mes sœurs.

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I. Introduction.....	4
II. Synthèse des propargylamines	6
a)- Synthèse des propargylamines par des réactions nucléophiles stoechiométriques	6
b)-une addition directe d'un alcyne terminale sur une imine catalysée par un métal	7
c)-par le couplage d'un carbone sp^3 adjacent à l'azote avec un alcyne terminal	7
➤ Couplage A3	7
➤ Couplage KA2	14
➤ Couplage AHA	16
III. Synthèse des propargylamines par les catalyseurs hétérogènes à base de cuivre	19
IV. Le chitosane	21
IV.1. Préparation du chitosane	21
IV.2. Applications du chitosane	23
IV.2.1 Utilisation de la chitosane dans les réactions organique	24
➤ La Réaction de knovenagel	24
➤ La condensation aldolique	25
➤ Réaction de Strecker pour la synthèse d' aminonitrile	25
➤ Synthèse de Friedlander des benzopyranopyridine	26
IV .2.2.Utilisation du chitosane comme support en catalyse hétérogène	27
IV.2.3.Synthèse des propargylamines par des catalyseurs à base de chitosane supporté	30
Références	32
Chapitre II : Partie expérimentale	
I. Présentation des produits chimiques	37
II. préparation des catalyseurs	38
III. Synthèse des propargylamines par le couplage AHA	40
❖ Mode opératoire	
❖ Recyclage des catalyseurs	
❖ Résultats spectroscopique	
IV. Synthèse des propargylamines par le couplage A3	43
❖ Mode opératoire	
❖ Résultats spectroscopique	
V. Plan d'expérience	46
VI. Etude mécanistique de couplage AHA	46

VII.	Techniques de caractérisation	47
	VII .1. Caractérisation par Spectroscopie d’Absorption Atomique (SAA)	47
	VII .2. Analyse thermique gravimétrique (ATG)	49
	VII .3.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	50
	VII .4. Spectroscopie RAMAN	53
	VII .5. La diffraction des rayons X (DRX)	54
	VII .6 Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (DRUV)	57
	VII .7. Microscopie électronique à balayage (MEB)	59
	VII .8. Microscopie électronique à transmission (MET)	60
	VII .9. la spectrométrie photoélectronique X (XPS)	60
	VII .10. Chromatographie	61
	VII .11. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	62
	Référence	63
	Chapitre III : Caractérisation des catalyseurs	
	I. Analyse par Spectrométrie Absorption Atomique (SAA)	64
	II. L’analyse gravimétrique thermique (ATG)	65
	III. Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	66
	IV. Caractérisation par Spectroscopie Raman	68
	V. Caractérisation par Diffraction des Rayons X	71
	VI. Caractérisation par UV-visible en réflexion diffuse (DRUV)	73
	VII. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)	74
	VIII. Caractérisation par microscopie électronique en transmission	74
	IX. Caractérisation par XPS	76
	X. Conclusion	77
	Référence	78
	Chapitre IV : Synthèse des propargylamines	
I.	Synthèse des propargylamines par couplage AHA	80
	I .1. Optimisation des conditions de la réaction	80
	➤ Etude des paramètres par le plan d’expérience	80
	I.2. Effet de la teneur de Cuivre	86
	I.3. Influence du solvant sur le couplage AHA	86
II.	Synthèse des propargylamines par le couplage A3	
III.	Etude du mécanisme de la synthèse des propargylamines par le couplage AHA en utilisant le 6%Cu/Chitosane	93
	Référence	118
	Conclusion Générale	119

Abréviations

CH₃CN : Acétonitrile

DCM : Dichlorométhane

MCR: Multicomponent Reaction

Amb : Ambiante

NPs : Nanoparticules

Rdt : Rendement

mL : Millilitre

DEA :diethylamine

mmol : millimole

SAA : Spectroscopy d'Absorption atomique

DPU : Dépôt précipitation à l'urée

Cata: Catalyseur

FITR : Infrarouge à transformée de Fourier

RMN 1H : Résonance Magnétique Nucléaire du proton

RMN 13 C : Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

Liste des Figures

Figure 1:	Principes des réactions multi composantes	4
Figure 2:	Exemples de propargylamines utilisées pour la fabrication de médicaments.	5
Figure 3:	Formule générale des propargylamines	5
Figure 4 :	Structure chimique de la chitine, et de la chitosane	21
Figure 5:	Schéma de préparation des catalyseurs par DPU	39
Figure 6 :	Appareille de spectroscopie d'absorption atomique	48
Figure 7 :	La courbe d'étalonnage du cuivre	43
Figure 8 :	Appareil d'Analyse thermogravimétrique	49
Figure 9 :	Diagramme d'énergie de vibration d'une molécule	50
Figure 10 :	Cellule d'absorption	51
Figure 11:	Spectrophotomètre infrarouge	53
Figure 12:	Schéma décrivant les diffusions Raman-stokes, Reyleigh et Raman-antiStokes.	54
Figure 13:	Principe de la loi de Bragg	55
Figure 14:	Principe de diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano	56
Figure 15:	Appareil de Diffraction des Rayons X	56
Figure 16:	Pulvérulent Description des trois types de réflexions observées pour un échantillon	58
Figure 17:	Les spectres d'ATG de chitosane et de 6%Cu /chitosane	65
Figure 18 :	Spectres IR par transmission de chitosane ,2 %Cu/chitosane, 3 %Cu/chitosane, 4 %Cu/chitosane ,6 %Cu/chitosane	67
Figure19:	Les spectres Raman de chitosane et 6%Cu/Chitosane	68
Figure 20:	Les Spectres Raman de chitosane et 6%Cu/Chitosane dans la gamme entre 100 et 1000 cm ⁻¹	70
Figure 21:	Diffractogrammes des différents matériaux :chitosane ,2%Cu/chitosane , 3%Cu/chitosane , 4%Cu/chitosane , 6%Cu/chitosane	71
Figure 22:	Spectres d'absorption UV-vis du chitosane pur (a) et 6% Cu/Chitosane (b)	73
Figure 23:	Photo MEB de chitosane	74
Figure24a :	cartographie HAADF-MET du matériau 6%Cu/chitosane	74
Figure 24 b:	micrographie HAADF-MET du matériau 6%Cu/ chitosane et distribution en taille des nanoparticules du cuivre	75
Figure 25 :	Spectre XPS de 6% Cu/chitosane	76

Figure 27 :	Diagramme des réponses expérimentales par rapport aux réponses prédites	83
Figure 28 :	Diagramme des effets de Pareto pour les coefficients	84
Figure 29 :	Courbes de réponses en surfaces de réponse et en courbes de contours correspondante à l'interaction AB (masse de catalyseur - température) avec C = 24 h.	85
Figure 30:	Spectre d'évolution du rendement en fonction de la teneur en Cuivre	86
Figure 31 :	Recyclage de catalyseur 6%Cu/Chitosane	89
Figure 32 :	Spectre FT-IR du catalyseur seul (a) phenylacetylene pur (b) et phenylacetylene après réaction (c)	96
Figure 33 :	Spectres Raman du catalyseur seul (a), du phenylacetylene pur (b) et du catalyseur après réaction avec phenylacetylene (c)	98
Figure 34 :	Spectre FT-IR du catalyseur seul (a), du dichloromethane pur (b) et dichloromethane après réaction avec le catalyseur (c)	101
Figure 35 :	Spectre Raman du catalyseur seul (a)et du catalyseur après réaction avec le dichlorométhane (b)	103
Figure 36:	Spectres FT-IR du catalyseur seul (a) de diethylamine pur (a) et diethylamine après réaction avec le catalyseur (c)	105
Figure 37 :	Spectres Raman du catalyseur seul (a) et catalyseur après réaction avec le diéthylamine (b)	108
Figure 38 :	Spectres FT-IR du dichloromethane pur (a) ,diethylamine pur (b) et le catalyseur après réaction entre dichloromethane et le dietylamine (c)	110
Figure39 :	Spectres Raman du catalyseur seul (a), du catalyseur après réaction avec le diethylamine (b) et du catalyseur après réaction avec le diethylamine et le dichlorométhane (c)	113
Figure 40 :	Spectre Raman de catalyseur (a) catalyseur après réaction avec le phenylacétylene (b)catalyseur après réaction avec le dichlorométhane (c)catalyseur après la réaction avec le dichlorométhane et le phenylacetylene (d)	115

Liste des Schéma

Schéma 1 :	Synthèse de Strecker des cyanures α -aminés	4
Schéma 2:	Méthodes de synthèse des propargylamines	6
Schéma 3:	synthèse des propargylamines par des réactions nucléophiles stœchiométriques	6
Schéma 4 :	addition direct d'un alcyne terminale sur une imine catalysée par Cu(OTf)	7
Schéma 5:	Couplage A3 d'un aldehyde, d'une amine et d'un alcyne	7
Schéma 6 :	Mécanisme proposé de la réaction de couplage A3	14
Schéma 7 :	Couplage kA2 d'un alcyne, d'une amine et une cétone	14
Schéma 8 :	Couplage AHA d'une amine, un alcyne et un dihaloalcane	16
Schéma 9 :	le Couplage AHA par les nanoparticules d'or supporté sur CeO ₂	17
Schéma 10 :	le couplage AHA catalysé par Cu/C ₃ N ₄	17
Schéma 11 :	le couplage AHA catalysé par 1% Au-4% Co/CeO ₂	18
Schéma 12 :	le couplage AHA catalysé par Ag/PANFA-NHC	18
Schéma 13 :	Mécanisme proposé de la réaction de couplage AHA	19
Schéma 14 :	préparation de chitine, de chitosane et de leurs dérivés à partir de biodéchets de crustacés aquatiques	23
Schéma 15 :	la Réactions de Knoevenagel catalysée par le chitosane sous forme hydrogel	25
Schéma 16:	La condensation aldolique catalysée par le chitosane sous forme hydrogel	26
Schéma 17:	La réaction de Strecker des composés carbonylés et des amines avec TMSCN catalysé par le chitosane	25
Schéma 18:	Synthèse de dérivés de benzopyranopyridine en utilisant le chitosane comme catalyseur	27
Schéma 19 :	la synthèse d'alkylaminophénols via la réaction Petasis borono-Mannich catalysée par le chitosane	28
Schéma 20 :	Couplage AHA d'un amine, une alcyne et un dihaloalcane	40

Schéma 21:	Couplage A3 d'un aldéhyde, d'une amine et d'un alcyne	43
Schéma 22 :	Réaction de synthèse de Diethyl-(3-phenyl-prop-2-ynyl)-amine par couplage AHA de phénylacétylene, dichlorométhane et diéthylamine en présence de catalyseur 6% Cu/chitosane	80
Schéma 23 :	Synthèse de différentes structures de propargylamines	88
Schéma 24 :	Synthèse de différentes structures de propargylamines	90
Schéma 25:	Proposition de mécanisme 1	93
Schéma 26:	Proposition de mécanisme 2	94
Schéma 27:	Les différentes possibilités d'activation catalytiques du phénylacétylene	95
Schéma 28 :	mécanisme de la réaction de diéthylamine avec le dichlorométhane en présence de catalyseur	112
Schéma 29:	Mécanisme proposé pour le couplage AHA	117

Liste des Tableaux

Tableau 1 :	Différentes propargylamines préparé par le couplage A3	8
Tableau 2 :	Les propargylamines issu de couplage KA2	15
Tableau 3:	Application des catalyseurs à base de cuivre supporté dans la synthèse des propargylamines	19
Tableau 4 :	propriétés principale de chitosane	23
Tableau 5:	principales applications du chitosane	24
Tableau 6 :	Application des catalyseurs à base de chitosane dans différents réaction organique	29
Tableau 7 :	Application des catalyseurs à base de chitosane supporté dans la synthèse des propargylamines	32
Tableau 8:	Produits chimiques utilisés pour la préparation des catalyseurs	37
Tableau 9 :	Produits chimiques utilisés pour la synthèse des propargylamines	37
Tableau 10 :	Quantité de précurseur utilisé pour la préparation des catalyseurs	40
Tableau 11:	Facteurs et domaine d'étude	46
Tableau 12:	Résultats de mesures par spectroscopie d'absorption atomique	64
Tableau 13 :	les bandes infrarouge caractéristiques de chitosane	66
Tableau 14:	les bandes Raman caractéristiques de chitosane	69
Tableau15 :	Facteurs et domaine d'étude	81
Tableau 16 :	Matrice d'expériences et résultats des essais.	81
Tableau17 :	Coefficients de modèle	82
Tableau 18:	Coefficients statistiques pour valider les modèles	82
Tableau 19 :	Influence de la nature des amines sur la réaction de couplage AHA	87
Tableau 20 :	Influence de la nature des amines sur la réaction de couplage AHA	88
Tableau 21:	Les résultats de la lixiviation du cuivre	90
Tableau 22:	Influence de la nature des aldéhydes sur la réaction de couplage A3.	91
Tableau 23:	Les bandes caractéristiques de phénylacétylene	97
Tableau 24:	Les bandes Raman du phénylacétylene pur	99
Tableau 25:	Les bandes Raman du catalyseur seul et le catalyseur après réaction avec le phenylacetylene	99
Tableau 26 :	Les bandes FT-IR du dichlorométhane pur et du catalyseur catalyseur après réaction avec le dichlorométhane	102
Tableau 27 :	les bandes Raman du catalyseur seul et du catalyseur après réaction avec le dichlorométhane	104

Tableau 28 : Bandes FT-IR du diéthylamine pur et du diéthylamine en réaction avec le catalyseur catalyseur 106

Tableau29 : Bande Raman de diéthylamine 106

Introduction Générale

Les chercheurs chimistes relèvent de plus en plus de nouveaux défis. Ils aspirent essentiellement à développer des matériaux et des produits de manière efficace permettant d'améliorer la qualité de vie sur la terre, tout en réduisant les effets négatifs sur l'environnement et la santé humaine.

En 1990, Barry Trost a introduit un nouveau principe de la chimie verte, le concept d'économie d'atome (EA), également appelé Atom Efficiency, visant à limiter les quantités de déchets générés lors d'une réaction. De nouvelles stratégies ont donc été développées pour accélérer les processus de synthèse moléculaire et accéder à une grande diversité de molécules, tout en cherchant à obtenir des produits plus respectueux de l'environnement^[1].

Les réactions multicomposantes (MCR)) répondent parfaitement aux critères exigés par le respect de l'environnement. En effet, elles satisfont à plusieurs principes de la chimie verte^[1]. Ces réactions sont largement utilisées en synthèse organique en raison de leur vaste potentiel dans les domaines médicaux, pharmaceutiques et agrochimiques.

Elles se caractérisent par leurs protocoles de synthèse simples, leur haute efficacité atomique, leurs rendements élevés, la formation minimale de sous-produits et la formation sélective de plusieurs liaisons en one pot^[2].

Les propargylamines sont une famille de composés qui peuvent être produits par ces réactions multicomposantes^[3].

Les propargylamines jouent un rôle essentiel en tant qu'intermédiaires pour la synthèse de nombreux composés azotés biologiquement actifs. Ils sont utilisés dans la fabrication de produits naturels, de molécules utilisées dans les médicaments thérapeutiques, tels que ceux utilisés dans le traitement de la maladie d'Alzheimer et de Parkinson, les bêta-lactames, les allylamines, les isostères et les analogues d'oxotrémorine. Ces composés sont également importants pour la production de composés hétérocycliques contenant de l'azote, tels que les quinolines, les phénanthrolines, les pyrroles, les pyrrolidines et les indolizines^[3].

Les catalyseurs hétérogènes jouent un rôle clé dans la synthèse organique, car ils répondent à la plupart des objectifs de la chimie verte. Les chercheurs ont apporté des améliorations remarquables à la conception des matériaux, en utilisant des méthodes innovantes pour préparer de manière cohérente des catalyseurs très actifs et sélectifs en modifiant la structure et la composition des particules actives. Les catalyseurs hétérogènes offrent de nombreux

avantages dans les transformations synthétiques, tels que la stabilité chimique, le respect de l'environnement, la non-toxicité, la facilité de séparation, la réutilisabilité et leur disponibilité commerciale.

Au cours des dernières années, les matériaux à base de Chitosane ont suscité un grand intérêt en tant que support pour les applications catalytiques grâce à leurs propriétés physico-chimiques et biologiques. Donc l'utilisation des catalyseurs à base de Chitosane est un choix souhaitable pour une synthèse respectueuse de l'environnement. Les matériaux à base de Chitosane ont été utilisés comme des catalyseurs solides dans diverses réactions telles que le couplage croisé de Suzuki, la réaction Ullmann, la réaction d'addition de Michael, la cycloaddition [3 + 2], la réaction de Heck.....etc.

L'objectif de ce travail est de préparer des catalyseurs à base de cuivre supportés sur le Chitosane qui un polymère naturel bio-compatible afin de les utiliser dans la synthèse des propargylamines par les couplages C-C AHA d'alcyne, d'amine et de dichlorométhane et A3 d'alcyne, d'aldéhyde et d'amine

Ce manuscrit de thèse comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique concernant l'intérêt des propargylamines, les méthodes de leurs synthèses et les différents catalyseurs utilisés dans ce contexte ainsi que les catalyseurs à base de Chitosane, en particulier leurs sources, leurs structures, leurs voies de préparation et leurs propriétés physico-chimiques.....etc

Dans le deuxième chapitre les différents matériels, méthode de préparation des catalyseurs, méthodes de caractérisations et les méthodes de synthèses de propargylamines sont décrits .

Le troisième chapitre rassemble les différents résultats obtenus lors des caractérisations des catalyseurs.

Les résultats de l'activité des catalyseurs dans le couplage AHA et A3 sont présentés dans le quatrième chapitre.

Une étude mécanistique de couplage AHA en présence de catalyseurs Cu/Chitosane est présentée où des propositions de mécanismes ont été discutées et vérifiées par spectroscopies FT-IR et Raman.

A la fin de ce manuscrit, une conclusion générale est présentée.

Références :

- [1] P. Anastas and J. C. Warner, *Oxford University Press, Oxford, UK* **1998**.
- [2] S. V. Bhaskaruni, S. Maddila, W. E. Van Zyl and S. B. Jonnalagadda, *Molecules* **2018**, 23, 1648.
- [3] J. Wang, Q. Shen, J. Zhang and G. Song, *Tetrahedron Letters* **2015**, 56, 903-906.

Chapitre I :

Etude Bibliographique

I. Introduction

Les réactions multi composantes sont des outils potentiels pour la synthèse organique. Elles permettent d'augmenter la productivité, l'économie d'atomes, la sélectivité et diminuer la complexité d'un certain processus.

Les réactions multi composantes (MCR) sont définies comme étant des processus permettant d'assembler en une seule étape au minimum trois réactifs qui sont introduits dans le même réacteur pour conduire à un seul produit final incorporant la majorité des atomes des différents substrats de départ (Figure 1)

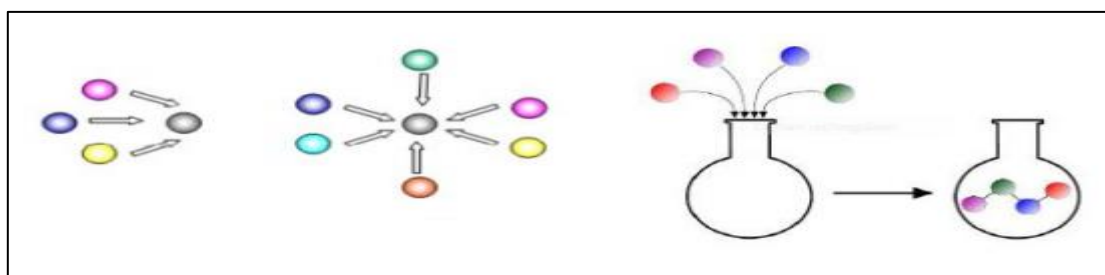


Figure 1 : Principes des réactions multi composantes.

La première réaction multi composantes décrite dans la littérature est la synthèse de Strecker des cyanures α -aminés en 1850 (schéma 1). Cette réaction est toujours utilisée à l'échelle industrielle^[1].

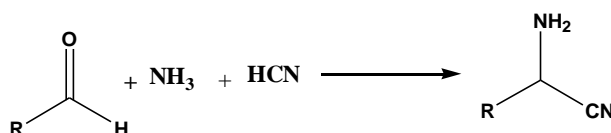


Schéma 1 : Synthèse de Strecker des cyanures α -aminés.

Dans cette thèse, Nous nous sommes intéressé à l'utilisation de cette stratégie pour la synthèse des propargylamines.

En effet les propargylamines sont des composés dont l'application en chimie pharmaceutique est très répandue. Un grand nombre de dérivés de propargylamine tels que la pargyline, la rasagyline et la sélégiline ont été développées pour le traitement de nombreuses maladies neurodégénératives comme les maladies de Parkinson et d'Alzheimer^[2].

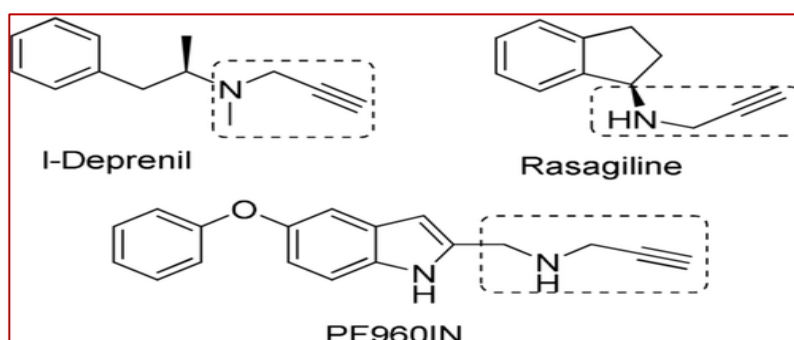


Figure 2 : Exemples de propargylamines utilisées pour la fabrication de médicaments.

Ces composés organiques ont été largement utilisés comme substrats dans les synthèses de molécules organiques aliphatiques et aromatiques, y compris un grand nombre d'hétérocycles tels que les oxazoles, les imidazoles, pyrazoles et quinoléines, par des réactions catalytiques ou les réactions de cycloadditions .

Le caractère exceptionnel des propargylamines réside dans la présence d'un groupement alcyne et d'un groupement amine sur le même squelette chimique^[3]. (Figure 3)

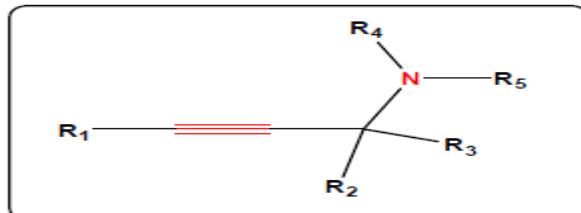


Figure 3: Formule générale des propargylamines

La triple liaison carbone-carbone des propargylamines est électrophile et peut réagir avec des espèces nucléophiles. De plus, les propargylamines possèdent une fraction amine qui peut subir diverses réactions nucléophiles. La combinaison d'une amine nucléophile avec une fraction alcyne dans la même molécule offre un mélange unique de réactivités qui peuvent être exploitées dans de nombreuses réactions chimiques et dans la construction de composés organiques difficiles^[3]

II. Synthèse des propargylamines

La synthèse des propargylamines a attiré beaucoup l'attention au cours de ces dernières années en raison de leur importance comme éléments constitutifs dans la préparation des molécules azotés et comme intermédiaires clés pour la synthèse de produits naturels^[4].

Il existe trois principales voies de synthèse pour obtenir des propargylamines^[5] (Schéma 2):

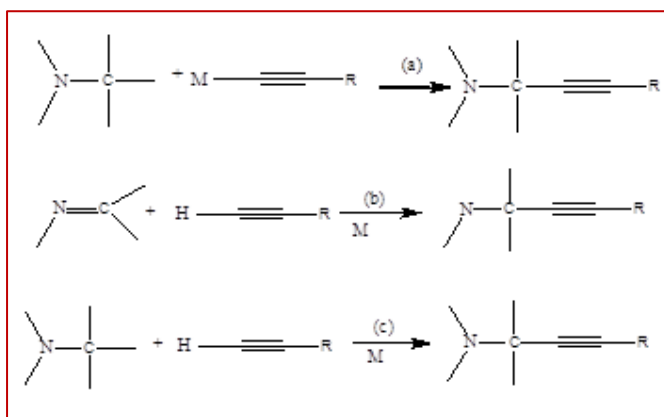


Schéma 2 : Méthodes de synthèse des propargylamines

a)- Synthèse des propargylamines par des réactions nucléophiles stœchiométriques :

T. Murai et coll^[6] ont démontré une séquence des réactions très efficace entre les réactifs organolithium et organomagnésien avec génération in situ des sels de thioiminium. Ces réactifs ont permis la synthèse de divers propargylamines tertiaires avec des rendements allant de 55% à 97% .

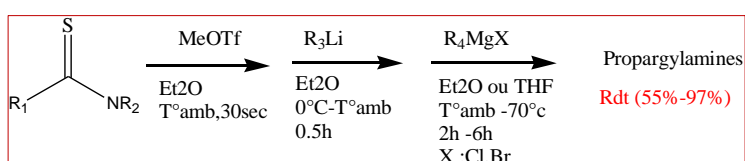


Schéma 3 : synthèse des propargylamines par des réactions nucléophiles stœchiométriques

b)-une addition directe d'un alcyne terminale sur une imine catalysée par un métal :

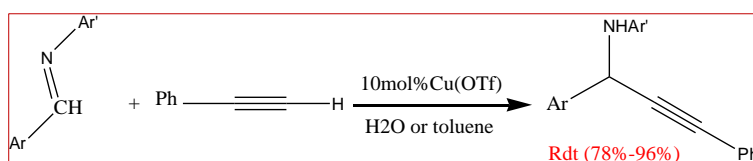


Schéma 4 : addition direct d'un alcyne terminale sur une imine catalysée par Cu(OTf)

C. Wei et coll ^[7] ont synthétisés les propargylamines par une addition direct d'un alcyne sur une imine catalysé par le cuivre en présence de l'eau ou le toluène comme solvant .Ce processus a donnée des rendement allant de 78% à 96 % .

Enfin une autre méthode de synthèse a été décrite. Elle permet la condensation de trois composés en « one pot ». Réalisée en phase homogène, Cette méthode présente trois variantes (schéma 3c).

➤ Le Couplage A3

Le couplage A3 consiste à utiliser une amine, un alcyne terminal et un aldéhyde qui fournit le groupe méthylène.

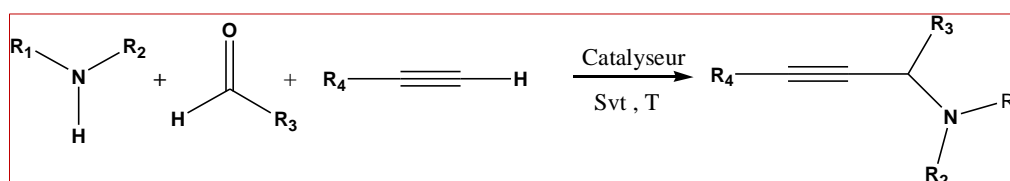
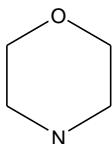
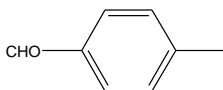
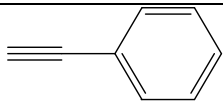
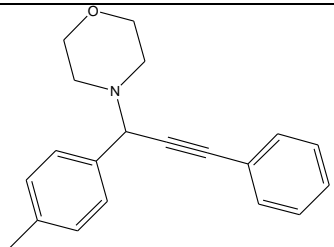
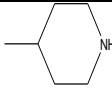
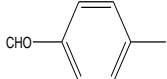
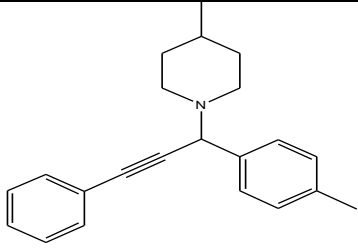
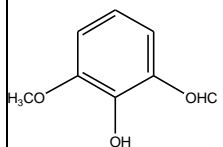
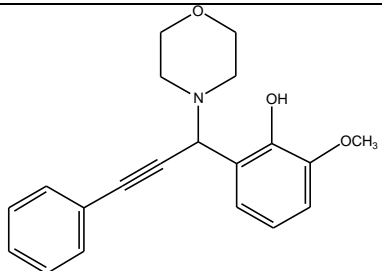
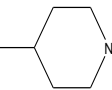
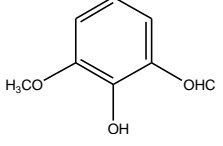
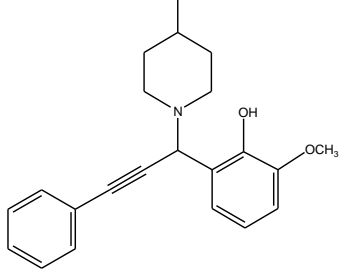

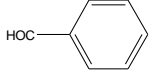
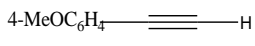
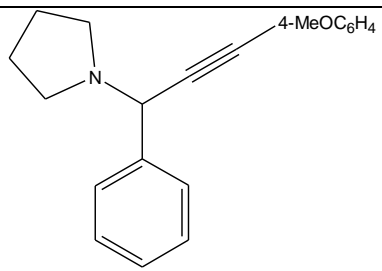


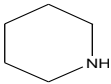
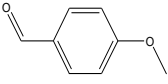
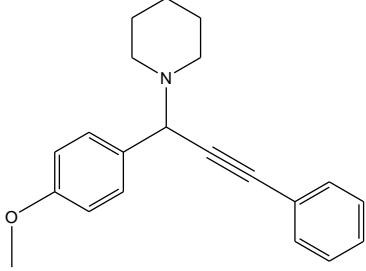
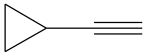
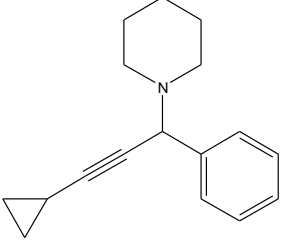
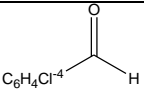
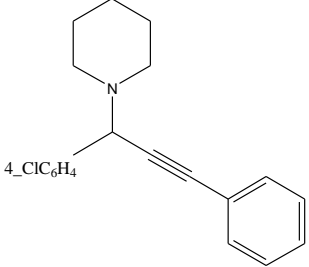
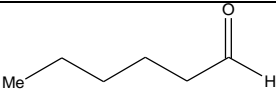
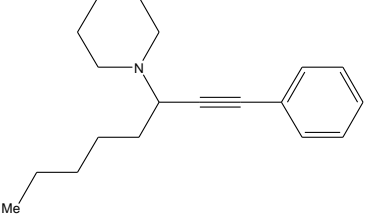
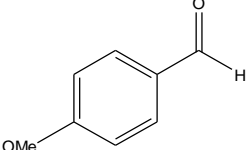
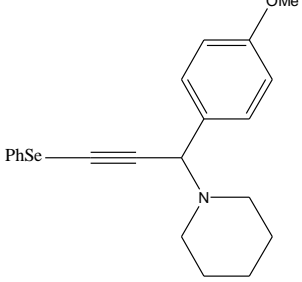
Schéma 5: Couplage A3 d'un aldéhyde, d'une amine et d'un alcyne.

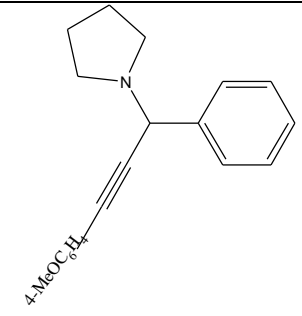
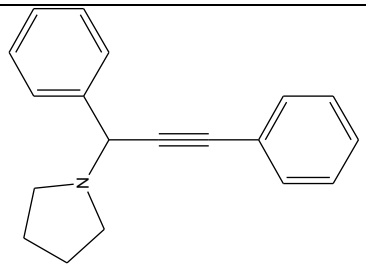
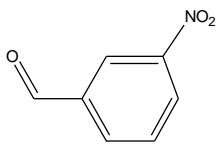
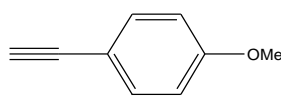
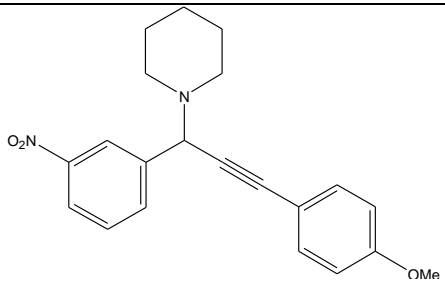
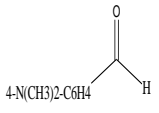
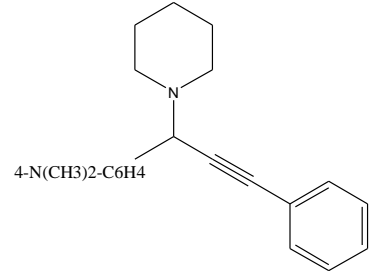
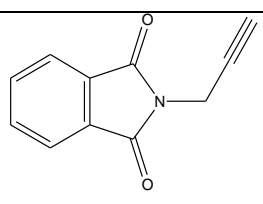
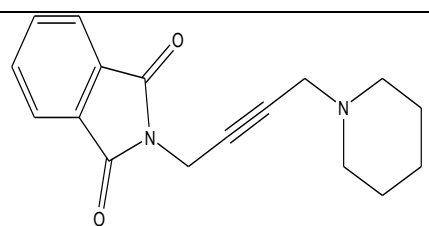
La synthèse des propargylamines par le couplage A3 a été introduit pour la première fois par Guermont et coll en 1953^[8] en utilisant un alcyne terminal, une amine secondaire et du formaldéhyde. Cependant, le terme «couplage A3» a été introduit pour la première fois par Li et coll en 2002^[9] Ils ont effectué de nombreux travaux avec des catalyseurs à base de cuivre et de ruthénium. Par la suite, de nombreux catalyseurs à base de métal de transition, ont été utilisés pour le couplage A3 comme l'argent et l'or ,fer ,Nickel, Iridium ,Indium , et le Zinc^[10].

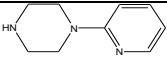
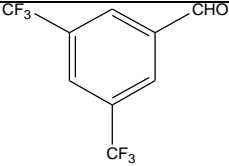

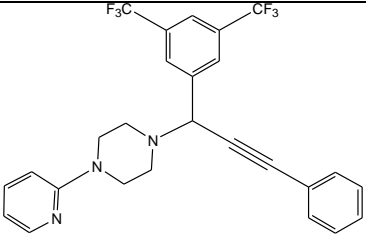
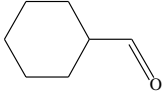
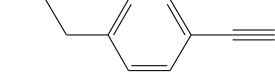
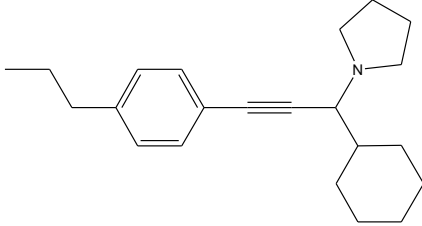
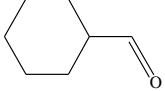
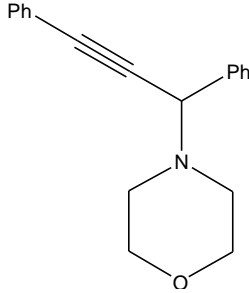
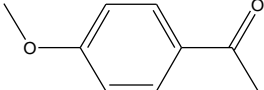
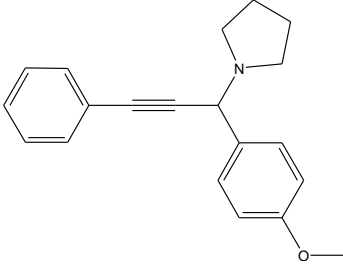
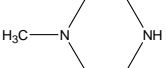
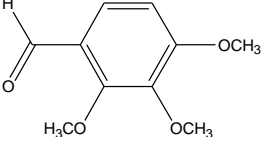
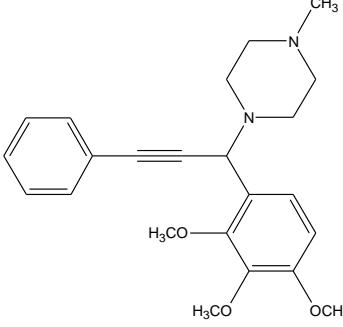
Le Tableau 1 rassemble les différentes propargylamines synthétisés par le couplage A3 répertoriées dans la littérature :


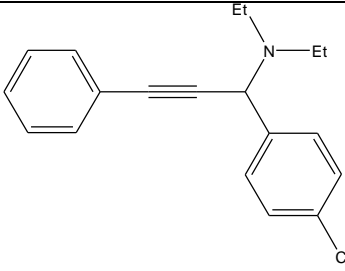
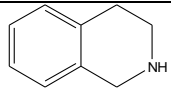
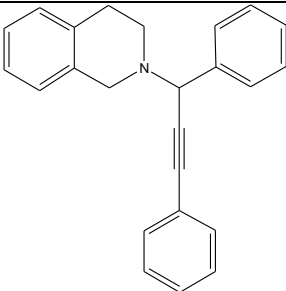
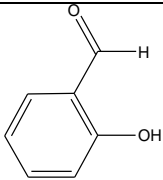
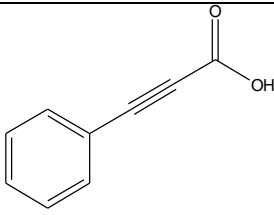
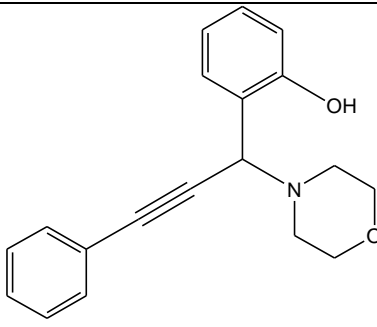
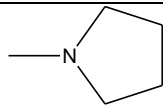
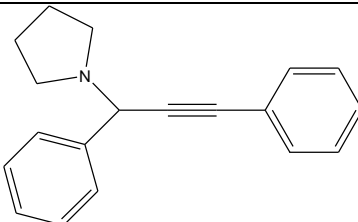
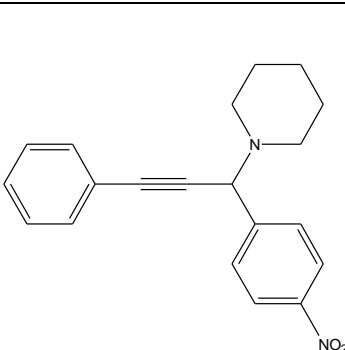
Tableau 1 : Différentes propargylamines préparé par le couplage A3

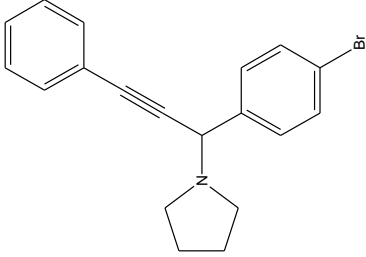
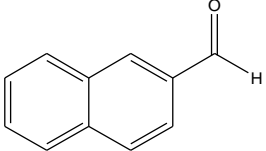
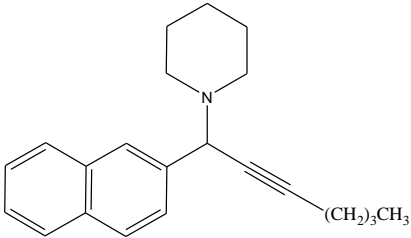
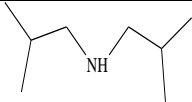
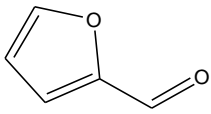
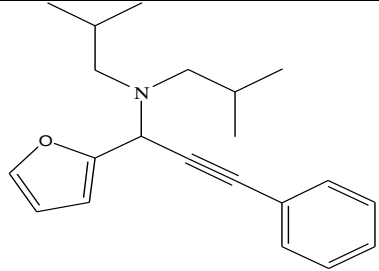
Amine	aldéhyde	Alcyne	propargylamine	Réf
 (c)	 (b)	 (a)	 Rdt= 69% [11]	
	 (b)	(a)	 Rdt= 77%	
(b)	 (b)	(a)	 Rdt= 50%	
	 (b)	(a)	 Rdt= 81%	
 (d)	 (e)	 4-MeOC ₆ H ₄	 Rdt= 58%	[12]

<p>(c)</p> 		<p>(a)</p>	 <p>Rdt= 73%</p>	<p>[13]</p>
<p>(c)</p>	<p>(e)</p>		 <p>Rdt= 75%</p>	<p>[14]</p>
<p>(c)</p>	<p>$C_6H_4Cl^4$</p> 	<p>(a)</p>	 <p>Rdt = 85%</p>	<p>[15]</p>
<p>(c)</p>		<p>(a)</p>	 <p>Rdt = 82%</p>	<p>[16]</p>
<p>(c)</p>		<p>$PhSe \equiv TMS$</p>	 <p>Rdt = 70%</p>	<p>[17]</p>

(d)	(e)	4-MeOC ₆ H ₄ —≡	 <p>Rdt = 58%</p>	[18]
(d)	(e)	(a)	 <p>Rdt = 64%</p>	[19]
(c)			 <p>Rdt = 93%</p>	[20]
(c)		(a)	 <p>Rdt = 96%</p>	[21]
(c)	HCHO		 <p>Rdt = 90%</p>	[22]

			 <p style="text-align: right;">Rdt = 88%</p>	<p>[23]</p>
<p>(d)</p>			 <p style="text-align: right;">Rdt = 87%</p>	<p>[24]</p>
<p>(b)</p>		<p>(a)</p>	 <p style="text-align: right;">Rdt = 78%</p>	<p>[25]</p>
<p>(d)</p>		<p>(a)</p>	 <p style="text-align: right;">Rdt = 88%</p>	<p>[26]</p>
		<p>(a)</p>	 <p style="text-align: right;">Rdt = 80%</p>	<p>[27]</p>

	(e)	(a)	 <p>Rdt = 70%</p>	[28]
	(e)	(a)	 <p>Rdt = 78%</p>	[29]
(b)			 <p>Rdt = 71%</p>	[30]
	(e)	(a)	 <p>Rdt = 75%</p>	[31]
(c)	(e)	(a)	 <p>Rdt = 92%</p>	[32]

(d)	(e)	(a)	 <p>Rdt= 81%</p>	[33]
(c)		$\text{H} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{CH}_3$	 <p>Rdt = 75%</p>	[34]
		(a)	 <p>Rdt = 90%</p>	[35]

Le mécanisme proposé pour la réaction de couplage A3 est décrit dans la **Schéma 6**.

L'acétylure métallique généré in situ à partir du complexe π -alcyne-métal réagit avec l'imine ou l'ion iminium, entraînant la formation de propargylamine avec régénération simultanée du catalyseur^[36].

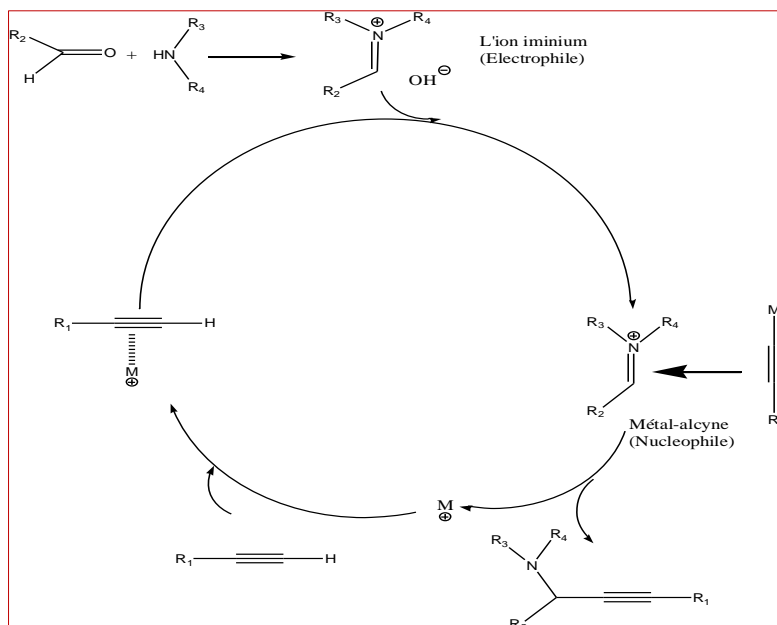


Schéma 6 : Mécanisme proposé de la réaction de couplage A3.

➤ Couplage KA2

C'est la deuxième méthode de synthèse des propargylamines par couplage C-C en one pot. Ce couplage consiste à faire réagir une amine, un alcyne terminal et une cétone comme source de méthylène.

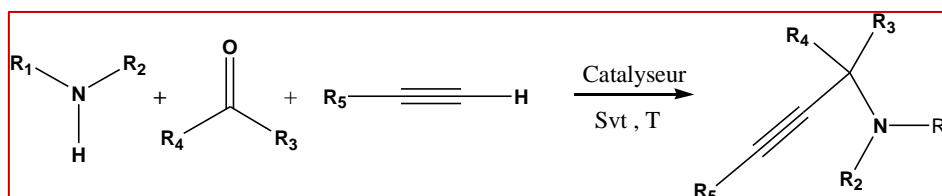
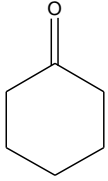
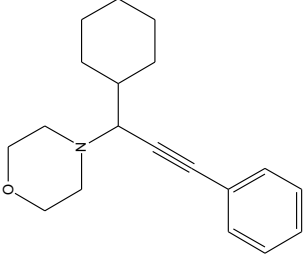
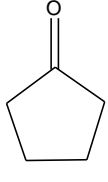
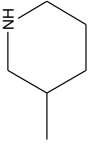
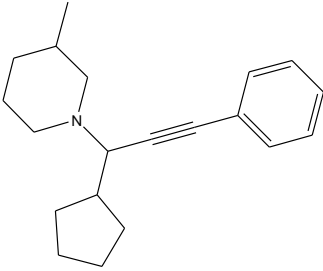
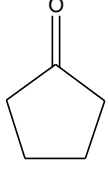
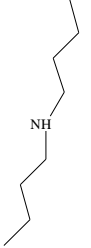
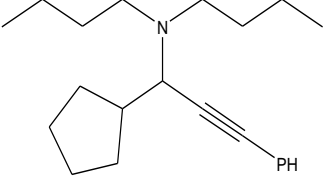
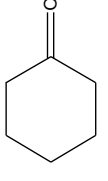
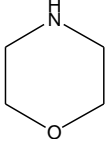
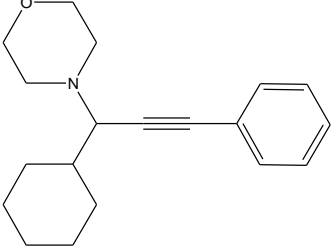
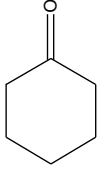
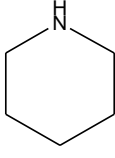
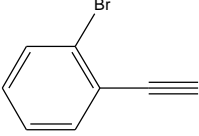
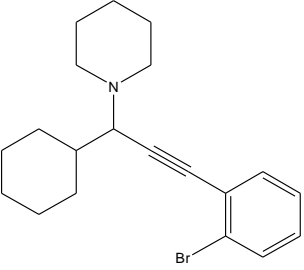
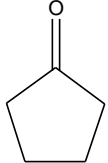
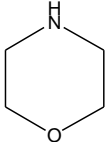
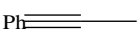
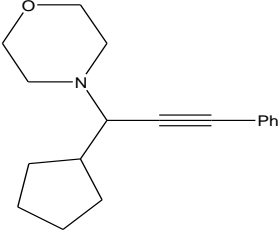
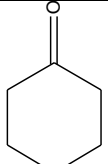
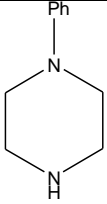
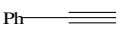
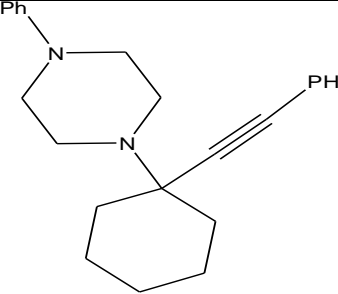


Schéma 7 : Couplage KA2 d'un alcyne, d'une amine et une cétone.

Le Tableau 2 présente quelques travaux de la synthèse des propargylamines par le couplage KA2 :

Tableau 2 : Les propargylamines issu de couplage KA2

Cétone	Amine	Alcyne terminale	Propargylamine	Rdt	Réf
	(b)	(a)		92%	[37]
		$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$		85%	[23]
		$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$		80%	[38]
		$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$		66%	[39]
				70%	[40]

				95%	[41]
				88%	[42]

➤ Couplage AHA

Les propargylamines peuvent aussi être produits par réaction d'amines secondaires avec une alcyne terminal dans des solvants chlorés (schéma 8).

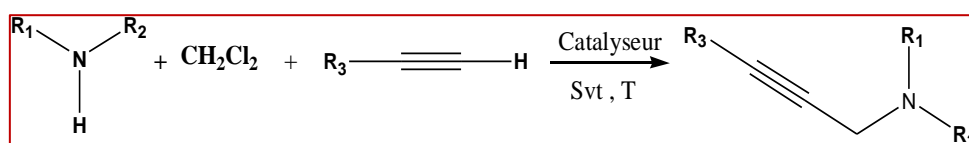


Schéma 8 : Couplage AHA d'une amine, un alcyne et un dihaloalcane

L'utilisation de dichlorométhane permet l'activation de deux liaisons C-Cl et un transfert du fragment de méthylène vers le produit final ^[43]

Cependant peu d'études ont décrit la synthèse des propargylamines via un couplage AHA d'amines, d'alcyne et de dichlorométhane en utilisant des catalyseurs hétérogènes.

En 2015 un procédé a été proposé par A.Berrichi et coll ^[44] pour la synthèse des propargylamines en utilisant des catalyseurs hétérogène à base des nanoparticules d'Or supporté sur le CeO₂. Le catalyseur a été préparé par dépôt précipitation par l'urée. Les nanoparticules obtenue ont été caractérisé par le MET qui a montré des particules de forme sphérique avec un diamètre inférieur à 2nm. Ainsi, différentes propargylamines ont été obtenus avec des rendements entre 53% - 60% .

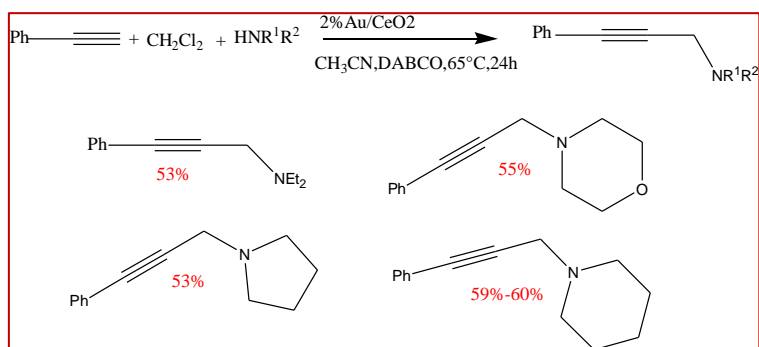


Schéma 9 : le Couplage AHA par les nanoparticules d'or supporté sur CeO₂

En 2018 H.Xu et coll ^[29] ont préparés un catalyseur à base de Cu/C₃N₄ avec des quantité relativement élevé de cuivre. Ce catalyseur présente une activité très élevé dans le couplage AHA entre un alcyne, un dihaloalcane, une amine. En autre, ce catalyseur facilement préparé peut être récupéré et réutilisé plus de 5 fois sans perdre son activité catalytique.

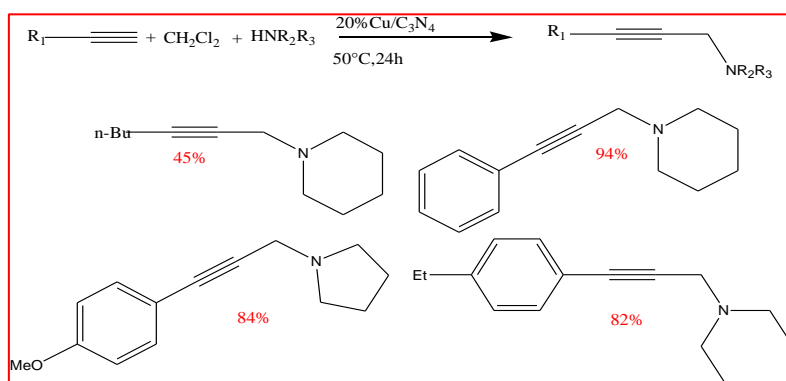


Schéma 10 : le couplage AHA catalysé par Cu/C₃N₄

Récemment ,dans un autre publication A. Berrichi et coll ^[45] ont rapporté la synthèse de différentes propargylamines via une réaction en one pot de couplage de trois composants de phénylacétylène, dichlorométhane et amines en utilisant un catalyseur bimétallique Au-M/CeO₂ (M= Cu ,Cr ,Co) préparé par le Co-DPU . Les particules bimétalliques sont régulièrement réparties sur le CeO₂ avec une taille de 8 à 11 nm. Différentes propargylamines ont été synthétisées avec des rendements élevés (60–85%) en utilisant Au – Co / CeO₂ comme catalyseur hétérogène actif.

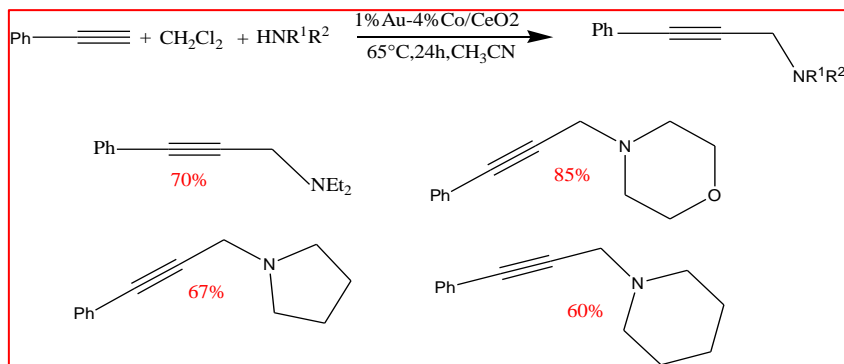


Schéma 11 : le couplage AHA catalysé par 1% Au-4% Co/CeO₂

En 2010, une réaction de couplage AHA a été rapportée par J. Cao et coll ^[46]. Cette réaction a été catalysée par des NPs d'argent stabilisé au carbène N-hétérocyclique (NHC) supporté sur des fibres de polyacrylonitrile (PANF). Ce nouveau catalyseur a démontré une activité élevée en plus d'une excellente stabilité et réutilisabilité dans la réaction à trois composants entre les alcynes, les halo alcanes et les amines. Ce catalyseur a donné des rendements entre 72% et 86% .

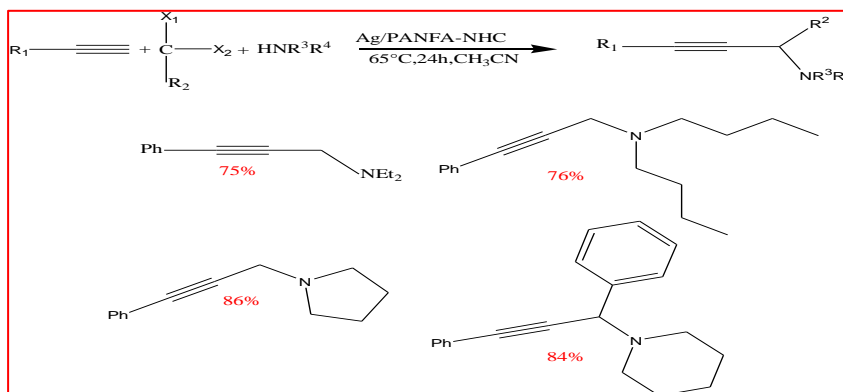


Schéma 12 : le couplage AHA catalysé par Ag/PANFA-NHC

D'une façon générale le mécanisme proposé pour la réaction AHA en présence d'un catalyseur hétérogène est semblable à celui proposé par A. Berrichi et coll ^[44]. Ce mécanisme représenté sur le schéma 13 suggère que la réaction entre le CH₂Cl₂ et l'amine (2) donne le sel chloro-N,N-R₁R₂ de chlorure de méthammonium (4) connu sous le nom de l'intermédiaire de la réaction de mannich. Ce composé produit le chloro-N,N- R₁R₂-méthanamine (5) par élimination de HCl. Enfin, le composé 5 réagit avec

Une molécule de phénylacétylène (1) adsorbée sur la surface du catalyseur pour donner la propargylamine correspondante.

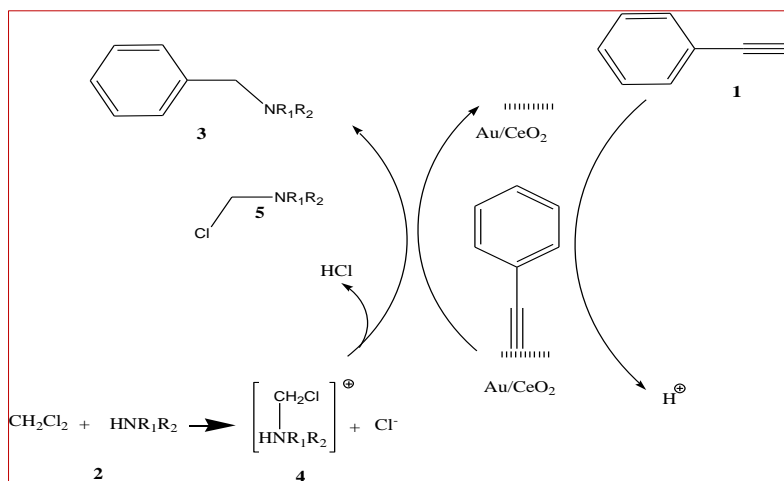


Schéma 13 : Mécanisme proposé de la réaction de couplage AHA

III. Synthèse des propargylamines par les catalyseurs hétérogènes à base de cuivre :

Les réactions catalysées par le cuivre ont une longue histoire en chimie organométallique. Les sels de cuivre peuvent agir comme agents de couplage croisé, acides de Lewis et comme agents oxydants. De plus le cuivre a une grande affinité pour les liaisons π , en particulier pour les alcynes, et favorise une variété de réactions telles que la cyclo addition $[3 + 2]$ ^[47] et l'oxydation des composés organiques^[48]etc .

Dans cette partie nous avons cité quelques réactions de la synthèse des propargylamines catalysée par le cuivre supporté.

Tableau 3: Application des catalyseurs à base de cuivre supporté dans la synthèse des propargylamines

Réaction	Catalyseur	Condition	Rendement	Réf
Couplage A3	Cu/SiO ₂ -pr-NH-Benz	Svt :H ₂ O, T°amb,Ultrasons(40mw),(8 min-80min)	41%-98%	[49]
	Complexe de cuivre (I)-phosphole	Svt :Chlorobenzène ,T°=100 °c ,(5h-24h)	22%-98%	[50]
	CuSiO ₃ /Fe ₃ O ₄	3mg de cat,100°c,16h ,Ar	51%-98%	[51]
	CuCl	5mol% de cat,T°amb, la	52%-85%	[52]

		lumiere visible ,(12h-24h)		
	Le cuivre minérale	5mg de cata, Toluène, reflux ,20h	36%-94%	[53]
	Nano-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Se- T/CuI	20mg de cat,100°C, sans solvant ,(120min -150min)	80%-95%	[54]
	Cu ⁰ NPs /CMC*	7.5mol% de cat, sans solvant, *CMC : 120°C carboxymethylcellulose	80%-90%	[55]
	CuCl / acide succinique	DCM ,50°C ,3h , N ₂	15% -95%	[56]
	Cu / Cys-MGO*	0.01g de cata, Toluene, *Cys : cystéine 110°C MGO : L'oxyde de graphène magnétique	75%-95%	[57]
Couplage e kA2	Cu NPs /MZN MZN : Zéolithe magnétique	20mg de cata, T°=80°C, (1h- 2h)	80%-98%	[25]
	Complex de Cu (II) bipyridine /PS-PEG *	0.05 % mol de Cu, sans solvant ,110°C, N ₂ ,1h *PS-PEG :polystyrène amphiphile-poly (éthylène glycol)	30%-81%	[16]
	Cu / HNT-T-F *	0.02g de cata, irradiation *HNT :Nanoclay Halloysite ultrason, H ₂ O, T° amb (Al ₂ (OH) ₄ Si ₂ O ₅ ·2H ₂ O) T : Thiosemicarbazide , F : furfural	80%-95%	[58]
Couplage e AHA	Cu /C ₃ N ₄	9.6 mg de cata, DCM ,50°C ,24h	20%-95%	[29]

IV. Le chitosane

En 1811, le professeur Henry Braconum a fait une découverte concernant une substance fibreuse présente dans certains types de champignons, qui s'avérait insoluble dans les solutions acides. En 1823, une substance similaire a été identifiée chez certains insectes, notamment les coléoptères. Cette substance a été appelée le chitine. Plus tard, en 1859, le Pr. C. Rouget a remarqué qu'après un traitement alcalin, la chitine devenait soluble dans les acides. En 1894, le professeur Hoppe-Seyler a donné le nom de chitosane à cette dernière forme de la substance. ^[59].

IV.1. Préparation du chitosane

Le chitosane est un copolymère d'origine naturelle linéaire flexible de 2-acétamido-2-déoxy- β -D-glucopyranose et 2-amino-2-déoxy- β -D-glucopyranose.

La production commerciale de chitosane utilise la chitine présente dans les carapaces des crevettes et des crabes, les deux sources naturelles les plus abondantes. La Figure 4 représente la structure chimique de la chitine, et de chitosane.

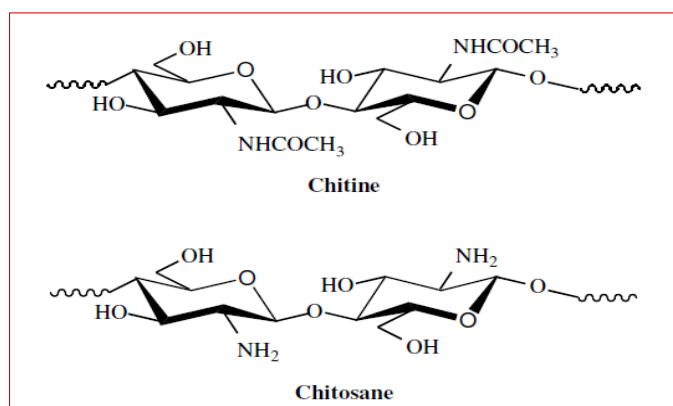


Figure 4 : Structure chimique de la chitine, et de la chitosane

La chitine est présente sous forme de complexe chitine-protéines- minéraux (principalement du carbonate de calcium).

Elle est extraite en trois étapes :

- déminéralisation par hydrolyse acide (l'acide chlorhydrique et l'acide formique) pour éliminer le carbonate de calcium et le chlorure de calcium.

- déprotéinisation par hydrolyse basique (en utilisant, des solutions à base de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, CaSO₃, ou Na₃PO₄) pour éliminer les protéines
- décoloration (ou blanchiment) : Le blanchiment est souvent réalisé par un traitement avec des agents oxydants (KMnO₄, NaOCl, SO₂, NaHSO₃, Na₂S₂O₄ ou H₂O₂), Ce traitement peut éliminer des traces de pigments restants, comme les caroténoïdes.

La chitine peut ensuite être désacétylée pour obtenir le chitosane.

La désacétylation signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour obtenir des groupes amines ^[60].

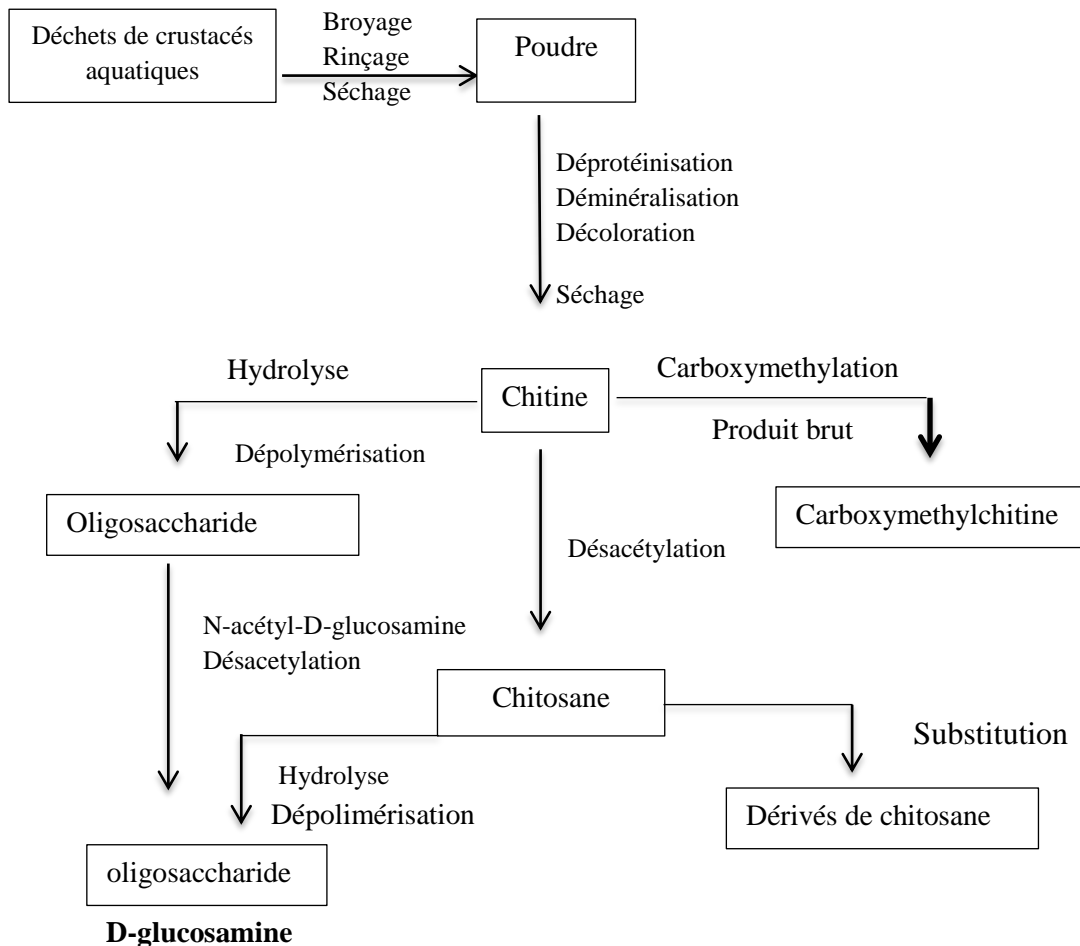


Schéma 14 : préparation de chitine, de chitosane et de leurs dérivés à partir de biodéchets de crustacés aquatiques

Le Tableau 4 présente quelques propriétés de chitosane^[61].

Tableau 4 : propriétés principale de chitosane

Propriétés physiques et chimiques	<ul style="list-style-type: none"> • Aminopolysaccharide linéaire à haute teneur en azote. • Structure rigide de D-glucosamine.degré de désacétylation (DDA). • Base faible; Le groupe aminodéprotoné agit comme un nucléophile. Capacité à former des liaisons hydrogène intermoléculaire . • Viscosité. • Insoluble dans l'eau et les solvants organiques. • Soluble dans des solutions acides aqueuses diluée. • Propriétés chélatantes et complexantes, conductivité ionique
Propriétés biologiques	<ul style="list-style-type: none"> • Non toxique • Biodégradable. • Activité antimicrobienne (champignons, bactéries, virus)

IV.2. Applications du chitosane

La crise environnementale augmente considérablement de jour en jour. Les déchets et sous-produits nocifs impliqués dans les processus chimiques mis en œuvre dans les industries affectent la vie quotidienne des êtres vivants. Pour minimiser les déchets et les produits nocifs, des réactifs plus écologiques, et des systèmes catalytiques hétérogènes recyclables sont préconisés. Dans le passé, la catalyse hétérogène a suscité beaucoup d'attention pour développer des voies plus efficaces et plus vertes pour maximiser l'efficacité et la recyclabilité des systèmes catalytiques. Ces dernières années, des bio polymères naturellement disponibles tels que l'amidon, la cellulose, la chitine, le chitosane, etc., et des polymères synthétiques tels que le polystyrène (PS), le polystyrène-di vinylbenzène (SDVB), le polychlorure de vinyle (PVC) etc. ont reçu une plus grande attention pour leur utilisation comme support en catalyse hétérogène^[62].

Le chitosane Modifiée a été utilisé dans le traitement des maladies des plantes, dans la fabrication de batteries , ainsi que dans la fabrication d'appareils optiques et électroniques^[63]. De même, de nombreuses recherches sur le chitosane ont été publiées dans le domaine de catalyse hétérogène^[62]

Les propriétés physico-chimiques et biologiques du chitosane en font un matériau de choix pour son utilisation dans de nombreux domaines industriels comme les secteurs biomédical, pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire et agricole (Tableau 5).

Tableau 5: principales applications du chitosane

Domaine d'application	Applications
Traitement de l'eau	Fixation des métaux lourds très faibles quantités
Industrie agro-alimentaire	Restructuration des purées de fruits de légumes ou de viande
Médecine	Membranes d'organes artificielset dans l'immobilisation d'enzymes ou de cellules vivantes dans les soins des blessés et des brûlés.
Pharmacie	Encapsulation de médicaments
Cosmétologie	Crème, shampooing, démêlant
Photographie	Film

IV.2. 1. Utilisation du chitosane dans les réactions organique

Parmi les applications répandues du chitosane dans différents domaines, il a été utilisé comme catalyseur dans diverses réactions organiques. Dans cette section, nous présentons certains d'entre eux:

La Réaction de Knoevenagel ^[64]:

La réaction de Knoevenagel est l'une des réactions de formation de liaison carbone-carbone les plus connues. Dans ce cadre, En 2006 Reddy et coll ont utilisés le chitosane hydrogel (20mg) pour la réaction de Knoevenagel avec des aldéhydes aromatiques et les différents méthylènes actifs (Schéma 15). La réaction a donnée des sélectivités de 100% dans des

temps varie entre 3min et 10min .Ce catalyseur a été recyclé plusieurs fois sans perte d'activité.

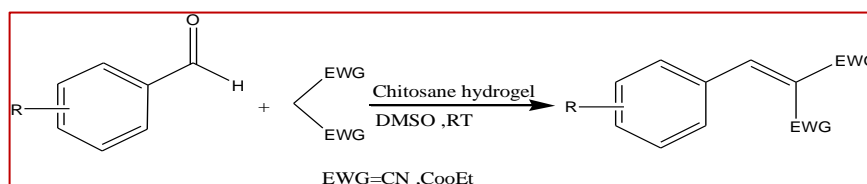


Schéma 15 : la Réactions de Knoevenagel catalysée par le chitosane sous forme hydrogel

✚ La condensation aldolique^[64] :

La première étude sur la condensation d'un aldol catalysée par le chitosane hydrogel a été publiée en 2006, lorsque Reddy et coll a examiné la réaction du para-nitrobenzaldéhyde avec l'acétone dans le DMSO à température ambiante (schéma 16). Dans cette réaction, ils ont trouvés des sélectivités variée entre 21% et 100% à température ambiante pendant 18h.

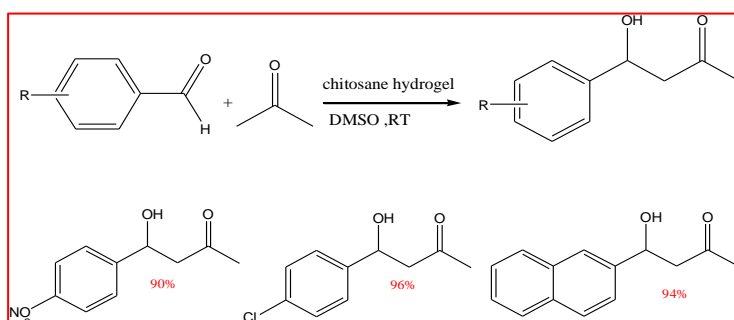


Schéma 16: La condensation aldolique catalysée par le chitosane sous forme hydrogel.

✚ Réaction de Strecker pour la synthèse d' α -aminonitrile^[65] :

Les α -aminonitriles sont également connus pour être des excellents intermédiaires dans la synthèse organique en raison de la réactivité des groupes cyano qui peuvent produire des α -acides aminés, diamines, et divers hétérocycles azotés ; tels que les thiadiazoles et les imidazoles. C'est une transformation à plusieurs composants qui utilise un composé carbonyle, une amine et un réactif cyanure (le plus prometteur est Me_3SiCN) (schéma 17). Comme exemple les travaux de M. Dekamine et coll qui ont réussi à synthétiser les α -aminonitriles en utilisant le chitosane pur sans aucune modification comme catalyseur avec une faible masse, et ont obtenues des rendements supérieur à 70% en variant les amines et les aldéhydes.

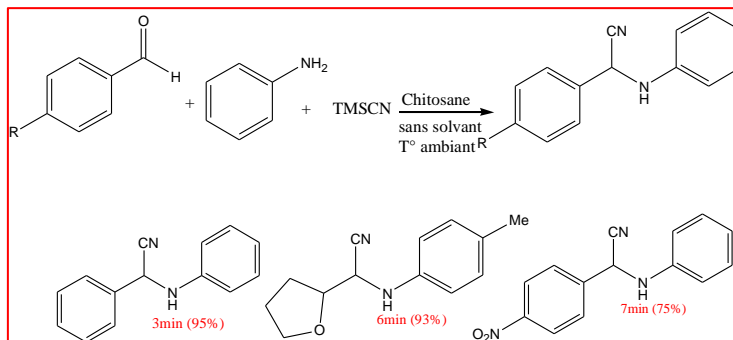


Schéma 17: La réaction de Strecker des composés carbonylés et des amines avec TMSCN catalysé par le chitosane

✚ Synthèse de Friedlander des benzopyranopyridines^[66]

La réaction de Friedlander est une méthode plus simple pour la synthèse des pyridines poly substituées. Cette réaction implique la condensation d'un aldéhyde et/ou d'une cétone orthoaminoarylique avec une cétone possédant un groupe α -méthylène, suivi d'une étape de cyclodéshydratation (Schéma 18). Cette méthode a été ont développé par N. Zéba et coll pour la synthèse des benzopyranopyridine. Elle offre plusieurs avantages tel que : le temps (entre 2 et 8min), l'absence de solvant, en utilisant un catalyseur à base de chitosane qui a donné des rendements élevés (entre 85% et 92%) en comparant avec les catalyseurs citée dans la littérature. Ce catalyseur a été recyclé 5fois.

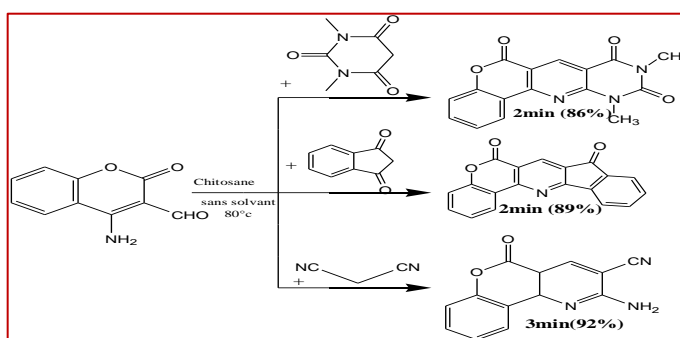


Schéma 18: Synthèse de dérivés de benzopyranopyridine en utilisant le chitosane comme catalyseur

✚ synthèse d'alkylaminophénols à partir d'un acide organoboronique, une amine et un dérivé carbonyle^[67] :

La réaction de Petasis borono-Mannich (PBM) (Schéma 19) est une méthode de synthèse qui se fait en one pot entre un acide organoboronique, une amine et un

dérivé carbonyle qui permet d'obtenir de nouvelles molécules, y compris les allylamine, les α aminoacides, les dérivés d'aminophénols et les amines aromatiques tertiaires....etc. S. Reddy et coll ont utilisés le chitosane comme catalyseur pour cette réaction. Ils ont observés des bon rendements dans un court temps. De plus, ce catalyseur peut être récupéré par simple filtration et réutilisé jusqu'à dix cycles.

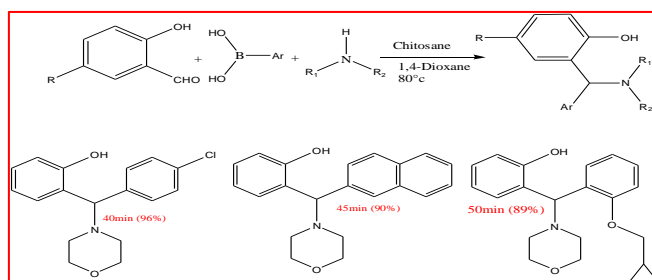


Schéma 19 : la synthèse d'alkylaminophénols via la réaction Petasis borono-Mannich catalysée par le chitosane

IV .2.2.Utilisation du chitosane comme support en catalyse hétérogène

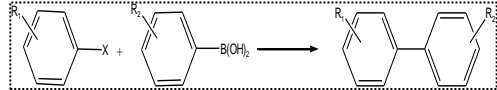
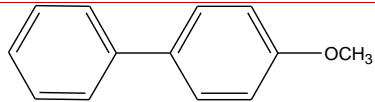
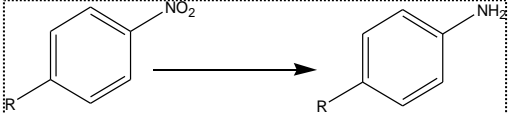
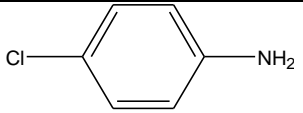
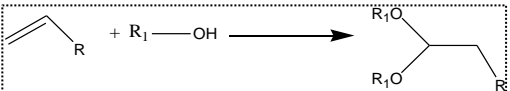
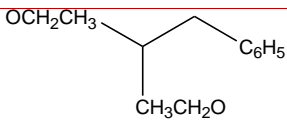
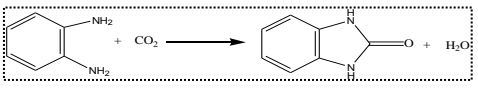
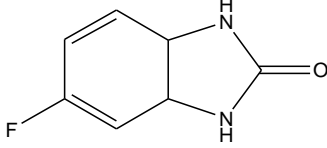
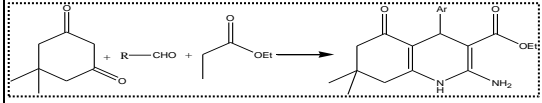
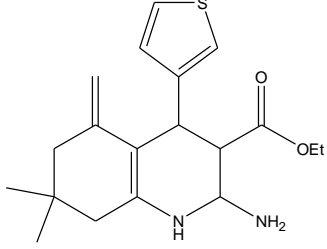
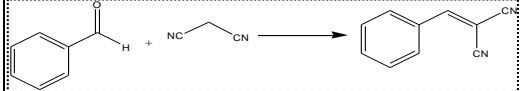
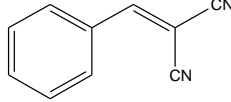
Il existe de nombreuses raisons pour l'utilisation de chitosane comme support dans la préparation des catalyseurs hétérogène : Il a une bonne stabilité thermique et chimique (jusqu' à 280 ° C) , capacités de sorption élevées, stabilité des anions métalliques sur le chitosane ^[68].

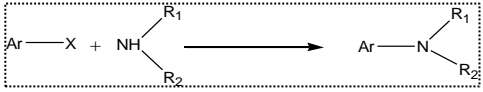
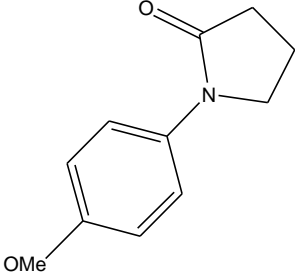
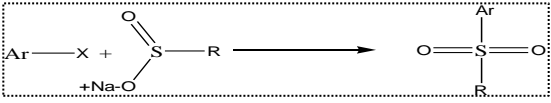
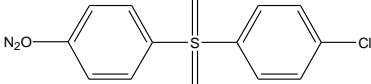
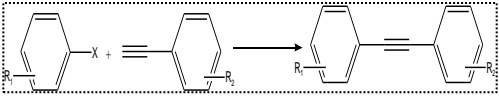
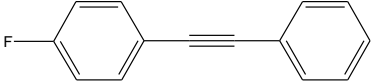
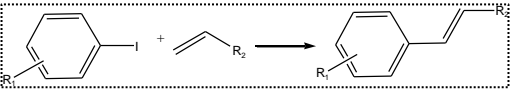
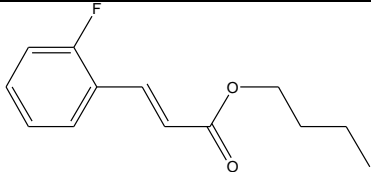
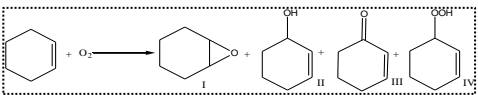
La présence de groupes NH_2 libres dans le chitosane et son insolubilité dans la plupart des solvants organiques et de l'eau pure expliquent son utilisation dans l'industrie chimique, y compris la catalyse hétérogène. Puisque le chitosane contient à la fois des groupes hydroxyle et amino, il peut être modifié chimiquement sous de nombreuses formes et peut participer à différents types de réactions chimiques en tant que support approprié pour différents catalyseurs ^[65].

La plupart des recherches axées sur l'utilisation du chitosane supporté dans les réactions d'oxydation et d'hydrogénation réductrice; cependant, quelques articles ont été consacrés à la synthèse chimique fine et à d'autres réactions plus spécifiques (polymérisation par ouverture de cycle, carbonylation, etc.).

Le Tableau 6 ci-dessous représente quelques réactions organiques citées dans la littérature :

Tableau 6 : Application des catalyseurs à base de chitosane dans différents réaction organique

Catalyseur	Réaction	Produits
Pd/chitosane	<ul style="list-style-type: none"> • Couplage de Suzuki^[69] 	 <p>Rdt=96%</p>
Pd/chitosane modifié	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Réaction d Hydrogénation^[70] 	 <p>Rdt =99%</p>
	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Réaction d' Acétalisation^[70] 	 <p>Sélectivité =99%</p>
Au/chitosane-modifié	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Synthèse de benzimidazolone^[71] 	 <p>Rdt=90%</p>
Cu /chitosane	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Synthèse des quinoléines^[72] 	 <p>Rdt=90%</p>
Cu-MOF/Chitosane	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Condensation de Knoevenagel^[73] 	 <p>Rdt =100%</p>

Complexe de Cu /Chitosane	<p>❖ Le couplage d'Ullmann^[74]</p> 	 <p>Rdt =89%</p>
Cu/Chitosane	<p>❖ synthèse des zolimidines^[75]</p> 	 <p>Rdt=77%</p>
Pd/montmorillonite/Chitosane	<p>❖ Le couplage de sonogachira^[76]</p> 	 <p>Rdt=92%</p>
Co/Chitosane	<p>❖ Couplage de Heck^[77]</p> 	 <p>Rdt =80%</p>
Complex De Mn(III) /Chitosane	<p>❖ Oxydation de cyclohexene^[78]</p> 	<p>Conversion : 76 %</p>

IV.2. 3. Synthèse des propargylamines par des catalyseurs à base de chitosane supporté

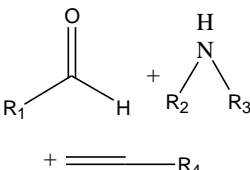
Des catalyseurs métalliques ou oxydes de métaux supportés sur le chitosane ont été utilisés pour la synthèse des propargylamines par couplage C-C. L'essentiel de ces catalyseurs sont regroupés dans le Tableau 7. Néanmoins, nous constatons que ces catalyseurs ont été utilisés pour les couplages A3 exclusivement et pas avec les couplages AHA.

Dans la littérature, il existe de nombreuses revues qui présentent les applications des catalyseurs à base de chitosane, Macquarrie et coll ont résumé les résultats obtenus avec des catalyseurs

hétérogènes à base de chitosane^[79] Dans un article récent , l'utilisation de chitosane comme organocatalyseur durable a été discutée par Mahé et coll^[80].

Dans le Tableau 7 nous avons présenté quelques catalyseurs à base de chitosane supporté qu'ils sont utilisés dans la synthèse des propargylamines.

Tableau 7 : Application des catalyseurs à base de chitosane supporté dans la synthèse des propargylamines

Type de couplage	Catalyseur	Condition	Rendement	Réf
Couplage A3 	Fe ₃ O ₄ /CSC/AG/Cu *	0.01g de catalyseur, Toluène ,100°C ,1h	70%-95%	^[81]
	CuI/chitosane	10mg de cata, 140°C, Sans solvant, 2h	58%-94%	^[27]
	Zn / chitosane	8mol% de cata ,114°C, Toluène, 14h	60%-92%	^[82]
	Fe ₃ O ₄ /Cs-St _{ox} /CyS/Ag **	0.01g de cata, Reflux, Ethanol	40%-90%	^[83]
	Cu ²⁺ chitosane magnétique / HDL	100°C, Toluène, 12h	19%-97%	^[84]
	Cu ₂ O/Cs	100°C,H ₂ O ,0.5h,irradiation ultrasons	88%-98%	^[85]
	Cu /polysterene fonctionnalisé	80°C ,microonde ,20mn	92%-98%	^[86]
	Cu/chitosane – Fe ₃ O ₄	Toluene ,110°C ,1h,microonde	65%-97%	^[87]
Ag-NPS/Cs-biguanidine***	0.01g de cata ,80°C ,10h	0%-96%	^[88]	

* CSC : le chitosane fonctionnalisé avec le chlorure cyanaurique

Ag : N-amidinoglycine

** Cs : chitosane , St ox : L'amidon oxydé ,Cys : Cystéine

*** biguanidine :cyanoguanidin

Références

- [1] A. Strecker, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1850**, 75, 27-45.
- [2] I. Bolea, A. Gella and M. Unzeta, *Journal of neural transmission* **2013**, 120, 893-902.
- [3] F. Zhao, S. H. Kim and D. Castagnolo, *Methodologies in Amine Synthesis: Challenges and Applications* **2021**, 103-154.
- [4] J. Wang, Q. Shen, J. Zhang and G. Song, *Tetrahedron Letters* **2015**, 56, 903-906.
- [5] Z. Li and C.-J. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 11810-11811.
- [6] T. Murai, Y. Mutoh, Y. Ohta and M. Murakami, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 5968-5969.
- [7] C. Wei and C.-J. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 5638-5639.
- [8] P. Guermont and J. Bull, *Soc. Chim. Fr* **1953**, 386-390.
- [9] C. Li and C. Wei, *Chem Communication* **2002**, 268-269.
- [10] T. K. Saha and R. Das, *ChemistrySelect* **2018**, 3, 147-169.
- [11] M. Mirabedinie, E. Motamedi and M. Kassaei, *Chinese Chemical Letters* **2015**, 26, 1085-1090.
- [12] L. Peng, R. Sridhar, H. Hui-Cai, A. H. D., C. Bang-Lin and Z. John, *Chinese Chemical Letters* **2015**, 26, 6-10.
- [13] F. Afsaneh and B. Ayoob, *Catalysis Communications* **2016**, 73, 88-92.
- [14] S. Cheng, N. Shang, C. Feng, S. Gao, C. Wang and Z. Wang, *Catalysis Communications* **2017**, 89, 91-95.
- [15] M. Loni, H. Yazdani and A. Bazgir, *Catalysis Letters* **2018**, 148, 3467-3476.
- [16] S. Yan, S. Pan, T. Osako and Y. Uozumi, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, 7, 9097-9102.
- [17] I. M. de Oliveira, D. C. Pimenta, J. Zukerman-Schpector, H. A. Stefani and F. Manarin, *New Journal of Chemistry* **2018**, 42, 10118-10123.
- [18] P. Li, S. Regati, H.-C. Huang, H. D. Arman, B.-L. Chen and J. C.-G. Zhao, *Chinese Chemical Letters* **2015**, 26, 6-10.
- [19] L. Liu, X. Tai, X. Zhou, C. Xin and Y. Yan, *Scientific reports* **2017**, 7, 1-9.
- [20] A. V. Nakhate and G. D. Yadav, *Molecular Catalysis* **2018**, 451, 209-219.
- [21] A. P. Shah, A. S. Sharma, S. Jain and N. G. Shimpi, *New Journal of Chemistry* **2018**, 42, 8724-8737.
- [22] Y. M. Mohamed, H. A. El Nazer and E. J. Solum, *Chemical Papers* **2019**, 73, 435-445.
- [23] U. Gulati, U. C. Rajesh and D. S. Rawat, *Tetrahedron Letters* **2016**, 57, 4468-4472.
- [24] A. Zhu, C. Du, Y. Zhang and L. Li, *Journal of Molecular Liquids* **2019**, 279, 289-293.
- [25] M. M. Khakzad Siuki, M. Bakavoli and H. Eshghi, *Applied Organometallic Chemistry* **2018**, 32, e4290.
- [26] D. B. Bankar, R. R. Hawaldar, S. S. Arbuj, M. H. Moulavi, S. T. Shinde, S. P. Takle, M. D. Shinde, D. P. Amalnerkar and K. G. Kanade, *RSC advances* **2019**, 9, 32735-32743.
- [27] P. Kaur, B. Kumar, V. Kumar and R. Kumar, *Tetrahedron Letters* **2018**, 59, 1986-1991.
- [28] M. Trivedi, G. Singh, A. Kumarb and N. P. Rath, *Inorganica Chimica Acta* **2015**, 438, 255-263.
- [29] H. Xu, J. Wang, P. Wang, X. Niu, Y. Luo, L. Zhub and X. Yao, *Royal Society of Chemistry* **2018**, 8, 32942-32947.
- [30] P. Kaur, B. Kumar, K. K. Gurjar, R. Kumar, V. Kumar and R. Kumar, *The Journal of Organic Chemistry* **2019**, 85, 2231-2241.
- [31] M. Koohgard and M. Hosseini-Sarvari, *Catalysis Science & Technology* **2020**.
- [32] S. B. Patel and D. V. Vasava, *ChemistrySelect* **2018**, 3, 471-480.
- [33] K. N. Sharma, A. K. Sharma, H. Joshi and A. K. Singh, *ChemistrySelect* **2016**, 1, 3573-3579.
- [34] M. Daryanavard, A. Ataei, P. G. Sheykhbabadi, E. Rafiee and M. Joshaghani, *ChemistrySelect* **2020**, 5, 18-27.
- [35] P. V. Rathod, J. M. C. Puguan and H. Kim, *Applied Organometallic Chemistry* **2020**, e5986.
- [36] S. Ghosh and K. Biswas, *RSC advances* **2021**, 11, 2047-2065.

- [37] U. Chinna Rajesh, U. Gulati and D. S. Rawat, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4*, 3409-3419.
- [38] P. C. Perumgani, S. Keesara, S. Parvathaneni and M. R. Mandapati, *New Journal of Chemistry* **2016**, *40*, 5113-5120.
- [39] G. Bosica and R. Abdilla, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2017**, *426*, 542-549.
- [40] N. V. Tzouras, S. P. Neofotistos and G. C. Vougioukalakis, *ACS omega* **2019**, *4*, 10279-10292.
- [41] S. B. Patel and D. V. Vasava, *Nano-Structures & Nano-Objects* **2020**, *21*, 100416.
- [42] P. Ramesh, M. S. Reddy, V. R. Madduluri, L. R. Chowan and N. S. Kumar, *Chemistry Select* **2019**, *4*, 9045-9049.
- [43] D. Aguilar, M. Contel and E. P. Urriolabeitia, **2010**.
- [44] A. Berrichi, R. Bachir, M. Benabdallah and N. Choukchou-Braham, *Tetrahedron Letters* **2015**, *56*, 1302-1306.
- [45] A. Berrichi, R. Bachir, S. Bedrane, N. Choukchou-Braham and K. Belkacemi, *Research on Chemical Intermediates* **2019**, *45*, 3481-3495.
- [46] J. Cao and H. Tian, *Chemistry—An Asian Journal* **2018**, *13*, 1561-1569.
- [47] J. E. Hein, J. C. Tripp, L. B. Krasnova, K. B. Sharpless and V. V. Fokin, *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 8162-8165.
- [48] T. Punniyamurthy and L. Rout, *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 134-154.
- [49] M. Darroudi, H. Rouh, M. Hasanzadeh and N. Shadjou, *Heliyon* **2021**, *7*, e06766.
- [50] J. R. Cammarata, R. Rivera, F. Fuentes, Y. Otero, E. Ocando-Mavárez, A. Arce and J. M. Garcia, *Tetrahedron Letters* **2017**, *58*, 4078-4081.
- [51] F. Wang, H. Feng, H. Li, T. Miao, T. Cao and M. Zhang, *Chinese Chemical Letters* **2020**, *31*, 1558-1563.
- [52] A. Sagadevan, V. K. K. Pampana and K. C. Hwang, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 3838-3842.
- [53] M. Milen, G. Györke, A. Dancsó and B. Volk, *Tetrahedron Letters* **2020**, *61*, 151544.
- [54] Y. Rangraz, F. Nemati and A. Elhampour, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2019**, *58*, 17308-17318.
- [55] X. Liu, X. Tan, Y. Zhou, Y. Li and Z. Zhang, *Research on Chemical Intermediates* **2019**, *45*, 3359-3378.
- [56] I. M. de Oliveira, D. C. Pimenta, J. Zukerman-Schpector, H. A. Stefani and F. Manarin, *New Journal of Chemistry* **2018**, *42*, 10118-10123.
- [57] F. Rafiee and P. Khavari, *Polyhedron* **2020**, *177*, 114309.
- [58] S. Sadjadi, T. Hosseinnejad, M. Malmir and M. M. Heravi, *New Journal of Chemistry* **2017**, *41*, 13935-13951.
- [59] N. E. Suyatma in *Développement de films biodégradables à base de chitosane: Etudes du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation*, Vol. Reims, **2006**.
- [60] H. K. No, S. P. Meyers and K. S. Lee, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1989**, *37*, 575-579.
- [61] V. K. Thakur and M. K. Thakur, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, *2*, 2637-2652.
- [62] E. Guibal, *Progress in polymer science* **2005**, *30*, 71-109.
- [63] Q. Li, E. Dunn, E. Grandmaison and M. F. Goosen in *Applications and properties of chitosan*, Vol. CRC Press, **2020**, pp. 3-29.
- [64] K. R. Reddy, K. Rajgopal, C. U. Maheswari and M. L. Kantam, *New Journal of Chemistry* **2006**, *30*, 1549-1552.
- [65] M. G. Dekamin, M. Azimoshan and L. Ramezani, *Green Chemistry* **2013**, *15*, 811-820.
- [66] Z. N. Siddiqui and K. Khan, *New Journal of Chemistry* **2013**, *37*, 1595-1602.
- [67] S. R. S. Reddy, B. R. P. Reddy and P. V. G. Reddy, *Tetrahedron Letters* **2015**, *56*, 4984-4989.
- [68] M. Lee, B.-Y. Chen and W. Den, *Applied Sciences* **2015**, *5*, 1272-1283.
- [69] P. Cotugno, M. Casiello, A. Nacci, P. Mastroilli, M. M. Dell'Anna and A. Monopoli, *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, *752*, 1-5.

- [70] J. Zhou, Z. Dong, H. Yang, Z. Shi, X. Zhou and R. Li, *Applied surface science* **2013**, 279, 360-366.
- [71] M. Zahedifar, A. Es-haghi, R. Zhiani and S. M. Sadeghzadeh, *RSC advances* **2019**, 9, 6494-6501.
- [72] K. S. Alghamdi, N. S. Ahmed, D. Bakhotmah and M. Mokhtar, *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2020**, 20, 890-899.
- [73] M. Yousefian and Z. Rafiee, *Carbohydrate polymers* **2020**, 228, 115393.
- [74] X. Liu, S. Chang, X. Chen, X. Ge and C. Qian, *New Journal of Chemistry* **2018**, 42, 16013-16020.
- [75] C. Shen, J. Xu, W. Yu and P. Zhang, *Green Chemistry* **2014**, 16, 3007-3012.
- [76] M. Zeng, X. Yuan, S. Zuo and C. Qi, *RSC Advances* **2015**, 5, 37995-38000.
- [77] Y. Bao, L. Shao, G. Xing and C. Qi, *International journal of biological macromolecules* **2019**, 130, 203-212.
- [78] J. Tong, Y. Zhang, Z. Li and C. Xia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 249, 47-52.
- [79] A. E. Kadib, M. Bousmina and D. Brunel, *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2014**, 14, 308-331.
- [80] O. Mahe, J. F. Brière and I. Dez, *European Journal of Organic Chemistry* **2015**, 2015, 2559-2578.
- [81] F. Rafiee and F. R. Karder, *Reactive and Functional Polymers* **2020**, 146, 104434.
- [82] Y. Qiu, Y. Qin, Z. Ma and W. Xia, *Chemistry Letters* **2014**, 43, 1284-1286.
- [83] F. Rafiee and F. R. Karder, *International journal of biological macromolecules* **2020**, 146, 1124-1132.
- [84] M. Nikkhoo, M. Amini, S. M. F. Farnia, G. R. Mahdavinia, S. Gautam and K. H. Chae, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2018**, 28, 2028-2035.
- [85] A. Shaabani, M. Shadi, R. Mohammadian, S. Javanbakht, M. T. Nazeri and F. Bahri, *Applied Organometallic Chemistry* **2019**, 33, e5074.
- [86] S. B. Patel and D. V. Vasava, *Nano-Structures & Nano-Objects* **2020**, 21, 100416.
- [87] K. Hasan, R. G. Joseph, S. P. Patole and R. A. Al-Qawasmeh, *Catalysis Communications* **2023**, 174, 106588.
- [88] D. Ma, T. Han, M. Karimian, N. Abbasi, H. Ghaneialvar and A. Zangeneh, *International journal of biological macromolecules* **2020**, 165, 767-775.

Chapitre II :

Partie Expérimentale

Ce chapitre est dédié à la présentation de différentes méthodes de préparation et de caractérisation des catalyseurs ainsi que les modes de synthèse des propargylamines et de leur mise en évidence.

Il est reparti en quatre parties :

I - Présentation des produits chimiques.

II - préparation des catalyseurs.

III - Caractérisation des catalyseurs.

IV – Synthèse des propargylamines.

I. Présentation des produits chimiques

Les Tableaux 8 et 9 regroupent les différents produits chimiques utilisés lors des préparations des catalyseurs et les différentes synthèses des propargylamines respectivement :

Tableau 8: Produits chimiques utilisés pour la préparation des catalyseurs

Produits	Formule	Pureté %	Fournisseur	Masse molaire
Chitosan	/	/	Aldriche	/
Nitrate de cuivre	$\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99	Aldriche	241,6g/mol
Urée	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	99	BIOCHEM	

Tableau 9 : Produits chimiques utilisés pour la synthèse des propargylamines

Produits	Formule	Pureté (%)	Fournisseur	Masse molaire
Phenylacetylene	C_8H_6	98	Aldrich	102,13 g/mol
Diethylamine	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	99	FLUKA	73,14 g/mol
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	99	Sigma-Aldrich	84,93 g/mol
Acétonitrile	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	99	Sigma-Aldrich	41,05 g/mol
DABCO	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$	99	Sigma-Aldrich	112,17 g/mol
Pipéridine	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	99	Aldrich	85,14 g/mol
Pyrrolidine	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$	99,5	Aldrich	71,12g/mol
Morpholine	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	99	Aldrich	87,12g/mol
Hexane	C_6H_{14}	95	Sigma-Aldrich	86,17g/mol,
Acétate d'éthyle	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	99,5	Sigma-Aldrich	88,11 g/mol,
DMF	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	99	Aldrich	73,09g/mol

THF	C ₄ H ₈ O	99	PROLABO	72,11g/mol
Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	99	PROLABO	88,11 g/mol
Toluene	C ₇ H ₆	99,5	Aldrich	92,14 g/mol
chloroform	CHCl ₃	99	Sigma-Aldrich	119,38g/mol
Ethanol				
Acetate d'ammonium	C ₂ H ₇ NO ₂	98	Sigma-Aldrich	77,08g/mol
Carbonatede potassium	CK ₂ O ₃	99	Fluka	138,21g/mol
4- fluorobenzaldehyde	C ₇ H ₅ F	98	Sigma-Aldrich	124,11g/mol
3- chlorobenzaldehyde	C ₇ H ₅ Cl	97	Sigma-Aldrich	140,57g/mol
Butylamine	C ₄ H ₁₁ N	97	Sigma-Aldrich	73 ,14g/mol
Aniline	C ₅ H ₇ N	98	Sigma-Aldrich	93 ,13g/mol

II. préparation des catalyseurs

Différents catalyseurs Cu/chitosane ont été préparés par la méthode DPU afin d'atteindre des tailles nanométrique pour le cuivre.

❖ Description du procédé

Le dépôt-précipitation à l'urée (DPU) est une méthode de dépôt précipitation en utilisant l'urée comme agent de précipitation. Par rapport au NaOH et à l'ammoniac, qui peuvent augmenter le pH de la solution rapidement à partir de leur hydrolyse rapide et induire une précipitation incontrôlée des métaux dans la solution, l'avantage d'utiliser l'urée est qu'il s'agit d'une base retarde c'est-à-dire la dissolution et la décomposition pour basifier la solution peuvent se produire en deux étapes séparés qui sont contrôlées par la température de la solution. En d'autres termes, l'urée peut se dissoudre en solution à température ambiante puis se décomposer en CO₂, NH₄⁺ et OH⁻ lorsque la température de la solution est supérieure à 60°C [1]



❖ Protocole de la préparation

La préparation des catalyseurs à base de cuivre par la méthode de dépôt-précipitation à l'urée (DPU) est effectuée dans un réacteur à double paroi.

Afin de préparer 2g de catalyseur à 2% en poids de cuivre ; on suit le protocole décrit ci-dessous :

- 200ml d'eau bi distillée, 0,15g de nitrate de cuivre, et 3,78 g de l'urée sont mis dans le réacteur à double paroi.
- Le chauffage est augmenté à 80°C sous agitation.
- La température est stabilisée à 80°C pendant 3h ensuite 1,96g de chitosane est ajoutée dans le mélange.
- Au bout de 16 h, le solide est récupéré par centrifugation, lavé avec de l'eau bi distillée (cinq fois) puis séché pendant une nuit dans une étuve à 80°C.

Ce mode d'opérateur a été utilisé pour préparer 3%,4%,6%Cu/chitosane.

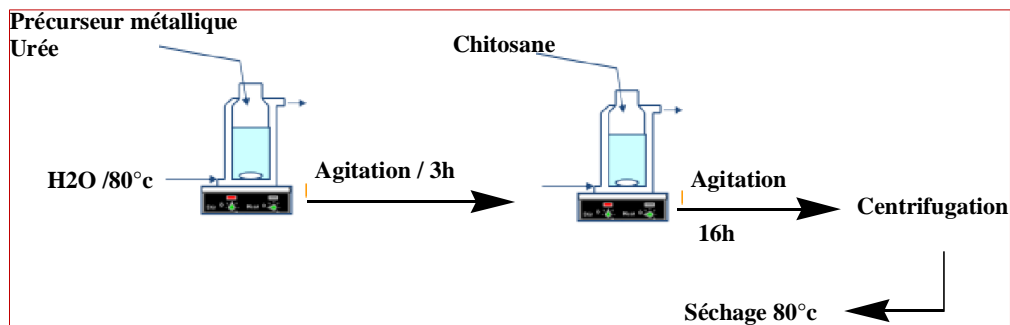


Figure 6 : Schéma de préparation des catalyseurs par DPU

Pour calculer la teneur de métal déposée sur le support on utilise la relation suivante^[2] :

$$Wt (\%)Cu = \left[\frac{mCu}{(mCu + msupport)} \right] * 100$$

Où m : la masse de métal en grammes

Tableau 10 : Quantité de précurseur utilisé pour la préparation des catalyseurs

Teneur en métal (%)	Masse de précurseur (Cu(NO ₃) ₂ .6H ₂ O)
2	0.15 g
3	0.22 g
4	0.30 g
6	0.45 g

III. Synthèse des propargylamines par le couplage AHA

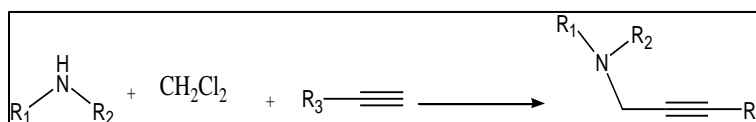


Schéma 20: Couplage AHA

❖ Mode opératoire général

Dans un ballon mono-col muni d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté, on introduit en « one-pot » 2mmol d'un alcyne, 2,2mmol d'une amine, 23,5mmol de dichlorométhane et une masse de catalyseur préparé dans 3 ml de solvant sous reflux. A la fin de la réaction le ballon est refroidi puis on y ajoute un mélange eau/dichlorométhane, ensuite on filtre le mélange sur du papier filtre, Le filtrat obtenu est décanté dans une ampoule à décanté. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ puis le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est purifié sur une colonne chromatographique de silicagel (éluant : 50% Hexane / 50% Acétate d'éthyle).

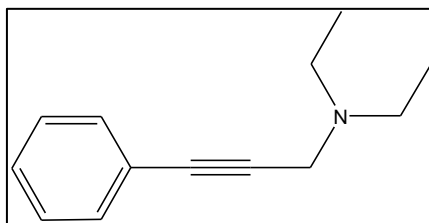
❖ Recyclage de catalyseur

Après achèvement du premier cycle comme décrit ci-dessus, le cuivre supporté sur le chitosane a été séparé du mélange réactionnel par une simple filtration. Puis il a été lavé avec le dichlorométhane et l'acétone. Le catalyseur recyclé a été utilisé de nouveau dans la réaction du couplage de synthèse des propargylamines dans les mêmes conditions réactionnelles

❖ Résultats spectroscopiques

La structure de ces composés a été confirmée par une étude spectroscopique détaillée.

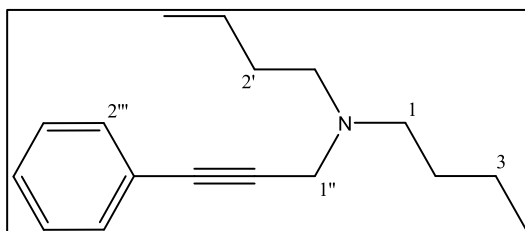
- N,N - Diethyl-(3-phenyl-prop-2-ynyl)-amine



Liquide jaune, Rf= 0,5 (50:50 Ethyle Acétate/Hexane), RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 1,10-1,136 (t, 6H, 2CH_3), 2,60-2,66 (q, 4H, 2CH_2), 3,64 (s, 2H, CH_2), 7,27-7,30 (m, 3Har), 7,41-7,43 (m, 2Har);

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

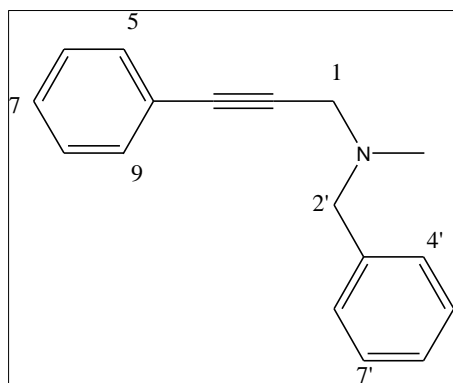
- Dibutyl-(3-cyclohexyl-prop-2-ynyl)-amine :



Liquide jaune, Rf= 0,5 (50:50 Ethyle Acétate/Hexane), ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.41 (dd, $J = 5.8, 2.1 \text{ Hz}$, 2H, H-2'''), 7.32 – 7.26 (m, 3H, H-3''', H-4''', H-5'''), 3.61, 2.61 (s, m, 2H, H-1''), 2.56 – 2.52 (m, 4H, H-1, H-1'), 1.49 (m, $J = 15.0, 7.4 \text{ Hz}$, 4H, H-2, H-2'), 1.36 (m, $J = 14.7, 7.3 \text{ Hz}$, 4H, H-3 et H-3'), 0.94 (m, $J = 7.5, 7.1 \text{ Hz}$, 6H, H-4, H-4').

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 206.56 (C-1'''), 131.48 (C-6'''), 128.07 (C-2'''), 127.71 (C-3'''), 123.31 (C-5'''), 84.82 (C-4'''), 84.56 (C-1''), 77.52 (C-3''), 77.39 (C-2''), 77.20 (C-1), 76.88 (C-1'), 53.45 (C-2), 42.45 (C-2'), 29.51 (C-3), 20.50 (C-3'), 13.82 (C-4), 13.66 (C-4')

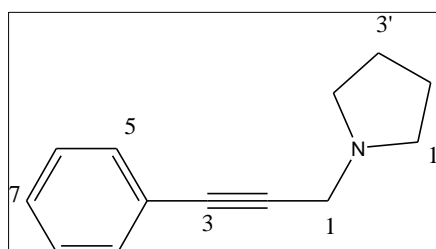
- Benzyl-methyl-(3-phenyl-prop-2-ynyl)-amine :



Liquide jaune, Rf= 0,7 (70:30 /Hexane)/ Ethyle Acétate) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.48 – 7.45 (m, 2H, H-5 , H-9), 7.40 (m, 2H, H-5', H-7'), 7.36 – 7.28 (m, 6H, H-6, H-7, H-8, H-4', H-6', H-8'), 5.29 (s, 2H, H-2'), 3.75 – 3.65 (m, $J = 4.1 \text{ Hz}$, 3H, N- CH_3), 3.56 (s, 2H, H-1).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 133.28 (C-3'), 131.77 (C-5), 131.09 (C-9), 129.54 (C-5'), 129.41 (C-7'), 128.89 (C-7), 128.42 (C-6), 128.31 (C-8), 128.17 (C-4'), 127.47 (C-8'), 123.12 (C-6'), 120.62 (C-4), 60.09 (C-3), 58.46 (C-2'), 53.39 (C-2), 45.63 (CH_3), 41.80 (C-1).

- 1-(3-phenylprop-2-ynyl)-pyrrolidine



Liquide jaune , Rf= 0,5 (20:50 /Hexane)/ Ethanol) , ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.46 – 7.41 (m, 2H, H-5, H-9), 7.31 – 7.25 (m, 3H, H-6, H-7, H-8), 3.61 (s, 2H, H-1), 1.48 (m, $J = 7.8, 3.9 \text{ Hz}$, 4H, H-1', H-4'), 1.34 (m, $J = 14.5, 7.4 \text{ Hz}$, 4H, H-2', H-3').

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 131.99 (C-5), 129.72 (C-9), 128.57 (C-6), 127.03 (C-8), 120.64 (C-7), 90.12 (C-4), 52.24 (C-3), 58.08 (C-2), 45.76 (C-1'), 45.09 (C-4'), 43.67 (C-1), 24.34 (C-2'), 24.17 (C-3').

IV. Synthèse des propargylamines par le couplage A3

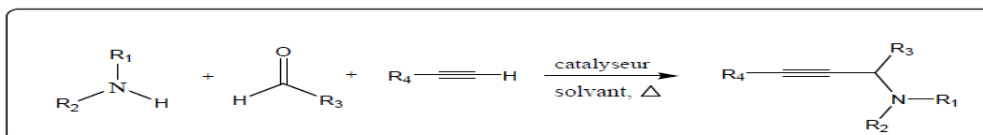


Schéma 21: Couplage A3 d'un aldéhyde, d'une amine et d'un alcyne.

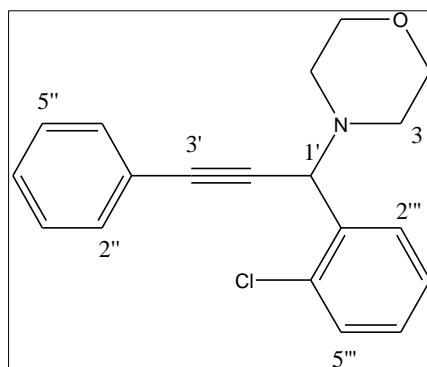
❖ Mode opératoire général

Dans un ballon mono-col muni d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté, on introduit en « one-pot » 1mmol d'un alcyne, 1mmol d'une amine, 1mmol d'aldéhyde et une masse de catalyseur préparé dans 3 ml de solvant sous reflux. A la fin de la réaction, le ballon est refroidi puis on y ajoute un mélange eau/dichlorométhane, ensuite on filtre le mélange sur un papier filtre. Le filtrat obtenu est décanté dans une ampoule à décanté. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 puis le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est purifié sur une colonne chromatographique de silica gel.

❖ Résultats spectroscopiques

La structure de ces composés a été confirmée par une étude spectroscopique détaillée.

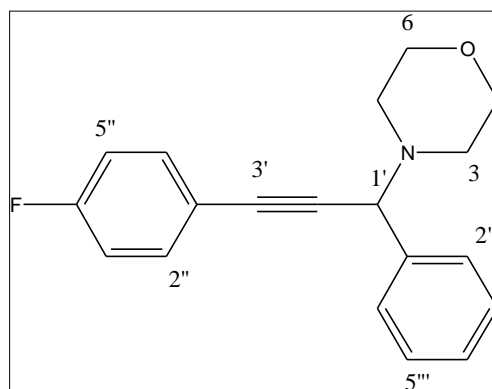
- 4-[1-(2-chloro-phenyl)-3-phenyl-prop-2-ynyl]-morpholine



Liquide jaune, $R_f = 0,7$ (70:30 /Hexane)/ Ethyle Acétate) ^1H NMR (62 MHz, CDCl_3) δ 7.75 – 7.68 (m, 1H, H-2'''), 7.66 – 7.58 (m, 1H, H-2''), 7.56 – 7.46 (m, 2H, H-5''' , H-3''), 7.45 – 7.38 (m, 2H, H-4'', H-5''), 7.37 – 7.33 (m, 2H, H-4''', H-3'''), 7.30 – 7.27 (m, 1H, H-6''), 4.80 (s, 1H, H-1'), 3.77 (m, $J = 9.2$ Hz, 4H, H-6, H-5), 2.66 (m, $J = 9.2$ Hz, 4H, H-3, H-2).

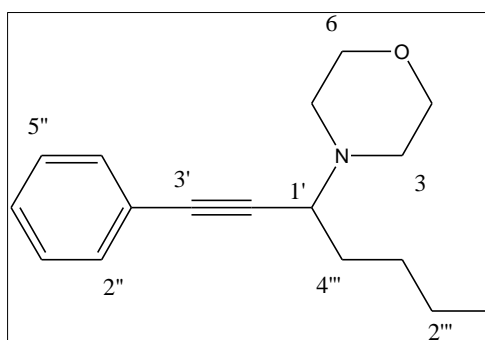
^{13}C NMR (16 MHz, CDCl_3) δ 140.14 (C-1'''), 134.21 (C-6'''), 131.84 (C-5'''), 129.97 (C-2'''), 129.50 (C-2''), 128.57 (C-3'''), 128.38 (C-5''), 127.96 (C-4'''), 127.33 (C-4''), 126.70 (C-6''), 125.20 (C-3'''), 122.68 (C-1''), 89.06 (C-2'), 84.17 (C-3'), 67.05 (C-6), 66.75 (C-5), 61.49 (C-1'), 50.36 (C-3), 49.82 (C-2).

- 4-[3-(4-Fluoro-phenyl)-1-phenyl-prop-2-ynyl]-morpholine



Liquide jaune, $R_f = 0,7$ (70:30 /Hexane)/ Ethyle Acétate ^1H NMR (62 MHz, CDCl_3) δ 7.67 (dd, $J = 5.5 \text{ Hz}$, 2H, H-2''',6'''), 7.52 (dd, $J = 2.8 \text{ Hz}$, 2H, H-2'',6''), 7.46–7.38 (m, 2H, H-3''',5'''), 7.37–7.30 (m, $J = 3.1 \text{ Hz}$, 1H, H-4'''), 7.08 (m, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, H-3'',5''), 4.80 (s, 1H, H-1'), 3.96–3.58 (m, 4H, H-2,6), 2.86–2.45 (m, 4H, H-3,5).

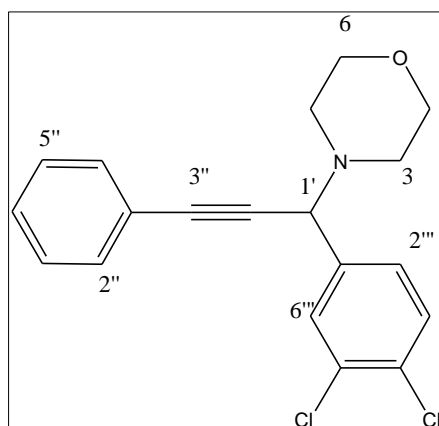
- 4-(1-Phenylethynyl-pentyl)-morpholine



Liquide jaune, ^1H NMR (62 MHz, CDCl_3) δ 7.61–7.25 (m, 5H, H-2'',3'',4'',5'',6''), 4.05–3.75 (m, $J = 4.7 \text{ Hz}$, 4H, H-2,6), 3.66–3.47 (m, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 1H, H-1'), 3.38–2.58 (m, 4H, H-3,5), 2.43–0.35 (m, 9H, H-1''',2''',3''',4''').

^{13}C NMR (16 MHz, CDCl_3) δ 131.73 (C-2''), 131.73 (C-6''), 129.78 (C-4''), 128.24 (C-5''), 127.97 (C-3''), 123.25 (C-1''), 87.09 (C-2'), 86.23 (C-3'), 79.18 (C-6), 77.12 (C-2), 75.06 (C-5), 67.10 (C-3), 57.83 (C-1'), 49.72 (C-4'''), 35.03 (C-3'''), 19.87 (C-2'''), 13.87 (C-1''').

- 4-[1-(3,4-Dichloro-phenyl)-3-phenyl-prop-2-ynyl]-morpholine



Liquide jaune, $R_f = 0,7$ (70:30 /Hexane)/ Ethyle Acétate) ^1H NMR (62 MHz, CDCl_3) δ 7.83–7.64 (m, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 1H, H-3'''), 7.61–7.51 (m, 1H, H-6'''), 7.47–7.32 (m, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 5H, H-3''', 6'', 2'', 5'', 3''), 7.27–7.14 (m, $J = 2.1 \text{ Hz}$, 1H, H-4''), 5.09 (s, 1H, H-1'), 3.81–3.66 (m, $J = 9.1 \text{ Hz}$, 4H, H-2,6), 2.75–2.60 (m, $J = 9.1 \text{ Hz}$, 1H, H-3,5).

V. Plan d'expérience

Afin d'optimiser les paramètres influençant cette réaction un plan d'expérience à trois facteurs a été établi. Les paramètres pris en considération sont :

- ☒ Masse de catalyseur
- ☒ Température
- ☒ Temps de réaction

C'est un plan factoriel à 8 expériences ($2^3 = 8$). Le Tableau 11 résume les facteurs et leurs domaines d'étude.

Tableau 11: Facteurs et domaine d'étude

Variable	Facteur	Niveau	
		-1	+ 1
X1	Masse de catalyseur	0.01	0.08
X2	Température	40	60
X3	Temps de réaction	3h	24h

VI. Etude mécanistique de couplage AHA

Pour vérifier le mécanisme de la réaction de la synthèse des propargylamines par le couplage AHA nous avons réalisées plusieurs réactions en présence de catalyseur (6%Cu/chitosane), Température (60°C), avec un temps de réaction de 24h.

Les réactions effectuées sont :

- La réaction de phénylacétylene avec catalyseur
- La réaction de CH_2Cl_2 avec catalyseur
- La réaction de diéthylamine avec le catalyseur
- Réaction de CH_2Cl_2 , le diéthylamine avec Cu/Chitosane
- Réaction de catalyseur, phénylacétylene et DCM

VII. Caractérisation des catalyseurs

Les techniques de caractérisation utilisées pour étudier les matériaux élaborés sont décrites ci-dessous.

- ❖ Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)
- ❖ Analyse thermique gravimétrique (ATG)
- ❖ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)
- ❖ Spectroscopie Raman (Raman)
- ❖ La diffraction des rayons X (DRX)
- ❖ Spectroscopie UV-Visible
- ❖ Microscopie électronique à balayage (MEB)
- ❖ Microscopie électronique à transmission (MET)
- ❖ X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

VII.1. Caractérisation par Spectroscopie d'Absorption Atomique ^[3]

La spectroscopie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative adaptée à la détection des traces des composants. Elle présente de nombreux avantages : sensibilité élevée, une spécificité élevée, influence négligeable de la composition de l'échantillon, une rapidité d'analyse, une faible quantité de substance requise (1 ml de la solution peut suffire) et une préparation aisée des étalons.

La spectroscopie d'absorption atomique repose sur l'analyse de l'intensité lumineuse à longueur d'onde spécifique d'un élément. Lorsque l'élément est chauffé, les atomes sont libérés, la flamme est traversée par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde est typique de l'élément à analyser ; certaines de ces atomes absorbent une partie de cette radiation. On mesure ainsi l'affaiblissement du rayonnement. Les longueurs d'ondes et l'intensité énergétique absorbée sont en fonction de la nature et de la concentration de l'élément, ce qui nous permet de le détecter (analyse qualitative) et/ou de le doser (analyse quantitative).

L'absorption est liée à la concentration de l'élément par la relation de Beer-Lambert :

$$\text{Log } I_0/I = K L C$$

Avec:

I_0 : Intensité de la radiation incidente.

I : Intensité de la radiation après la traversée de la source thermique.

L : longueur du chemin optique.

C : Concentration de l'élément.

❖ Manipulation et mesure

- choisir la lampe appropriée à l'élément à doser et faire chauffer
- sélectionner la longueur d'onde du monochromateur
- régler le zéro du détecteur en absence de radiation
- mesurer l'absorbance des standards préparés à partir d'un sel pur de l'élément à doser
- tracer la courbe d'étalonnage en portant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration
- passer les échantillons à doser et déduire leurs concentrations à partir de la courbe d'étalonnage.



Figure 7 : Appareille de spectroscopie d'absorption atomique

Les mesures ont été réalisées au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique –université de Tlemcen sur un spectroscope d'absorption atomique du type Perkin Elmer Analyst 300 utilisant une lampe du cuivre ($\lambda=324\text{nm}$).

Il est à noter que les échantillons solides ont été dissous dans une solution de HCl /Acide nitrique et la gamme de linéarité des solutions étalons varie entre de 1 à 4 ppm. Quatre solutions étalons ont été préparées : 1, 2, 3,4 mg.L⁻¹.

La Figure 8 représente l'étalonnage du Cuivre :

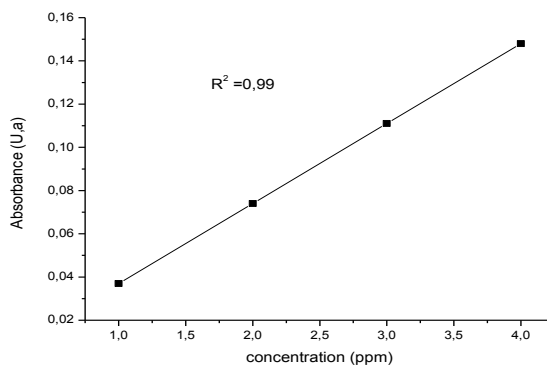


Figure 8 : La courbe d'étalonnage du cuivre

VII .2.Analyse thermique gravimétrique

La thermogravimétrie est une technique qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation de température contrôlée, tout en maintenant ce dernier sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut résulter d'une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...). Cependant de nombreuses transitions telles que la fusion, la cristallisation ou les transitions vitreuses ne s'accompagnent pas d'une variation de masse détectable par la thermogravimétrie. Ces transitions sont détectées par des techniques complémentaires, telle que l'analyse thermique différentielle (ATD).

L'analyse thermique différentielle mesure la différence de température entre un échantillon et une référence (un matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'il est soumis à une variation contrôlée de température dans une atmosphère également contrôlée. Grâce à la méthode ATD toutes les transformations peuvent être détectées, quel que soit le matériau examiné.

Conditions de mesures

Les mesures sont réalisées avec un appareil ATG modèle LINSEIS.STA.PT1600 au niveau de laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique de l'université de Tlemcen (Figure 9). Il se compose d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de

l'échantillon, d'un four pour gérer la température, d'une microbalance, d'un thermocouple pour mesurer la température. La vitesse de montée en température est généralement de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de la température ambiante jusqu'à 1000°C maximum.



Figure 9 : Appareil d'Analyse thermogravimétrique

VII .3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier^[4]

La spectroscopie infrarouge (IR) concerne l'étude de la région infrarouge du spectre électromagnétique, qui correspond à la lumière ayant une longueur d'onde plus grande et une fréquence plus basse que celle de la lumière visible. Elle consiste en l'analyse de l'interaction entre une molécule et la lumière infrarouge

Principe de fonctionnement

Un spectre IR se forme par le tracé de l'absorbance d'un photon en fonction de son nombre d'onde $1/\nu$. Le nombre d'onde, unité le plus fréquemment utilisé en IR, a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence et donc à l'énergie du rayonnement absorbé.

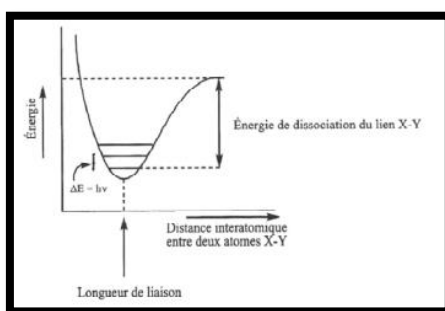


Figure 10: Diagramme d'énergie de vibration d'une molécule

Le principe de la spectroscopie IR consiste à sonder la matière au moyen d'un rayonnement IR (entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹) et à analyser en retour l'absorption du rayonnement émis par les molécules. Ces dernières, en réponse, se mettent à vibrer. Ce bal vibrationnel et rotationnel s'effectue dans la rigueur la plus parfaite, tabulée par la théorie des groupes. Ces absorptions sont quantifiées. La fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force de liaison. Cette fréquence est donnée par la loi de Hooke :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{V}{c} = \frac{E}{h * c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{F(M_x + M_y)}{M_x * M_y}}$$

Avec :

$\bar{\nu}$: nombre d'onde de vibration (cm⁻¹) E : énergie du photon (J)

M_x et M_y : masses (g) des atomes X et Y. f : constante de force de la liaison

λ : longueur d'onde du photon incident (cm)

c : vitesse de la lumière (3.10¹⁰ cm.s⁻¹)

h : constante de Planck (6,6260689.10⁻³⁴J.s),

En pratique, si on considère une radiation d'intensité I_0 pénétrant une cellule d'absorption de longueur l, contenant une substance absorbante de concentration C, la radiation ressort avec une intensité I liée, entre autre, à l'absorption du milieu.

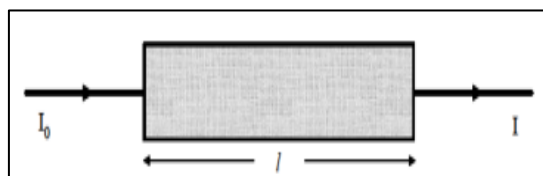


Figure 11 : Cellule d'absorption

On décompose la radiation sur une gamme de nombre d'onde appropriée, de ν_1 à ν_2 , et la mesure d' I_0/I donne un spectre d'absorption avec les nombres d'onde des transitions excitées. Il est ainsi possible de déterminer la nature des différentes entités absorbantes.

L'absorbance A , définie par $\log_{10} (I_0/I)$, est d'après la loi de Beer-Lambert, proportionnelle à C et l , ce qui donne :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon(\nu).C.l$$

On notera que seules les vibrations traduisant une variation du moment dipolaire électrique donnent lieu à une absorption IR.

Modes de vibrations :

Une molécule, selon ses degrés de liberté et de l'onde excitatrice peut absorber une certaine quantité d'énergie et la transformer en mouvement. Il existe donc, pour une molécule donnée, plusieurs modes de vibrations correspondant à des fréquences caractéristiques données.

Ces vibrations peuvent être classées suivant deux catégories :

- ❖ les vibrations d'élongation (Stretching) : ces vibrations correspondent à une variation de la distance interatomique dans l'axe de la liaison entre les atomes. Lorsqu'elles intéressent trois atomes, elles peuvent être de 2 natures différentes :
 - élongation symétrique (symmetrical stretching) ν_s
 - élongation asymétrique (asymmetrical stretching) ν_{as}
- ❖ Les vibrations de déformations (bending) : Ces vibrations sont caractérisées par une modification de l'angle entre les deux liaisons. Elles sont plus faibles que celles d'élongations, mais plus nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins.

On distingue 2 types de vibrations de déformations :

- Rotation (rocking) ρ
- Cisaillement (bending) δ

Conditions de mesures :

Les spectres FTIR des échantillons ont été mesurés en utilisant un spectrophotomètre FTIR Agilent Technologies Cary 600 (Figure 12) au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique de l'université de Tlemcen dans la gamme $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Pour la caractérisation des solides les analyses ont été réalisées en mode transmission et les échantillons ont été préalablement pastillés. Ainsi, 200mg de KBr et 1mg de solide sont mélangés puis pressés. La pastille obtenue est fixée sur le porte échantillon et placée dans l'appareil sous atmosphère ambiante. Tous les spectres sont présentés en absorption après avoir soustrait le signal de la référence (KBr).



Figure 12 : Spectrophotomètre infrarouge.

VII .4. Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge. L'analyse consiste à exciter le matériau par une puissante source lumineuse monochromatique de type LASER. La diffusion Raman de la lumière par les phonons est une diffusion inélastique, causée par les fluctuations de la polarisabilité électronique du cristal, dues aux vibrations du réseau. La lumière diffusée par le cristal contient des photons dit Rayleigh, majoritaires, dont l'énergie $h\nu$ ($\nu = 1/\lambda$) est égale à celle de l'excitation $h\nu_{\text{diff}} = h\nu_0$, mais également des photons Raman, beaucoup moins nombreux, dont l'énergie est modifiée par des transitions vibrationnelles : $h\nu_0 - h\nu_{\text{vib}}$ (photons Raman Stokes) et $h\nu_0 + h\nu_{\text{vib}}$ (photons Raman anti-Stokes) comme le montre la Figure 13. Etant de plus forte probabilité, donc plus intense, la composante Raman Stokes est utilisée par défaut. Par la nature du phénomène de diffusion de la lumière, la diffusion Raman est observable avec les longueurs d'onde d'excitation allant de l'UV au proche IR, en passant par le visible.

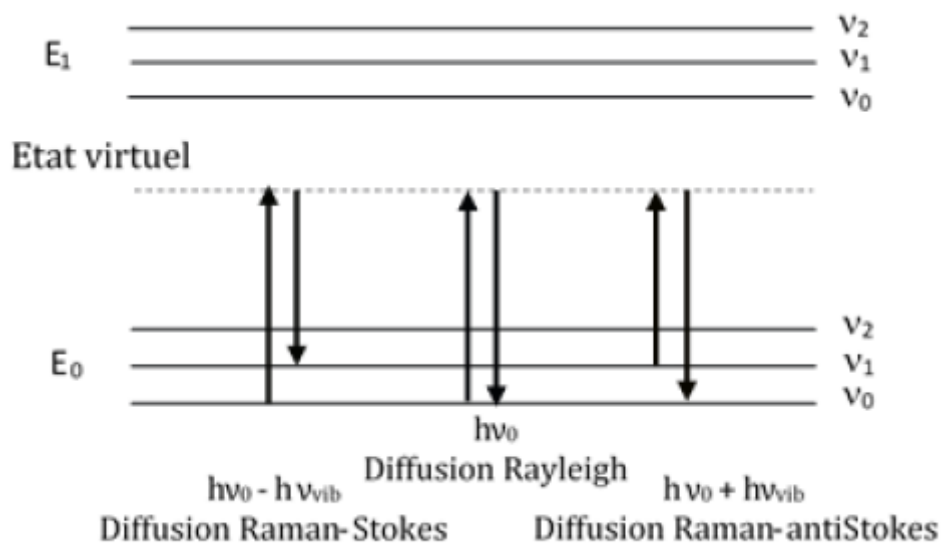


Figure 13 : Schéma décrivant les diffusions Raman-stokes, Reyleigh et Raman-antiStokes.

Condition de Mesure

L'appareil de spectroscopie Raman utilisé dans ces travaux est le microscope confocal RAMAN HoribaJobin Yvon Labram HR 800 au niveau de laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique de l'Université de Tlemcen . Il est constitué d'un spectromètre Raman et d'un microscope optique standard, ce qui permet une visualisation à grande échelle d'un échantillon et une analyse Raman avec une tache laser microscopique. Le laser utilisé émet à une longueur d'onde de 532 nm.

VII .5. La diffraction des rayons X (DRX)^[5]

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des matériaux notamment leur texture et leur degré de cristallinité. Ce phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les Rayons X, avec la matière cristallisée.

La diffraction des Rayons X d'échantillons sous forme de poudre est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. L'utilisation de terme poudre indique simplement que le faisceau de rayon X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites orientées de manière aléatoire, suffisamment nombreuses pour couvrir tous les orientations possibles.

Lorsqu'un faisceau parallèle de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ (comprise entre 0.1 \AA (rayons X durs) et 50 \AA (rayons X mous)) est rayonné sur un matériau cristallin avec un angle d'incidence θ , les plans atomiques réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (distances inter-réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin 2\theta$$

Avec λ : La longueur d'onde du faisceau de rayons X d_{hkl} : La distance inter-réticulaire
 θ_{hkl} : L'angle d'incidence des rayons X n : L'ordre de diffraction.

La figure 14 illustre le principe de la Loi de Bragg :

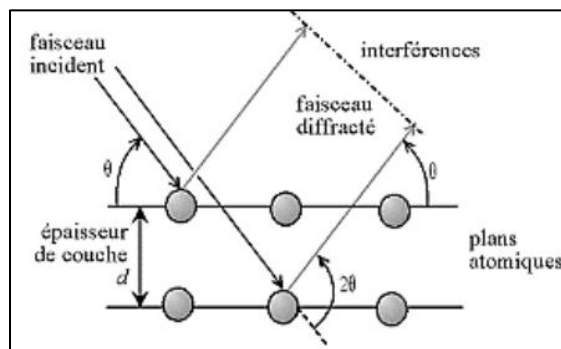


Figure 14: Principe de la loi de Bragg

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres fournit une liste des couples (θ, I) et, la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle θ en distance inter-réticulaire

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{\sin 2\theta}$$

La Figure 15 présente le schéma du principe le plus courant, qui est un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano. Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe

du diffractomètre C et tourne autour de cet axe avec une vitesse ω réglable. La fenêtre du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double, 2ω . Pour une angle d'incidence nulle, S, F et C sont alignés. On réalise ainsi un balayage $(\theta, 2\theta)$.

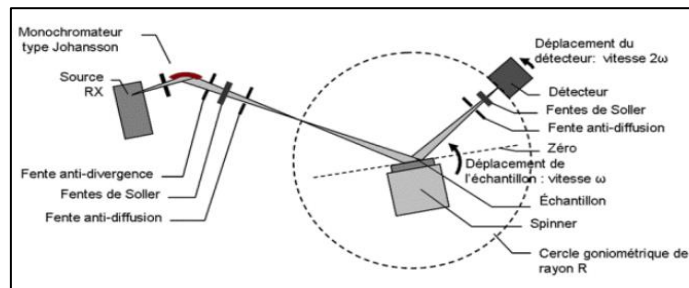


Figure 15 : Principe de diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano

Le diffractogramme de rayons X (diagramme de diffraction) est obtenu à partir des données collectées par un détecteur. Pour chaque échantillon cristallin, les interférences constructives sont observées sous forme de « pics de diffraction ». Une phase cristalline donnée génère des pics de diffraction toujours dans les mêmes directions, constituant une véritable signature qui permet son identification.

Les pics de diffraction peuvent ensuite être identifiés en comparant avec les fiches des composés référencés dans la base de données, sous forme de PDF - Powder Diffraction File (JCPDS).

Ces fiches listent, pour chaque phase, la distance inter-réticulaire (calculée à partir de la position 2θ par la loi de Bragg) et l'intensité relative de chaque pic par rapport au pic le plus intense.



Figure 16: Appareil de Diffraction des Rayons X

Conditions de mesures :

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Rigaku Mini Flex 600 au niveau de Laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique. Université de Tlemcen (Figure 16). Cet appareil a un rayonnement de longueur d'onde 1,54 nm et un ordre de réflexion égale à 1. L'acquisition des données du diffractogramme se fait entre $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$, avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 15 s/pas. Les poudres ont été dispersées sur des porte-échantillons en aluminium.

VII .6. Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (DRUV)

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans les gammes ultraviolet et visible du spectre électromagnétique couvrant une plage de longueurs d'ondes de 200 à 800 nm. Cette méthode permet d'identifier les transitions électroniques de molécules organiques et inorganiques.

Lorsque le rayonnement incident, avec une énergie $E = h\nu$, traverse l'échantillon, il est absorbé par le système lorsque des électrons de valence passent à un niveau excité. Dans le cas d'un échantillon liquide, ces transitions s'illustrent généralement par de larges bandes d'absorption peu nombreuses. Ainsi, un spectre d'absorption représente le tracé de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ .

La spectroscopie en réflexion diffuse est basée sur l'analyse de la lumière réfléchi par des échantillons solides. Des informations sur la nature des matériaux étudiés peuvent être obtenues dans la mesure où le chromophore absorbe, avant réflexions, une partie de la lumière dans le domaine spectral considéré.

Le principe de la DRUV est le suivant. Lorsqu'un rayonnement lumineux rencontre une surface il peut être, a priori, partiellement transmis et/ou réfléchi. Si l'échantillon a une épaisseur suffisante, la partie transmise est négligeable et seule la partie réfléchi est observée. L'analyse en réflexion diffuse est réalisée dans ces conditions.

Il existe plusieurs types de réflexion de la lumière (Figure 17):

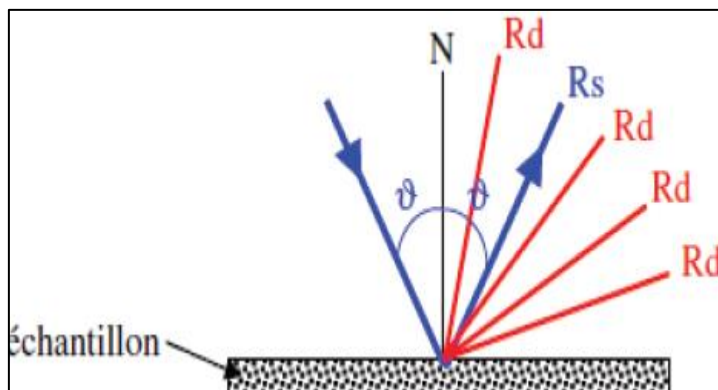


Figure 17: Pulvérulent Description des trois types de réflexions observées pour un échantillon

- La réflexion spéculaire (**RS**) correspond au rayonnement réfléchi de même composition spectrale que le rayonnement incident. Lorsque le rayonnement est réfléchi avec un angle identique à celui du rayonnement incident, on parle de réflexion spéculaire vraie (**RSV**).
- La réflexion diffuse (**RD**) trouve son origine dans les rayonnements qui après avoir pénétré plus ou moins profondément dans le matériau ressortent de celui-ci avec des directions quelconques. Dans ces conditions le rayonnement a pu être absorbé partiellement par des molécules présentes dans l'échantillon ou adsorbées à sa surface.

La réflexion spéculaire étant le résultat d'une réflexion du rayonnement incident à la surface du matériau, elle ne contient pas d'informations sur le pouvoir absorbant de l'échantillon, contrairement à la réflexion diffuse. Les rayonnements spéculaires sont considérés comme des rayonnements parasites et ils sont partiellement éliminés lors de la mise en place d'un dispositif optique sélectif.

Conditions de mesures

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur varient avec la fréquence, l'intensité

transmise ou réfléchi I doit être comparée à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences (double faisceau).

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 800 UV/Vis Spectromètre [3].

VII.7. Microscopie électronique à balayage (MEB) [5]

La Microscopie Electronique à Balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique permettant d'observer la topographie des surfaces. Elle fournit des informations sur la structure, la texture, la taille et la forme des grains élémentaires ou des agglomérats selon le niveau de grossissement choisi.

Elle est fondée sur la détection des électrons secondaires émis par la surface lorsqu'elle est balayée par un faisceau d'électrons primaires très fins et monochromatiques où se produisent des interactions électrons-matière dans une zone appelée poire d'interaction détectée par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. On distingue plusieurs types d'électrons réémis :

- Les électrons rétrodiffusés : Ces électrons résultent de l'interaction des électrons du faisceau avec des noyaux d'atomes de l'échantillon, réagissant de façon quasi élastique. Les électrons rétrodiffusés sont caractérisés à la sortie de l'échantillon par : une énergie cinétique élevée, et une bonne sensibilité à la composition chimique locale. Les éléments les plus lourds apparaissent plus clairs et les plus légers, plus sombres. Cela permet de visualiser la répartition des différentes phases dans les matériaux composites.
- Les photons X : ils sont émis par désexcitation du cortège électronique des atomes dont un électron de cœur a été attaché sous l'impact électronique. Ce type de rayonnement X fournit des informations chimiques qualitatives et quantitatives de l'atome cible (analyse EDS : Energy Dispersive Spectroscopy).

Donc L'analyse par EDS permet de déterminer la composition et de la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon analysé. Selon le mode choisi, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire en un point précis (sur un volume de $1 \mu\text{m}^3$ environ) ou en moyenne sur une surface, de constituer un profil de concentrations sur une distance donnée ou de réaliser la cartographie élémentaire d'une surface. Toutefois, l'analyse quantitative en EDS n'est fiable que pour les éléments lourds, typiquement à partir du sodium Na, et elle peut manquer de fiabilité pour les éléments plus légers (limite de détection au niveau du bore B).

Conditions de mesures

La morphologie de chitosane a été examinée par un microscope électronique à balayage HIROX SH 40M SEM-EDS BRUKER de l'université d'Ain Temouchante .

Les échantillons analysés (poudres) ont été déposés sur des supports en aluminium.

VII .8. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique extrêmement puissante pour la caractérisation des matériaux. Elle offre la possibilité d'obtenir une cartographie détaillée de la texture et de la structure des échantillons en particulier pour des catalyseurs hétérogènes.

Principe

Le microscope électronique est composé de plusieurs éléments essentiels : un canon à électrons et un ensemble de lentilles. Le canon comprend une source d'électrons qui est généralement une cathode (filament de LaB₆ chauffé par courant électrique). Les électrons extraits du filament sont accélérés par le potentiel de l'anode. Le système d'illumination se compose de deux condenseurs, d'un objectif et d'un système d'agrandissement d'image.

Le faisceau d'électrons émergeant du système de condenseurs et le faisceau incident résultant sur l'objet sont quasi parallèles. L'objet est une lame mince placée à la face d'entrée de l'objectif. Les électrons traversent alors l'échantillon et sont recueillis sur un écran fluorescent. L'interaction des électrons avec la matière produit des rayons X dont l'intensité et le niveau énergétique sont en rapport avec la composition élémentaire de l'échantillon. A l'aide d'un détecteur de rayons X, un spectre d'émission de photons X est obtenu, qui peut être analysé et ainsi permettre une analyse semi-quantitative de l'échantillon.

Analyse des échantillons

Les micrographies STEM-HAADF ont été réalisées sur l'instrument **TALOS F200X Mailbox**. Avant analyse, l'échantillon a été soniqué dans du méthanol.

Les clichés réalisés en fond clair contrasté ont permis de visualiser et de compter les particules de métal afin d'en déduire leur taille. Les clichés réalisés en fond clair contrasté ont permis de visualiser et de compter les particules de métal afin d'en déduire leur taille. Le microscope est équipé d'un système d'analyse par spectrométrie en dispersion d'énergie (EDX), ce qui a permis de vérifier la nature chimique des particules observées. Les histogrammes de répartition en taille sont établis à partir des clichés les plus représentatifs, et afin d'obtenir une bonne statistique en taille, un grand nombre de particules est pris en compte

(au moins 100). Le diamètre surfacique moyen (d_{moyen}) des particules est calculé selon la formule suivante :

$$d_{\text{moy}} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

VII .9. la spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Cette technique repose sur l'effet photoélectronique. Soumis à un rayonnement de photons X suffisamment énergétiques, un atome absorbe un photon d'énergie $h\nu$ pour ensuite émettre un électron de cœur ou de valence d'énergie de liaison E_L . Cet électron est éjecté avec une énergie cinétique E_C selon la relation :

$$E_C = h\nu - E_L - \Phi$$

avec

E_C est l'énergie cinétique du photoélectron

$h\nu$ est l'énergie du photon incident

E_L est l'énergie de liaison du photoélectron par rapport au niveau de Fermi

Φ est le travail de sortie des électrons.

Les photoélectrons analysés proviennent de la surface du solide et la profondeur d'analyse n'excède pas 10 nm. Un spectre XPS est obtenu en traçant le nombre de photoélectrons émis en fonction de leur énergie de liaison.

Les énergies de liaison des électrons permettent l'identification des atomes présents en surface. Ces énergies apportent également des informations sur l'environnement chimique de l'atome grâce aux déplacements chimiques. L'énergie de liaison augmente avec l'état d'oxydation, et à même état d'oxydation, elle augmente avec l'électronégativité des atomes avoisinants. Lorsque l'état d'oxydation de l'élément augmente, la densité électronique diminue et entraîne ainsi un déplacement vers les plus hautes énergies de liaison. L'étude de ces déplacements permet de déterminer le degré d'oxydation de l'élément et par conséquent sa nature chimique.

Condition d'analyse

Les mesures XPS ont été réalisées avec Kratos Axis Ultra DLD équipé d'une source équipé d'une source standard d'aluminium à 150 W avec un temps d'acquisition total de 41 min. et une énergie de passage de 20 eV. L'échantillon a été pressé et analysé sans traitement.

VII .10. Chromatographie

L'avancement de la réaction et la pureté des produits ont été suivis par chromatographie sur couche mince de gel de silice (CCM) en utilisant des plaques MERCK en aluminium recouvertes de gel de silice avec une épaisseur de 0.25 mm comportant un indicateur de fluorescence. Ainsi, les temps de rétention (R_f) mesurés pour chaque produit synthétisé, sont déterminés sur les mêmes plaques. La révélation est effectuée à l'aide d'une lampe UV à vapeur de mercure basse pression ($\lambda = 254$ nm). L'éluant de migration des plaques est précisé dans chaque cas. La séparation et la purification de la majorité des produits de réaction sont réalisées par chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant une silice dont les grains ont une dimension de $60 \mu\text{m}$ (ALDRICH).

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

La chromatographie sur colonne permet de séparer un mélange en vue d'isoler de chacun des constituants du mélange.

VII .11. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est fondée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (RF) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. Au commencement de son utilisation, cette technique d'analyse de la structure de composés organiques a concerné la RMN du proton. En effet cet atome, très abondant dans les composés organiques sous forme de son isotope ^1H de spin $1/2$, possède une excellente sensibilité à la détection RMN. Dans un spectre RMN, chaque type de proton d'une molécule apparaît sous la forme d'un signal caractérisé par un déplacement chimique (δ exprimé en ppm). Ce signal peut se présenter avec une multiplicité variable en fonction du nombre de protons voisins avec lesquels le proton considéré est couplé (d : doublet, t : triplet, q : quadruplet...). L'analyse du signal permet la détermination des constantes de couplages J (exprimées en HZ). La valeur de δ caractérise un type de proton et renseigne sur l'environnement de ce proton. La multiplicité et la valeur de ou des constantes de couplage J est un des moyens simples permettant l'analyse stéréochimique (isomères Z ou E ; composés cyclohexanique ; etc.) ^[6].

Références

- [1] W. H. Shaw and J. J. Bordeaux, Journal of the American Chemical Society **1955**, 77, 4729-4733.
- [2] A. Berrichi, R. Bachir, M. Benabdallah and N. Choukhou-Braham, Tetrahedron Letters **2015**, 56, 1302-1306.
- [3] A. Ziouche in préparation de matériaux nanostructurés «Application en catalyse d'oxydation», université Tlemcen ,2011 .
- [4] L. Maechler in Dépôts de films organosiliciés réalisés par décharge à barrière diélectrique homogène à la pression atmosphérique: application aux films multicouches, Université Toulouse III-Paul Sabatier, **2010**.
- [5] M. Sahli in Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène, Université de constantine , **2015**.
- [6] I. Grosu, M. Darabantu and S. Mager, Résonance magnétique nucléaire appliquée à l'analyse structurale de composés organiques, Publication Univ Rouen Havre, **199** .

Chapitre III :

Caractérisation des catalyseurs synthétisés

Nous avons préparé des catalyseurs Cu /chitosane par la méthode de dépôt précipitation à l'urée avec différents teneur de cuivre qui varie entre 2 et 6%. Cette méthode est utilisée pour la synthèse des nanoparticules d'or avec des oxydes connus comme le TiO₂ et CeO₂ et autre . La taille des particules et leur structure dépendent du support choisi, comme il est rapporté dans la littérature que dans tous les méthodes de préparation des catalyseurs de chitosan supporté Notre préparation consiste à :

- ✓ Déposer le maximum de cuivre,
- ✓ Des nanoparticules avec des tailles réduites
- ✓ Utiliser le support naturel sans traitement

Ces catalyseurs sont caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques et spectroscopiques :

- ❖ Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)
- ❖ Analyse thermique gravimétrique (ATG)
- ❖ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)
- ❖ Spectroscopie Raman (Raman)
- ❖ La diffraction des rayons X (DRX)
- ❖ Spectroscopie UV-Visible
- ❖ Microscopie électronique à balayage (MEB)
- ❖ Microscopie électronique a transmission (MET)
- ❖ spectrométrie photoélectronique X (XPS)

I. Analyse par Spectrométrie Absorption Atomique (SAA)

Les matériaux X% Cu/Chitosane ont été analysés par Spectroscopie Absorption Atomique (SAA) afin d'évaluer le pourcentage réel du Cuivre déposé sur le chitosane. Les résultats de ces analyses sont regroupés dans le Tableau 12

Tableau 12 : Résultats de mesures par spectroscopie d'absorption atomique

Catalyseur	Pourcentage théorique en cuivre (%)	Pourcentage expérimentale en cuivre (%)	Le Taux de dépôt (%)
2%Cu/chitosane	2%	1,3	65%
3%Cu/chitosane	3%	2,2	73%
4%Cu/chitosane	4%	3,1	78%
6%Cu/chitosane	6%	4,4	73%

Ces résultats confirment le dépôt de cuivre sur chitosane .En effet le taux de dépôt est appréciable .Il varie entre 65% et 78% , Cela est peut-être dû à l'une des raisons suivantes : la diminution des groupes amino libres, l'un des sites de coordination de cuivre avec le chitosane, Une autre raison pourrait être l'encombrement stérique des nouveaux groupes liés au chitosane^[1]. Ou peut être due à la faible surface spécifique de chitosane ($0.13\text{m}^2/\text{g}$).

Enfin les résultats montrent que la méthode de DPU^[2] développée pour la préparation des nanoparticules d'or déposées sur des supports oxydes peut être utilisée pour le dépôt du cuivre sur des supports de type polymère naturels (Bio-polymères)comme le chitosane .

II. L'analyse gravimétrique thermique (ATG)

La Figure 18 représente les courbes thermogravimétriques du chitosane et de 6% Cu/chitosane :

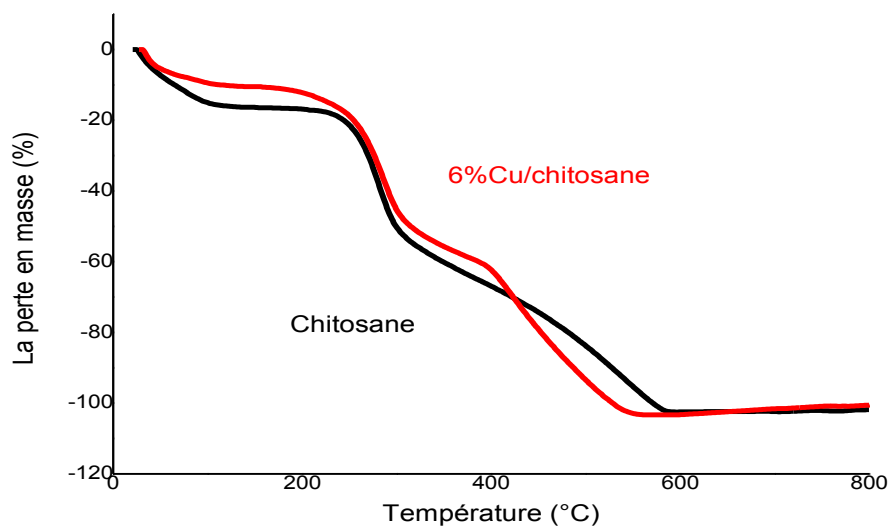


Figure 18 : Les spectres d'ATG de chitosane et de 6%Cu /chitosane

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est l'une des techniques d'analyse thermique employée pour la mesure de la variation de la masse et de la décomposition thermique d'un matériau.

Le processus de dégradation de chitosane peut être décrit en deux étapes (Figure 18) :

- La première étape de dégradation est entre $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une perte de poids de 15% qui correspond à la perte d'eau adsorbée.

➤ La seconde étape est de 34% de perte de poids entre 250° et 300°C , cette perte pourrait être attribuée à la décomposition des groupes acétyles du chitosane ^[3].

Corazzari et coll.^[4] Ont rapporté une perte de poids de 54 % en raison de la libération de NH₃, CO₂, H₂O, CO et CH₃COOH dans l'intervalle de température de T=250 C° et 450 C°.

La température maximale de décomposition de chitosan est environ 300°C ^[5].

En outre Il a été aussi rapporté que la dépolymérisation des unités de chitosane D-glucosamine s'est produite dans la gamme de 200° à 300° C alors que la thermolyse des liaisons glycosidiques s'est produite dans la gamme de 330 à 500° C^[6].

Pour le catalyseur 6%Cu /chitosane , nous avons remarqué le même effet de temperature, la seule différence qui a été attribué à 400 °C, qui est due probablement à la thermolyse des liaisons glycosidiques et que le cuivre empêche cette procédure.

III. Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

L'étude spectrale FT-IR a été utilisée pour déterminer la nature des groupes fonctionnels et l'interaction entre le chitosane et le cuivre (Figure 19).Le spectre FT-IR de chitosane ^[7] et les catalyseurs avec différents teneurs de cuivre sont obtenus dans la gamme de 4000 à 400 cm⁻¹ en utilisant le KBr. Les bandes regroupées dans le Tableau 13 sont représentatives d'un chitosane :

Tableau 13 : Les bandes infrarouge caractéristique de chitosane

Bande (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
3443	OH et NH (vibration d'élongation)	
1090	C-O-C (vibration d'élongation)	[3]
2876	C-H (vibration d'élongation)	
1597	N-H (Amine) (déformation)	
1654	C=O (amide) (vibration d'élongation)	

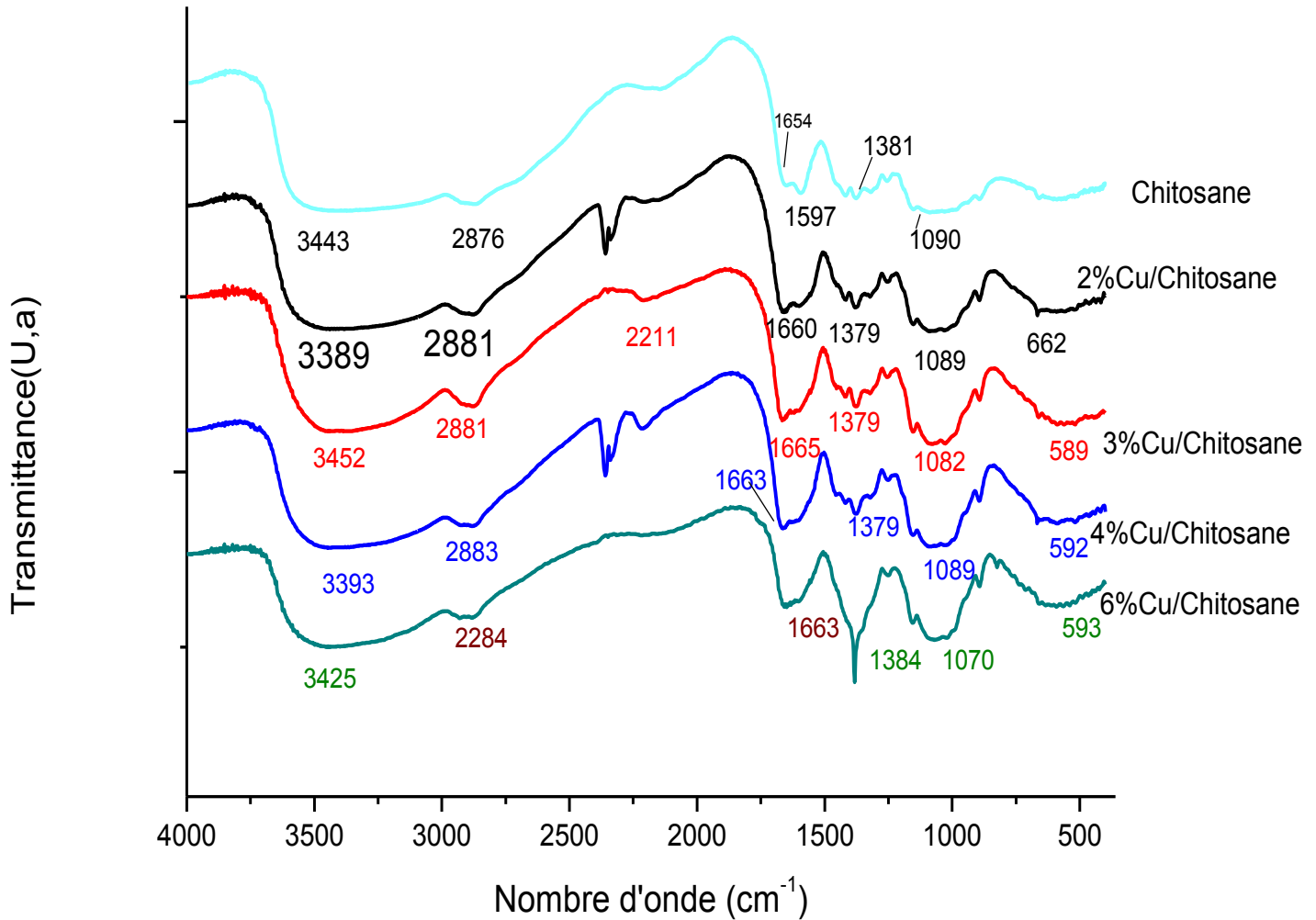


Figure 19: Spectres IR par transmission de chitosane ,2 %Cu/chitosane, 3 %Cu/chitosane, 4 %Cu/chitosane ,6 %Cu/chitosane

Après déposition de cuivre sur le chitosane, les spectres FTIR présente des changements par rapport à celui de chitosane seul .

La bande situé à $3500-3100 \text{ cm}^{-1}$ est décalée ce qui indique la complexation des ions Cu avec les groupes OH et NH_2 . Les bandes d'absorption de la liaison C=O et NH subissent un décalage dans le sens de fréquence plus élevée.

L'intensité de la bande de la liaison NH devient supérieure à celle de la liaison C=O, Cela peut être attribué à la désacétylation de chitosane à la suite de l'interaction avec les ions Cu. Ces résultats s'accordent bien avec la littérature et indiquent la capacité de ces fonctionnalités à réagir avec les ions Cu.^[6]

L'effet de l'augmentation de la teneur de cuivre dans les catalyseurs n'est pas visible sur les spectres FTIR, où on remarque que toutes les bandes caractéristiques sont présentes après dépôt de cuivre quel que soit la teneur en Cu.

IV. Caractérisation par spectroscopie Raman

La Figure 20 illustre les spectres Raman de Chitosane et de cuivre supporté sur le chitosane dans la gamme entre 400 et 4000 cm^{-1} :

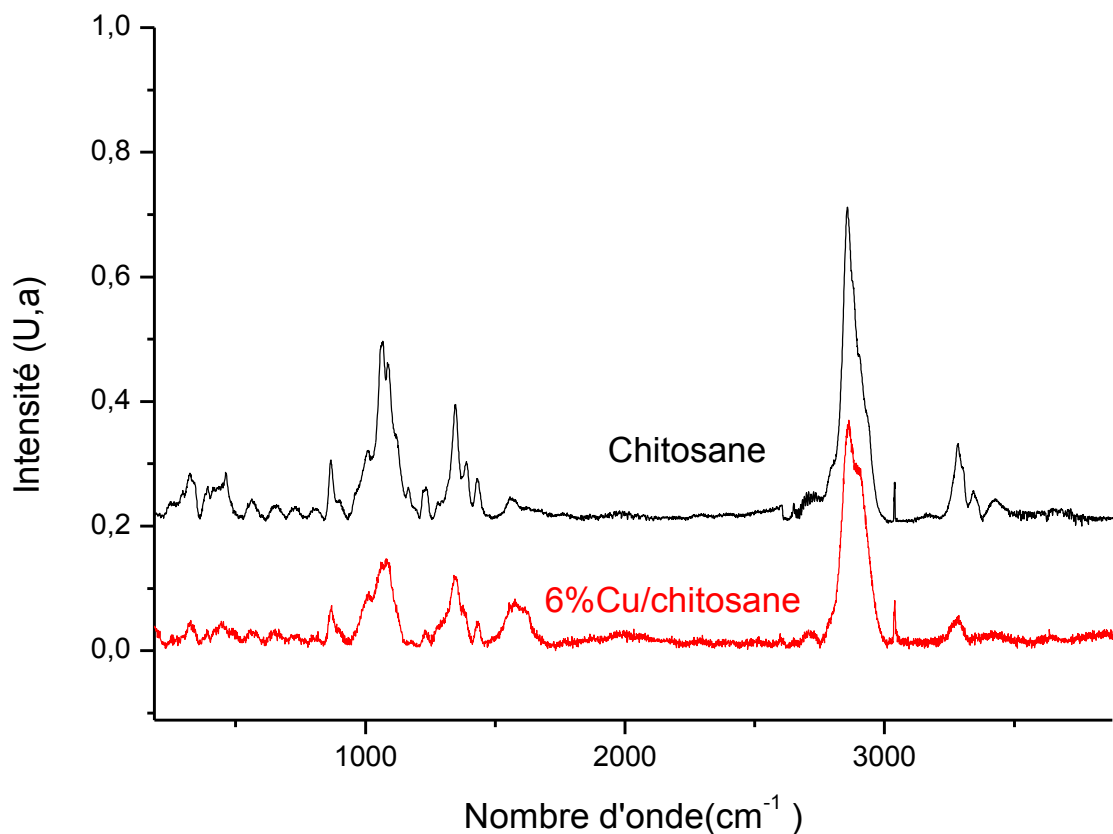


Figure 20: Les spectres Raman de chitosane et 6%Cu/Chitosane

Les bandes caractéristiques du chitosane sont observés à 3308 cm^{-1} attribués aux groupes OH et à 2890 et 2861 cm^{-1} attribués aux vibrations d'élongation des groupes C-H, à 1577 cm^{-1} attribués à l'amide et à 1509 cm^{-1} dus au N-H déformation des groupes amino. De plus, les bandes à 1383 et 1341 cm^{-1} sont attribués à la liaison C-H du groupe CH_2 , et la bande à 1328 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation de liaison O-H du groupe $\text{CH}_2\text{-OH}$. Les bandes à 1056 et 867 cm^{-1} sont dérivés des vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des liaisons glycosidiques, respectivement ^[1].

Le Tableau 14 suivant présente les nombres d'onde des bandes observées dans le spectre Raman pour la chitosane ^[8].

Table 14 : les bandes Raman caractéristiques de chitosane

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3362 ,3308	ν (OH)
2932	$\nu(\text{CH}_3)$
2885	$\nu(\text{CH}_2)$
2818	$\nu(\text{CH}_3)$
2743	$\nu(\text{CH})$
1645	$\nu(\text{CO})$
1591	δ (NH_2)
1458	$\delta(\text{CH}) + w(\text{CH}_2) + \nu$ (OH)
1411	$\delta_s(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH})$
1377	$\delta(\text{CH}_2) + \delta$ (CH) + ν (OH)
1325	$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{CH})$
1263	δ (OH...O) + $\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O}) + \delta(\text{CH}) + (\text{CH}_2)$
1146	$\nu(\text{C-O-C}) + \nu(\text{C-OH}) + \nu(\text{C-CH}_2) +$
1114	$\delta(\text{CH}) + (\text{CH}_2) + (\text{CH}_3)$
1093	
1044	$(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH}) + \delta$ (OH)
991	δ (CH)
936	$\nu(\text{CN})$
896	(CH_2)
703	$W(\text{NH}_2)$
566	$\gamma(\text{NH}) + \gamma(\text{c=O}) + w(\text{CH}_3)$
493	δ (CO-NH) + δ (C-CH ₃)
479	δ (COC)
444	δ (OH)
424	
357	
285	δ (C-NH-C) + $\gamma(\text{OH})$

δ : vibration angulaire dans le plan, ν : Elongation ,w: Déformation angulaire hors du plan.

Après dépôt de cuivre on remarque un décalage des bandes vers les longueurs d'onde plus élevé ou plus faible, on remarque aussi une diminution de l'intensité des groupes OH et NH ce qui indique la formation des liaisons entre le cuivre et le chitosane. Cette diminution d'intensité est remarquée aussi dans la gamme entre 200 et 1000 cm^{-1} (figure 21) :

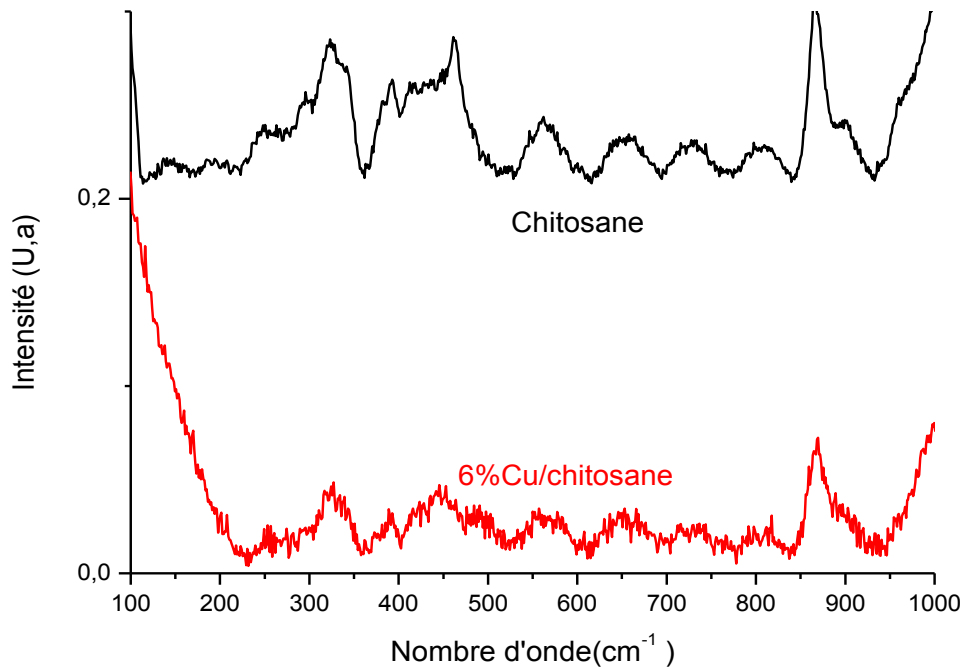


Figure 21 : Les Spectres Raman de chitosane et 6%Cu/Chitosane dans la gamme entre 100 et 1000 cm^{-1}

V. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)

La Figure 22 présente les diffractogrammes de chitosane ,2%Cu /chitosane, 3% Cu / chitosane ,4% Cu / chitosane, 6% Cu /chitosane.

Le diffractogramme de chitosane présente deux pics fort à $2\theta = 11^\circ$ et un autre à $2\theta = 20^\circ$ qui sont caractéristique des plans (110) et (020) et qui montre que le chitosane est sous la forme cristalline ^[9].

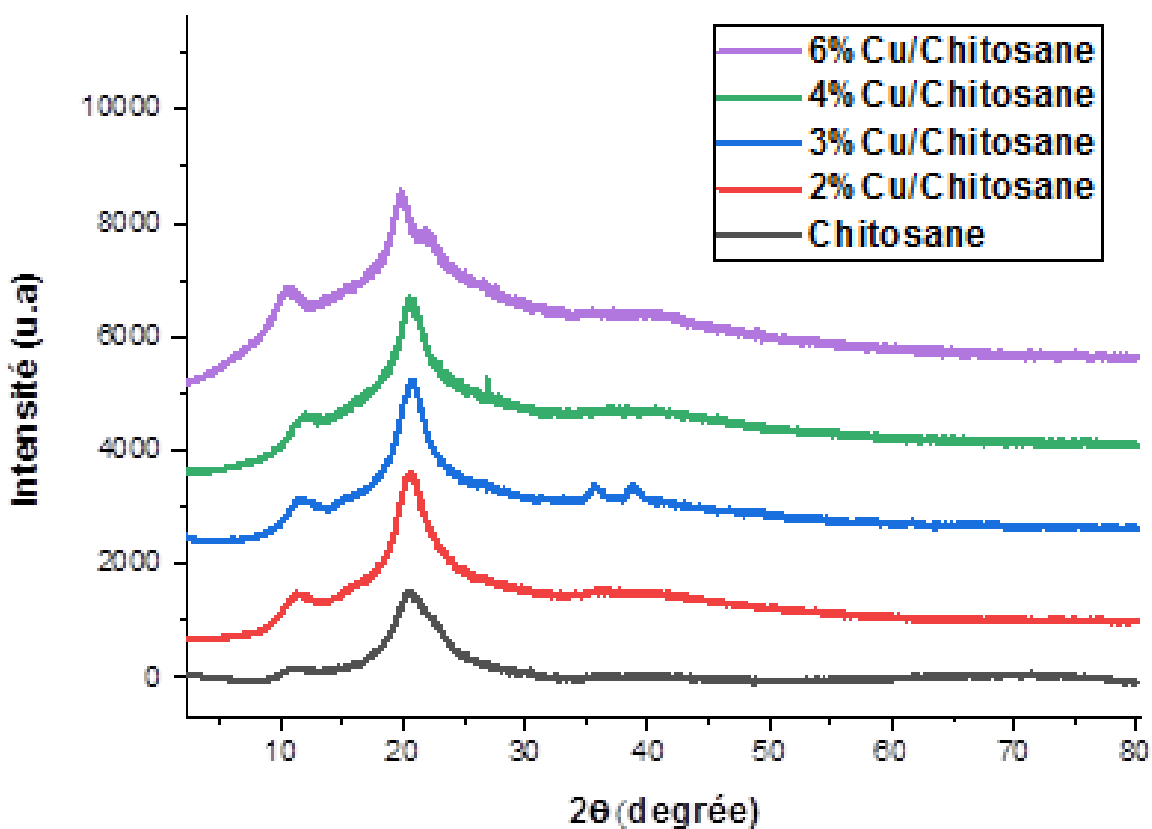


Figure 22 : Diffractogrammes des différents matériaux :chitosane ,2%Cu/chitosane , 3%Cu/chitosane , 4%Cu/chitosane , 6%Cu/chitosane .

A partir de ce diffractogramme, Nous pouvons déterminer l' indice de cristanilité du chitosane ^[10], l' indice de cristanilité qui est égale à 96% (CI ≈96%) est déterminé par la relation suivante ^[10a] :

$$CI(\%) = \frac{(I_{110} - I_{am})}{I_{110}} * 100$$

D'où

I₁₁₀ :L'intensité maximale à $2\Theta = 20^\circ$.

I_{am} : L'intensité de la diffraction à $2\Theta = 11^\circ$.

Après le dépôt de cuivre, pour les catalyseurs 2%Cu/chitosane ,4% Cu/chitosane, nous constatons la présence des raies caractéristique de chitosane avec un léger décalage vers les les plus hautes valeurs de 2Θ alors ^[11] qu'aucun pic caractéristique de cuivre n'a été détecté. Cette observation suggère que les nanoparticules de cuivre ont une bonne dispersion sur la surface de support et que la structure de chitosane n'était pas changé pendant la préparation ^[12].

Pour le catalyseur 3%Cu/chitosane on remarque la présence des raies caractéristique de l'oxyde de cuivre CuO à $2\Theta = 36^\circ$ et à $2\Theta = 39^\circ$ avec les plans (002) et (111). on remarque aussi pour le catalyseur 6%Cu/chitosane un décalage des pics de chitosane vers les 2Θ les valeurs de 2Θ les plus faible. ^[12].

On remarque aussi une diminution de l'intensité et un élargissement des pics après dépôt de cuivre ce qui indique une diminution de cristanilité. Cette diminution est probablement liée à la déformation des liaisons hydrogène^[13] car les ions cuivre peuvent être coordonner avec les atomes d'azote et les groupes hydroxyles des polymères. ^[1, 14].

VI. Caractérisation par UV-visible en réflexion diffuse (DRUV)

La Figure 23 montre les spectres UV-visible en réflexion diffuse du chitosane pur et du catalyseur 6%Cu/chitosane .

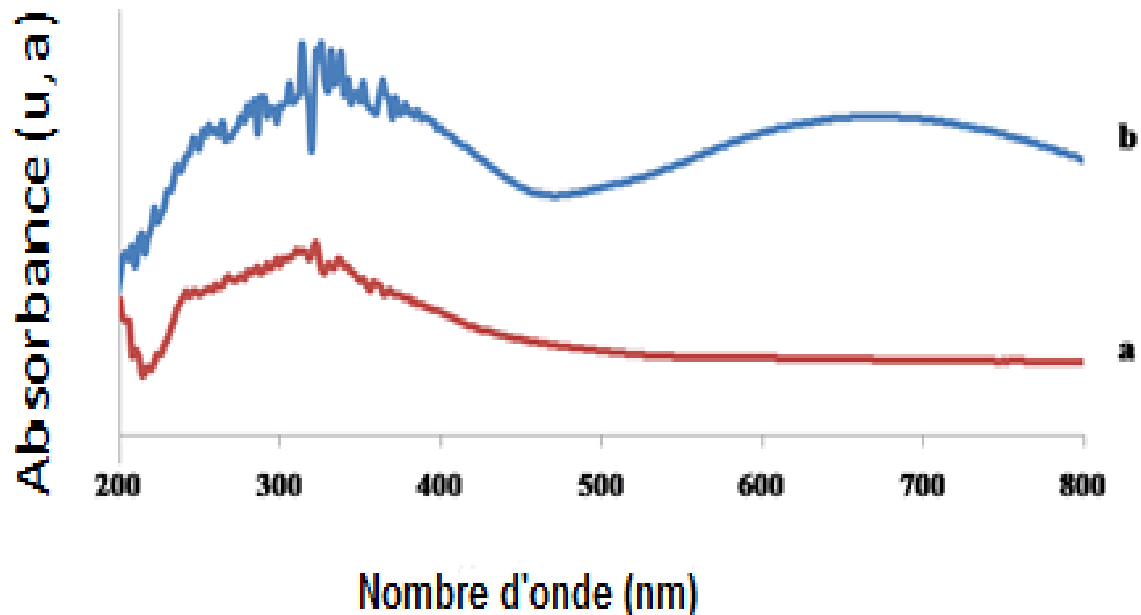


Figure 23 : Spectres d'absorption UV-vis du chitosane pur (a) et 6% Cu/Chitosane (b)

La caractérisation par UV –Vis de chitosane montre une bande d'absorption à environ 300 nm correspond au chitosane pur. Ce pic peut être attribué aux transitions π - π^* qui se rapporte aux groupes carbonyle (C=O)^[15]. B.R Pasela et coll ont proposés que cette bande est attribuée au composant glucopyranose du polymère^[16]. Pour le spectre de 6% Cu/chitosane on remarque une large bande entre 600 nm et 800nm qui est attribuée aux nanoparticules de cuivre. Selon les travaux de A. Mokhtar et coll cette bande a été attribuée à la transition d-d de Cu^{2+} . Ils suggèrent que les nanoparticules de CuNPs formées ont une distribution de taille différente^[17].

Selon M.Sani Usman et coll^[18] la position précise de la bande SPR n'est pas connue, mais est plutôt déterminée par certains paramètres, tels que le solvant utilisé dans la synthèse, la taille et la forme des particules. De plus, une augmentation de la bande passante du SPR entraîne une diminution de la taille des nanoparticules. Cependant, le SPR des NP est principalement contrôlé par certains paramètres, tels que la forme, la morphologie, la taille, la composition et l'environnement des NP préparée.

VII. Analyse par Microscopie électronique à balayage

La morphologie de chitosane a été étudiée par le MEB .La Figure 24 montre que le chitosane , possède une forme des lamelles qui peut être vu sur certaines zones, comme dans l'étude de H. EL Knidri et coll ^[19].

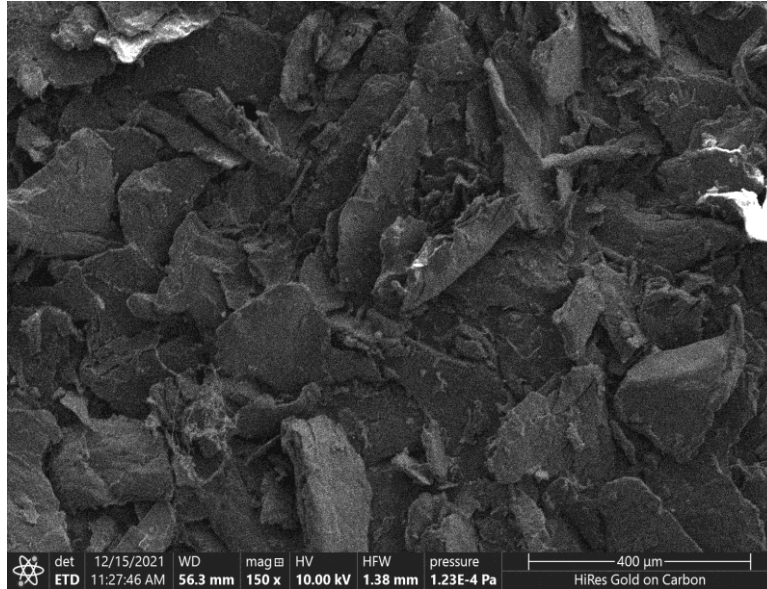


Figure 24 : Photo MEB de chitosane

VIII. Caractérisation par microscopie électronique en transmission (HAADF -MET) : High-angle annular dark-field

La Figure 25 a suivante montre la cartographie de l'échantillon 6%Cu /chitosane ainsi que la distribution en taille des nanoparticules de cuivre.

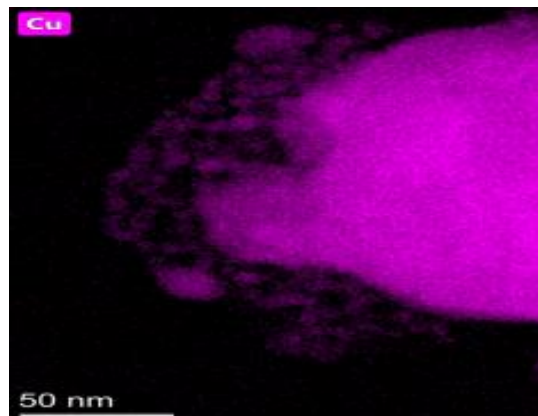


Figure 25 a : cartographie HAADF-MET du matériau 6%Cu/chitosane

L'image de cartographie pour notre catalyseur montre une répartition homogène de cuivre sur l'ensemble de l'échantillon. Les statistiques réalisées sur plusieurs centaines de particules de cuivre ont donné les distributions en taille représentées sur l'histogramme (Figure 25 b) pour le 6% Cu/chitosane. Ces statistiques révèlent que les particules de cuivre ont des tailles moyennes de 4 nm.

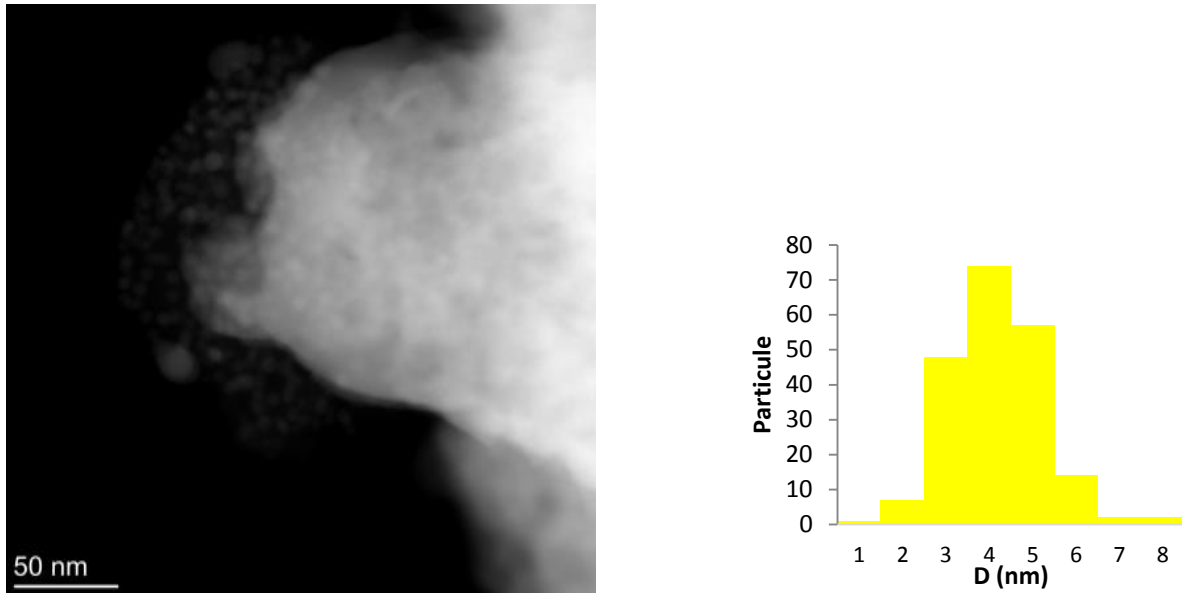


Figure 25 b : micrographie HAADF-MET du matériau 6%Cu/ chitosane et distribution en taille des nanoparticules du cuivre

IX. Caractérisation par la spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La Figure 26 montre le spectre XPS de catalyseur 6% Cu/chitosane

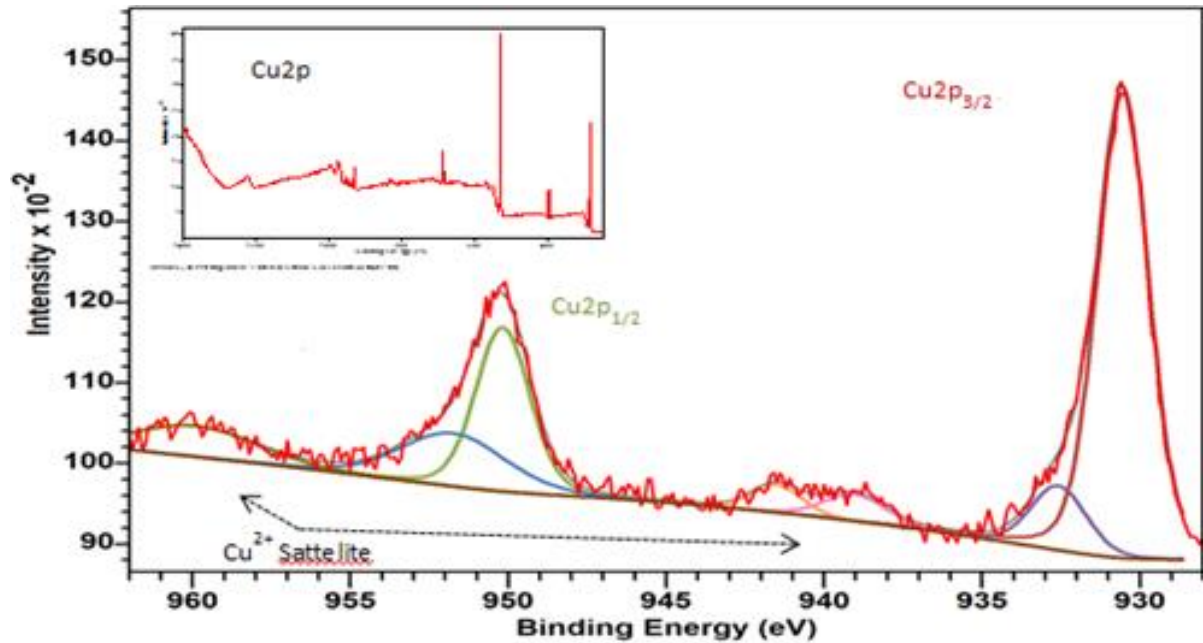


Figure 26 : Spectre XPS de 6% Cu/chitosane

Le spectre de 6% Cu/chitosane montre la présence de deux pics principaux le premier vers 933 eV caractéristiques de Cu2p_{3/2} . et le 2eme pic vers 953 eV correspondant à Cu2p_{1/2}. L'état d'oxydation de Cu⁺² est confirmé par l'apparition de deux pics satellites .^[20]

X. Conclusion

Dans ce chapitre le chitosane ainsi que les catalyseurs Cu/chitosane ont été caractérisés par différentes caractérisation physicochimique et spectroscopiques. Les caractérisations ont permis de :

Confirmer que la méthode de DPU peut être utilisé pour déposer du Cu sur chitosane cela a été vérifié par analyse SAA ou le taux de Cu déposé dépasse 65%.

- La caractérisation par ATG montre que le chitosane et le Cu/chitosane ont une résistance thermique qui peut aller jusqu'à 300°C .Cela permet d'envisager leur application en catalyse même dans des conditions de température assez importante.
- Les spectroscopies FTIR et Raman montrent l'existence d'espèces OH et NH en surface du chitosane et du Cu /chitosane. Ces espèces confèrent à ces matériaux des propriétés acido - basiques très particulières qui peuvent être exploitées de manière efficaces pour des activités catalytiques.
- La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) montre l'aspect cristalline du chitosane .cet aspect est conservé après dépôt de Cu .bien qu'on constate une légère baisse de cristanillité après ce dépôt .Ceci est attribuée aux interactions Cu-NH et Cu-OH de surface.
- L'examen du chitosane par MEB révèle une structure lamellaire de ce matériau .par ailleur la caractérisation du catalyseur 6%Cu /chitosane par microscopie électronique a transmission TEM montre que le cuivre est déposé en surface du chitosane d'une manière homogène sous forme de nanoparticules avec des taille moyenne de 4nm.
- L'état d'oxydation (+2) de ces nanoparticules de Cu a été identifiée par XPS .Cela permet de proposer le schéma 21 de ces matériaux .

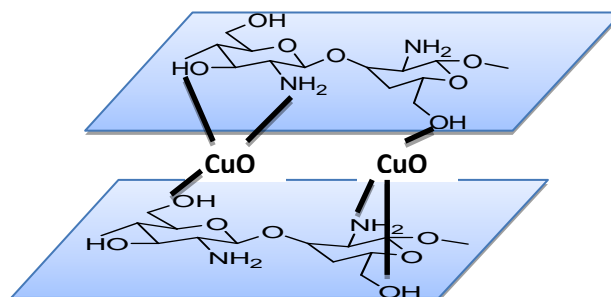


Schéma 21 : proposition de la structure du Cu –chitosane

Cette structure hybride bio polymère nano-oxyde métallique est tout à fait innovante.

Référence

- [1] F. S. Pereira, G. G. de Souza, P. G. Moraes, R. P. Barroso, S. Lanfredi, H. M. Gomes, A. J. Costa-Filho and E. R. P. González, *Cellulose* **2015**, 22, 2391-2407.
- [2] A. Berrichi, R. Bachir, M. Benabdallah and N. Choukchou-Braham, *Tetrahedron Letters* **2015**, 56, 1302-1306.
- [3] T. Abiraman and S. Balasubramanian, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, 56, 1498-1508.
- [4] I. Corazzari, R. Nisticò, F. Turci, M. G. Faga, F. Franzoso, S. Tabasso and G. Magnacca, *Polymer Degradation and Stability* **2015**, 112, 1-9.
- [5] W. H. Eisa, T. Abdelnaby, S. Mostafa and M. Y. Elzayat, *Advances in Polymer Technology* **2018**, 37, 2095-2101.
- [6] M. F. Zayed, W. H. Eisa, M. H. Abd ElHameed and A. M. Abou Zeid, *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, 155306.
- [7] M. S. Usman, M. E. El Zowalaty, K. Shameli, N. Zainuddin, M. Salama and N. A. Ibrahim, *International journal of nanomedicine* **2013**, 8, 4467.
- [8] A. Zając, J. Hanuza, M. Wandas and L. Dymińska, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, 134, 114-120.
- [9] Y. Jampafuang, A. Tongta and Y. Waiprib, *Polymers* **2019**, 11, 2010.
- [10] a) T. F. Jiao, J. Zhou, J. Zhou, L. Gao, Y. Xing and X. Li, **2011**; b) X. Jin, J. Wang and J. Bai, *Carbohydrate Research* **2009**, 344, 825-829.
- [11] S. Layek, B. Agrahari and D. D. Pathak, *ChemistrySelect* **2017**, 2, 6865-6876.
- [12] K. S. Alghamdi, N. S. Ahmed, D. Bakhotmah and M. Mokhtar, *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2020**, 20, 890-899.
- [13] T. Baran, E. Açiksöz and A. Menteş, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2015**, 407, 47-52.
- [14] F. Rafiee and S. Hosseinvand, *Polymer Bulletin* **2022**, 79, 2799-2817.
- [15] S. B. Aziz, R. T. Abdulwahid, M. A. Rasheed, O. G. Abdullah and H. M. Ahmed, *Polymers* **2017**, 9, 486.
- [16] B. R. Pasela, A. P. Castillo, R. Simon, M. T. Pulido, H. Mana-Ay, M. Abiquibil, R. Montecillo, K. Thumanu, D. v. Tumacder and K. L. Taaca, *Biomimetics* **2019**, 4, 15.

- [17] A. Mokhtar, A. Djelad, A. Bengueddach and M. Sassi, International journal of biological macromolecules **2018**, 118, 2149-2155.
- [18] M. S. Usman, N. A. Ibrahim, K. Shameli, N. Zainuddin and W. M. Yunus, Molecules **2012**, 17, 14928-14936.
- [19] H. E. Knidri, R. Belaabed, R. E. khalfaouy, A. Laajeb, A. Addaou and A. Lahsini, Journal of Materials and Environmental Sciences **2017**, 8, 3648-3653.
- [20] K. Hasan, R. G. Joseph, S. P. Patole and R. A. Al-Qawasmeh, Catalysis Communications **2023**, 174, 106588.

Chapitre IV :

Tests catalytiques

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des résultats de deux réactions de synthèse des propargylamines par le couplage AHA et par le couplage A3. Les conditions opératoires sont décrites dans le chapitre II. Pour le couplage AHA nous avons utilisé un plan d'expérience à 8 essais pour optimiser les conditions de la réaction ainsi une étude mécanistique a été effectuée. Et dans le couplage A3 nous avons synthétisé plusieurs propargylamines en variant les aldéhydes sous les conditions décrites précédemment.

I- Synthèse des propargylamines par couplage AHA

I.1. Optimisation des conditions de la réaction

Pour optimiser les conditions opératoires de la synthèse de propargylamines, nous avons choisi de procéder à travers un plan d'expérience pour minimiser le nombre d'essais expérimentaux par la méthode AHA. Pour cela, nous avons étudié les paramètres suivants : le temps de réaction, la température, et la masse du catalyseur. Cette étude est effectuée sur une réaction modèle de phenylacétylène, diéthylamine et dichlorométhane en présence de catalyseur 6% Cu/ chitosane. (Schéma 22).

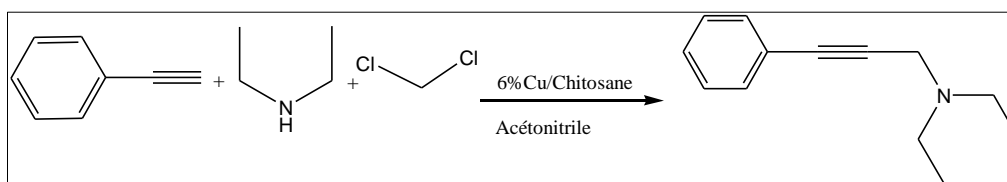


Schéma 22 : Réaction de synthèse de Diethyl-(3-phenyl-prop-2-ynyl)-amine par couplage AHA de phenylacétylène, dichlorométhane et diéthylamine en présence de catalyseur 6% Cu/chitosane

➤ Etude des paramètres par le plan d'expérience

Le but de cette étude est de rechercher les conditions optimales de la synthèse des propargylamines par le couplage AHA en utilisant un modèle expérimental. Le plan factoriel nous permet de donner une estimation de l'effet de chaque facteur sur la réponse.

Pour la réalisation de cette étude trois facteurs ont été choisis pour construire le plan factoriel de deux niveaux et de nombre d'essai 2^3 (8 essais).

Le Tableau 15 récapitule les facteurs et leurs domaines d'étude

Tableau 15: Facteurs et domaine d'étude

Variable	Facteur	Niveau	
		-1	+1
X1	Masse de catalyseur	0,01	0,06
X2	Température	40	60
X3	Temps de réaction	3h	24h

Tableau 16 : Matrice d'expériences et résultats des essais.

Essai	Valeurs codées			Valeurs réelles			Réponse
	A	B	C	Masse de catalyseur (g)	Température (°C)	Temps de Réaction (h)	Rendement (%)
1	-1	-1	-1	0,01	40	3	5
2	1	-1	-1	0,06	40	3	13
3	-1	1	-1	0,01	60	3	30
4	1	1	-1	0,06	60	3	41
5	-1	-1	1	0,01	40	24	35
6	1	-1	1	0,06	40	24	37
7	-1	1	1	0,01	60	24	45
8	1	1	1	0,06	60	24	70

Analyse statistique et optimisation

L'analyse des résultats du plan factoriel complet a été réalisée avec le logiciel Expert-Design. L'importance des effets principaux et leurs interactions sur les réponses ont été évaluées à l'aide d'une analyse de variance ANOVA, qui nous permettra de déterminer à partir de quel seuil, un effet peut être considéré comme significatif ^[1].

i. Analyse de variance ANOVA

Nous prenons l'ensemble des 8 essais et nous faisons les calculs à l'aide du logiciel Expert-Design nous obtenons le Tableau 17. L'adéquation du modèle est justifiée par l'analyse de variance ANOVA ^[2].

Tableau 17 : Coefficient du modèle

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-Value	p-value Prob> F	conclusion
Model	2701,5	4	675,4	28,74	0,00999	significant
masse de catalyseur (A)	264,5	1	264,5	11,26	0,04390	significant
Température (B)	1152	1	1152,0	49,02	0,00598	significant
Temps de réaction (C)	1200,5	1	1200,5	51,09	0,00564	significant
AB	84,5	1	84,5	3,59	0,15400	not significant
Residual	70,5	3	23,5			
Cor Total	2772,0	7				

La signification du modèle est vérifiée à l'aide d'un test de Fisher F, plus la valeur F est grande plus la probabilité est petite. Si la valeur de Prob> F (p-Value) est inférieure à 0,05, alors le modèle est significatif à un intervalle de confiance de 95 %^[3]. La valeur F du modèle est de 28,73 a montré qu'il est 3,2 fois supérieur à la valeur critique $F_{\text{théorique}}(0,05 ; 4 ; 3) = 9,11$ (table loi de Fisher) au niveau de confiance de 95 %, ce qui implique que le modèle est significatif. Comme règle pratique, le modèle est statistiquement significatif si la valeur de F calculée est au moins de trois à cinq fois plus grande que la valeur théorique^[4].

Les valeurs de probabilité (p-value) inférieures à 0,05 indiquent que les termes du modèle sont significatifs à 95 %. Dans ce cas, masse de catalyseur (A), température (B) et temps de réaction (C) sont des termes significatifs du modèle (équation 1).

$$\hat{Y}_{\text{Rendement}} (\%) = 34.5 + 5.75 A + 12.0 B + 12.3 C + 3.25 AB \quad \text{Equation 1}$$

ii. Validation statistique du modèle postulé :

Tableau 18 : Coefficients statistiques pour valider les modèles.

Coefficients statistiques	Rendement	Modèle idéal
R^2	0.98	$R^2 = 1$
$R^2_{\text{Ajusté}}$	0.94	$R^2_{\text{Ajusté}} = 1$
$R^2_{\text{Prédite}}$	0.82	$R^2_{\text{Ajusté}} - R^2_{\text{prédite}} < 0,2$
Précision adéquate	15.7	> 4

La qualité d'ajustement du modèle est indiquée par le coefficient de détermination R^2 . Pour un modèle avec une bonne efficacité de prédiction, la valeur de R^2 devrait être proche de 1,0. Le modèle a un coefficient de détermination assez élevé, $R^2 = 0,98$. Cependant, l'efficacité de

la prédiction du modèle ne doit pas être évaluée uniquement par R^2 ^[5]. La valeur de R^2 doit être comparée à R^2 ajusté qui reflète le nombre de facteurs de l'expérience^[3]. La valeur R^2 ajustée diminue souvent si des facteurs statistiquement non significatifs sont ajoutés dans le modèle. Lorsque R^2 et R^2 ajustés diffèrent considérablement, il y a de fortes chances que des termes non significatifs sont inclus dans le modèle^[3]. Dans notre cas les coefficients R^2 et R^2 ajusté sont proche de 1,00. D'autre part R^2 ajusté et R^2 prédite devrait être en accord étroit l'un avec l'autre^[3]. Pour notre cas, le R^2 prédite de 0,82 correspond raisonnablement à R^2 ajusté de 0,94. Une autre statistique utilisée pour mesurer la capacité prédictive d'un modèle est la précision adéquate. La précision adéquate mesure le rapport signal sur le bruit, un rapport supérieur à 4 est souhaitable. Le rapport est de 15,7 indique un signal adéquat, donc ce modèle peut être utilisé pour calculer les réponses dans le domaine expérimental.

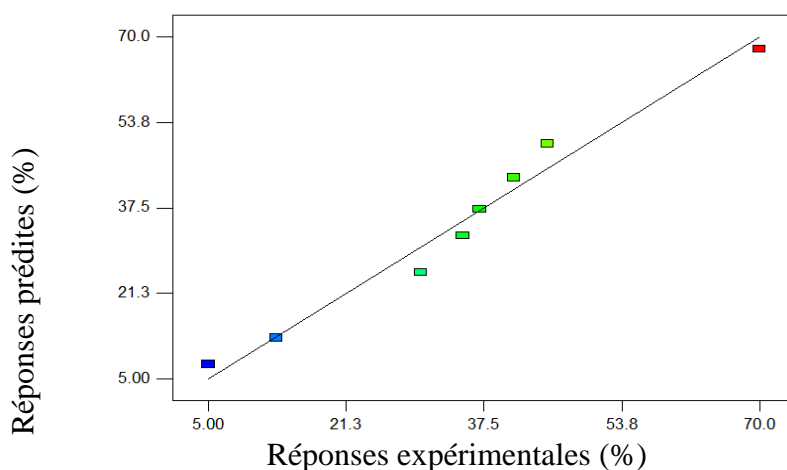


Figure 27 : Diagramme des réponses expérimentales par rapport aux réponses prédites.

Les valeurs expérimentales et prédites sont proches comme indiqué dans la Figure 27 et la corrélation entre les données expérimentales et prédites est évidente comme suggéré par la valeur R^2 (0,98). Les points sont raisonnablement proches d'une ligne droite^[2]. Nous pouvons donc utiliser l'équation 1 du modèle empirique pour calculer les valeurs prédites dans n'importe quel point du domaine d'étude.

iii. Modélisation des réponses avec des équations prédictives

Sur la base des résultats des expériences effectuées nous avons estimé les coefficients des facteurs et leurs interactions afin de formuler une équation du premier ordre. Cette équation a été obtenue à l'aide du logiciel Expert-Désigne 7.0.0 :

$$\hat{Y} \text{ Rendement (\%)} = 34.5 + 5.75 A + 12.0 B + 12.3 C + 3.25 AB \quad (\text{Equation 1})$$

L'équation 1 et la figure 28 montrent que les facteurs principaux A, B, C (la masse de catalyseur, la température et le temps de la réaction respectivement) ont des effets positifs sur le rendement de la réaction. Pour les interactions : AB est une interaction faible avec un effet positif. Donc le rendement augmente avec l'augmentation de tous les facteurs principaux.

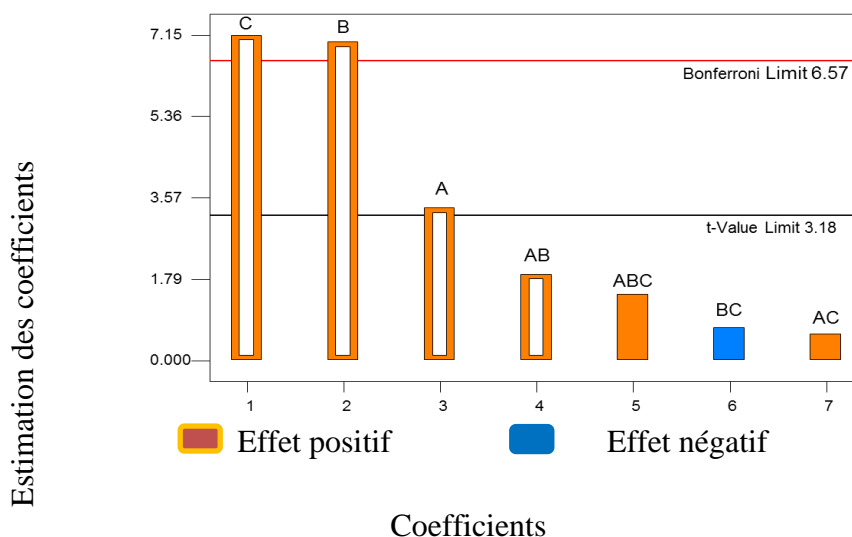


Figure 28 : Diagramme des effets de Pareto pour les coefficients.

iv. Représentation graphique du modèle et obtention des conditions optimales

Pour déterminer les conditions de fonctionnement les plus adéquates et analyser le processus de la variabilité des réponses en fonction des facteurs, les courbes de réponses en contour ont été tracées à l'aide de logiciel Expert-Design 7.0.0 pour l'interaction AB comme présentées dans la figure 29.

La figure 29 présente l'interaction AB (masse de catalyseur - température), le rendement présente un maximum de 70 % quand les trois facteurs se trouvent au niveau + 1

(masse de catalyseur = 0,06 g, température = 60 °C et temps de réaction = 24 h). Donc la méthode d'optimisation numérique est utilisée pour définir les conditions optimales de notre réaction. Alors, les conditions optimales pour avoir un rendement de 70 % sont : 0,06 g pour la masse de catalyseur, 60 °C pour la température et 24 h pour le temps de réaction.

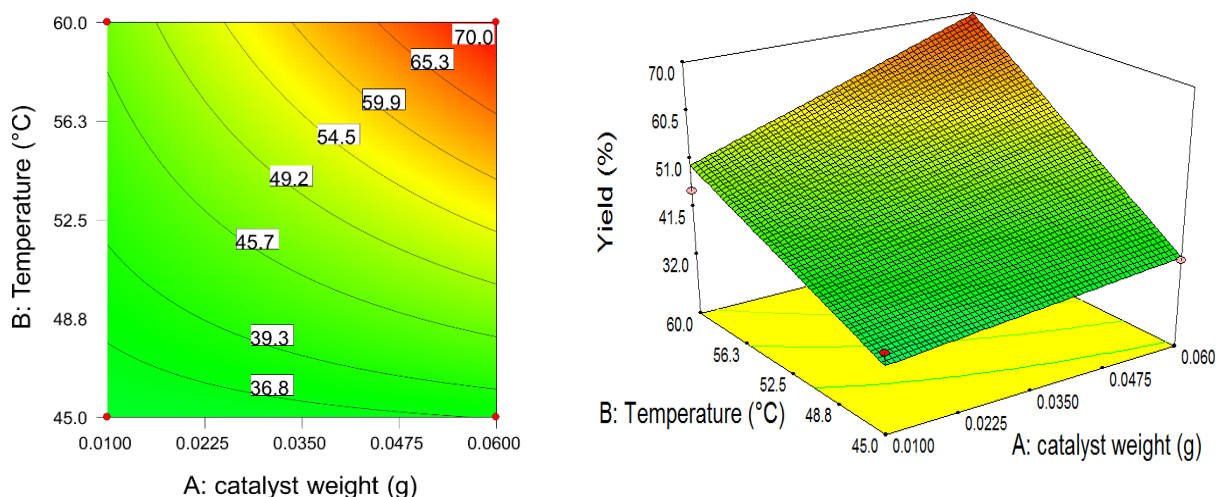


Figure 29 : Courbes de réponses en surfaces de réponse et en courbes de contours correspondante à l'interaction AB (masse de catalyseur - température) avec C = 24 h.

Conclusion

Suite à cette étude nous avons adoptés les conditions opératoires suivantes :

Masse du catalyseur : $m = 0.06\text{g}$.

Température de la réaction : $T = 60^\circ\text{C}$.

Temps de la réaction : $t = 24\text{h}$.

I.2. Effet de la teneur de Cuivre

Dans cette étude nous avons examiné l'influence de la teneur en cuivre sur l'activité du catalyseur.

Ainsi ,différents catalyseurs avec différentes teneurs en Cu (% Cu=2, 3 ,4 ,6 et 8) ont été testé dans la réaction de synthèse de Diethyl-(3-phenyl-prop-2-ynyl)-amine par le couplage AHA dans les conditions mise en point préalablement . Les rendements obtenus sont reportés dans la Figure 30.

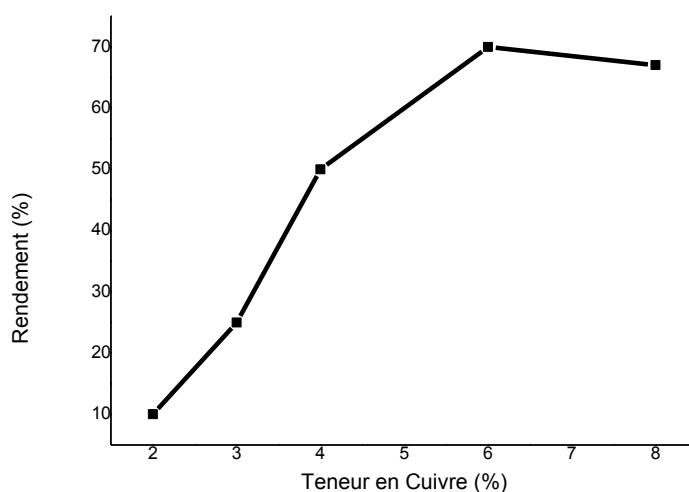


Figure 30: Spectre d'évolution du rendement en fonction de la teneur en Cuivre

Nous constatons alors que le rendement de la réaction augmente avec la teneur de cuivre jusqu'à 70% pour le 6% Cu / chitosane puis il stabilise.

I.3. Influence du solvant sur le couplage AHA

Pour cette étude nous avons utilisé le catalyseur 6% Cu/ chitosane pour la réaction de couplage de phénylacétylène, CH_2Cl_2 et diéthylamine , avec les conditions suivantes : la température à 60°C , le temps de réaction 24 h et la masse de catalyseur 0,06g avec différents solvants .

En absence de catalyseur, utilisant l'acétonitrile comme solvant, la réaction ne donne aucun produit (entrée 1). Par contre, en présence du catalyseur et l'acétonitrile comme solvant un bon rendement a été obtenu (70%) (Entré 2), ce qui confirme que le catalyseur est nécessaire pour la synthèse de propargylamines par couplage AHA.

Par la suite différents solvants polaires et apolaires ont été utilisés, Les résultats obtenus sont reportés sur le Tableau 19 .

Tableau 19 : Influence de la nature du solvant sur le couplage AHA

Entrées	Solvant	Rendement (%)
1	Acetonitrile *	/
2	Acetonitrile	70
3	Eau	trace
4	DMF	40
5	THF	35
6	DCM	25
7	Dioxane	/
8	Toluene	Formation des sous-produits
9	Chloroform	Formation des sous-produits
10	Ethanol	15
11	Hexane	/

Conditions de la réaction :Phénylacétylène (2,0 mmol), Et₂NH (2,2 mmol), CH₂Cl₂ (23,5 mmol) solvant (3 mL), 6%Cu/chitosane (60 mg), 60°C, 24h.

*Réaction sans Catalyseur

On y constate que la nature de solvant influence le rendement de la réaction .Cela est probablement lie à la différence de solubilité des réactifs et particulièrement le dichlorométhane. L'acétonitrile reste le solvant ayant permis d'avoir le plus haut rendement.

I.4. Synthèses des propargylamines à partir de différentes amines

Les études menées liées à l'optimisation des conditions opératoires thermodynamique et cinétique (T°, masse du catalyseur, et le temps du réaction) par un plan d'expérience ainsi que le choix du solvant permettent de proposer une méthode de synthèse de propargylamine par le couplage AHA en utilisant le catalyseur 6% Cu/chitosane . Afin de confirmer l'applicabilité de cette méthode avec différentes amines de départ (Schéma 23)

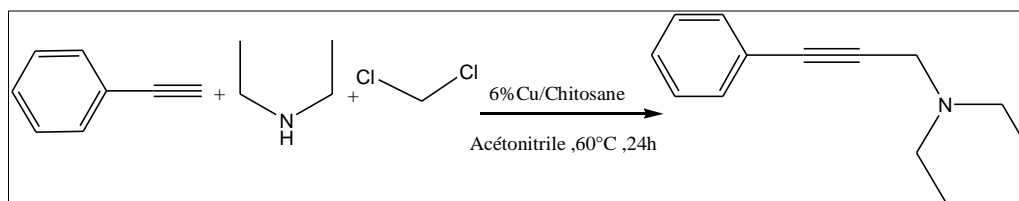
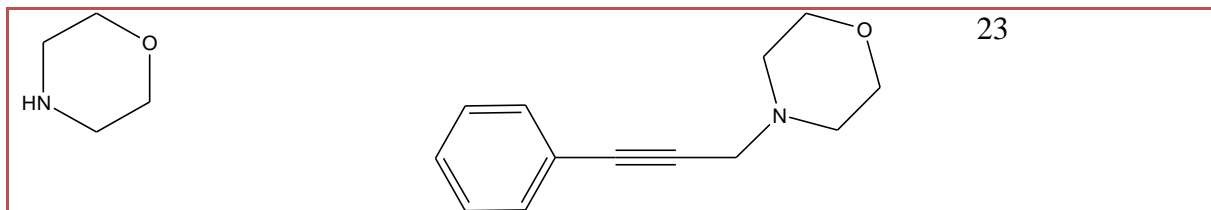


Schéma 23 : Synthèse de différentes structures de propargylamines

Le Tableau 20 résume les rendements des différents propargylamines obtenus, on y remarque lorsque des amines secondaires sont utilisées, La méthode de synthèse est valide et différents propargylamines ont été synthétisés avec des rendements allant de 50% jusqu'à 70%. Néanmoins, lorsque des amines primaires ont été utilisées, la méthode de synthèse ne permet pas d'obtenir la propargylamine correspondant .

Tableau 20 : Influence de la nature des amines sur la réaction de couplage AHA

Amine	produit	Rendement (%)
		70%
		60
		56
		57
		/



Conditions de la réaction : Phénylacétylène (2,0 mmol), Amine (2,2 mmol), CH_2Cl_2 (23,5 mmol), CH_3CN (3 mL), 6% Cu/chitosane (60 mg), 60°C , 24h.

Dans cette partie nous avons étudié la réutilisation et la stabilité du catalyseur 6% Cu /chitosane dans la synthèse des propargylamines par le couplage AHA

Pour cela, Nous avons choisi d'utiliser le phénylacétylène, le diéthylamine et le dichlorométhane comme réaction modèle.

Après la première réaction ou le premier cycle, le catalyseur a été lavé avec le DCM pour éliminer les résidus organiques, ensuite lavé par l'eau distillée et séché. Après séchage de catalyseur le deuxième cycle commence avec la même réaction modèle.

Ces étapes sont répétées après chaque cycle. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 31.

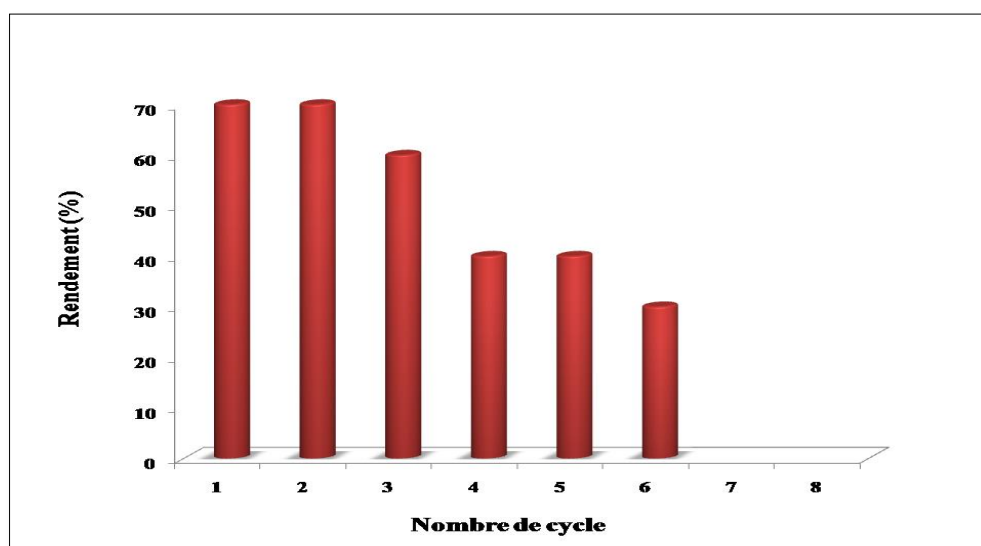


Figure 31 : Recyclage de catalyseur 6% Cu/Chitosane

Nous remarquons que le catalyseur est très stable pendant trois cycles, Au-delà une diminution de rendement est remarquée, cela peut être dû à la désactivation des sites actifs de

catalyseur ou à une lixiviation de cuivre ou peut-être elle est due la diminution de la masse de catalyseur après chaque réaction.

Le Tableau 21 suivant montre les résultats trouvés par l'étude de la lixiviation :

Tableau 21 : Les résultats de la lixiviation du cuivre

Cycle	Pourcentage de la lixiviation (%)
1	0.016
2	0.01
3	0.002
4	0.01

D'après ce tableau on remarque que la lixiviation n'a pas un grand effet sur la diminution de rendement

II- Synthèse des propargylamines par le couplage A3

Cette partie est effectuée sur une réaction modèle de phenylacetylene, le Morpholine et un aldéhyde en utilisant le 6% Cu/ chitosane comme catalyseur (Schéma 24).

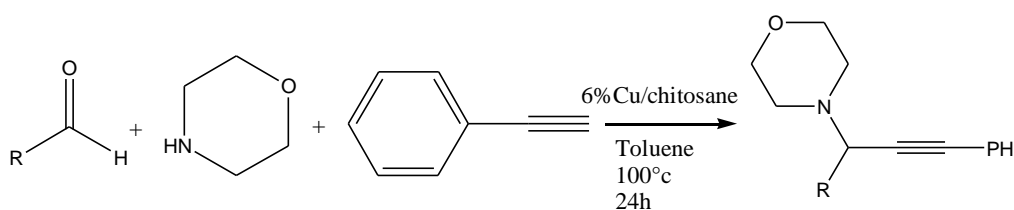
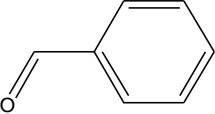
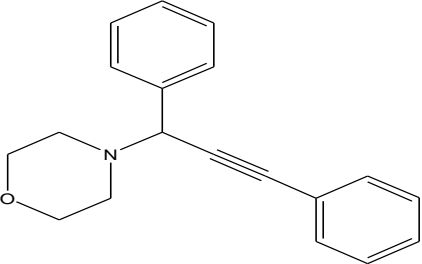
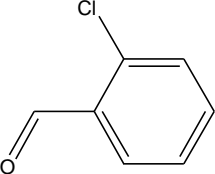
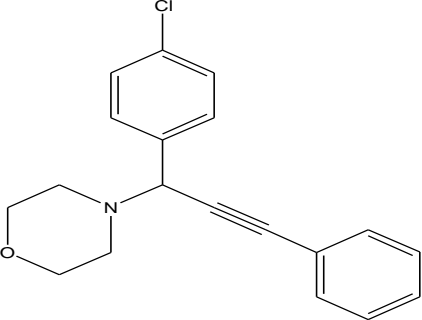
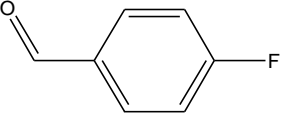
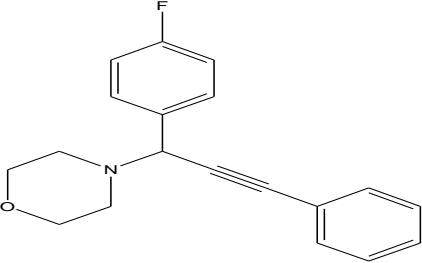
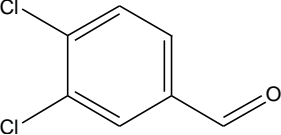
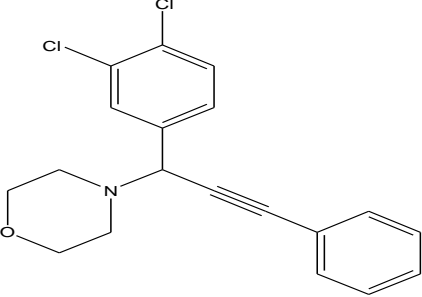

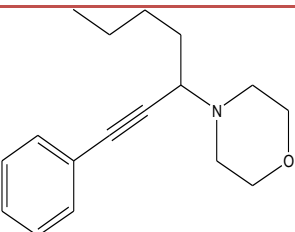


Schéma 24 : Synthèse de différentes structures de propargylamines

Nous avons étudié l'influence de la nature des aldéhydes sur la synthèse des propargylamines. Et nous avons remarqué que les aldéhydes aromatiques qui portent des groupes attracteurs donnent des rendements élevés, tandis que les aldéhydes aliphatiques donnent des rendements plus bas en raison de la trémirisation des aldéhydes^[6]

Le Tableau 22 récapitule les résultats obtenus

Tableau 22 : Influence de la nature des aldéhydes sur la réaction de couplage A3.

Aldéhyde	Propargylamine	Rendement
		65
		70
		72
		51
		10

Conditions de la réaction : Phénylacétylène (1,0 mmol), morpholine (1 mmol), Aldéhyde (1 mmol), Toluène (3 mL), 6% Cu/chitosane (60 mg), 100°C, 24h

Conclusion

L'objectif de cette étude était d'examiner l'activité des NPs de cuivre en synthèse des propargylamines par deux couplages AHA et le couplage A3.

Pour le premier couplage nous avons fait l'optimisation des conditions opératoire par un plan d'expérience. Les résultats déduits par ce plan montrent que le meilleur rendement (70%) a été obtenu lorsque les trois facteurs pris sont au niveau (+1).

Nous avons aussi constaté une désactivation progressive du catalyseur après trois cycles de la réaction. Cette désactivation est due à la désactivation des sites actifs ou à une lixiviation de cuivre.

Pour le couplage A3 Nous avons étudié l'influence de la nature des aldéhydes sur la synthèse des propargylamines et nous avons remarqué que les aldéhydes aromatique avec des groupes attracteurs donne des rendements élevés, tandis que les aldéhydes aliphatique donne des rendements plus basse.

III- Etude du mécanisme de la synthèse des propargylamines par le couplage AHA en utilisant le 6%Cu/Chitosane

L'examen de la littérature bibliographique concernant le mécanisme réactionnel de la synthèse de propargylamine via un couplage AHA en présence d'un catalyseur hétérogène montre que mécanismes sont souvent proposés ^{[7],[8]}. Ces deux mécanismes sont schématisés comme suit :

Le 1^{er} mécanisme, propose une première étape de formation d'un propargylchlorure par activation de l'alcyne et du dichlorométhane par catalyseur, qui réagit par la suite avec l'amine pour donner le propargylamine correspondant (schéma 25).

Le 2^{ème} mécanisme, propose formation d'un produit issu de la réaction entre l'amine et le dichlorométhane en présence de catalyseur qui réagira par la suite avec l'alcyne préalablement adsorbé à la surface du catalyseur (schéma 26).

Ces deux mécanismes sont présentés dans le Schéma 25 et 26 :

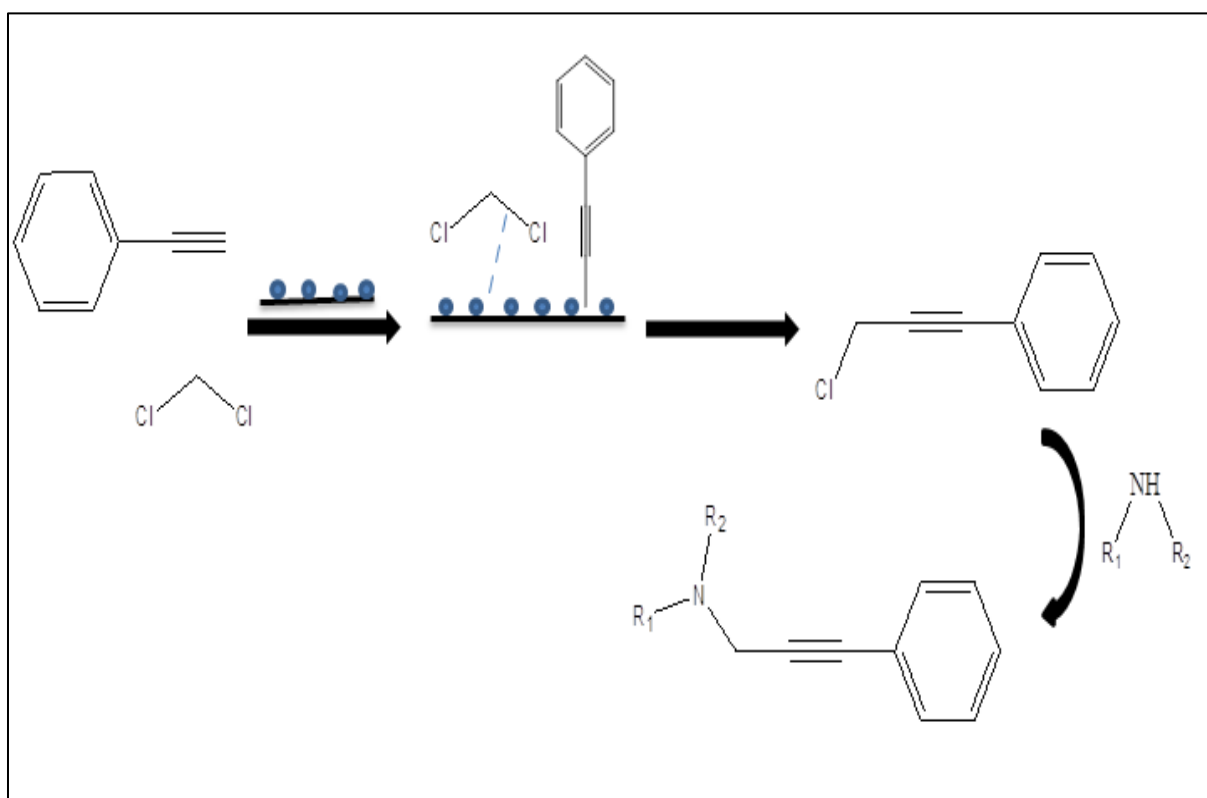


Schéma 25 : Proposition de mécanisme 1

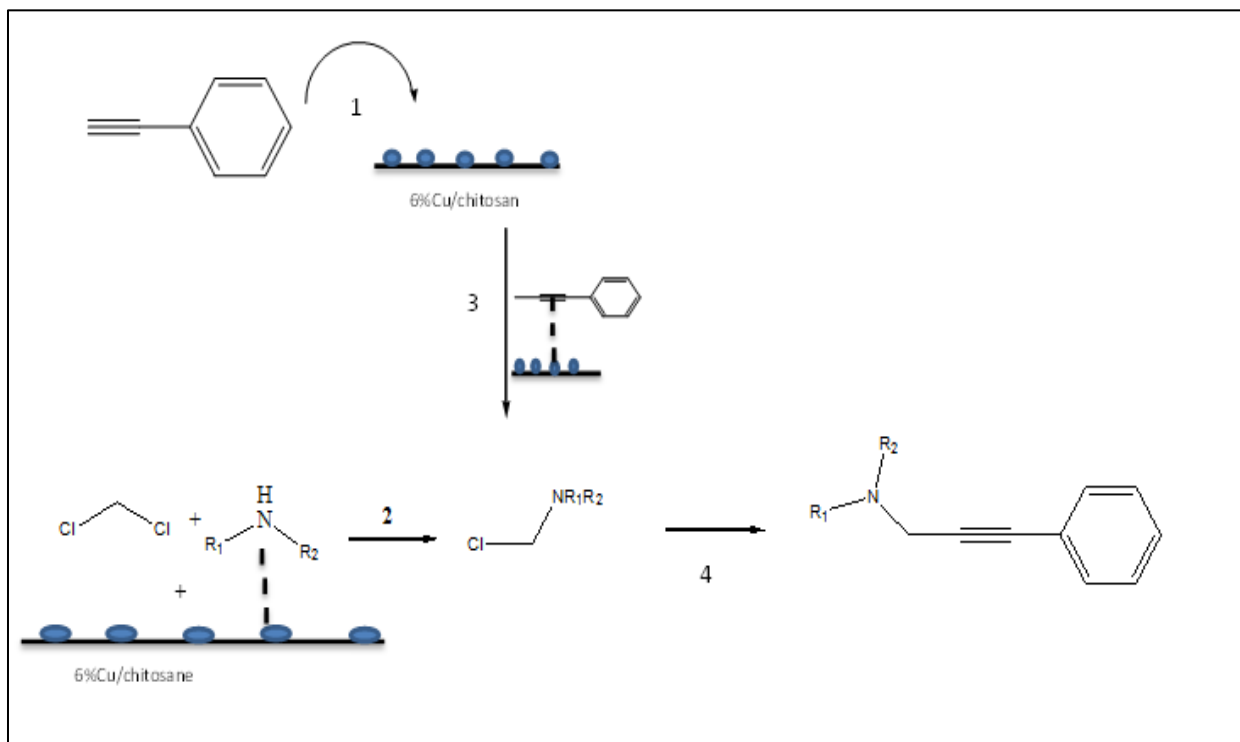


Schéma 26: Proposition de mécanisme 2

Dans cette étude, nous nous sommes proposé de vérifier la validité de l'un ou l'autre de ces deux mécanismes en utilisant le catalyseur 6% Cu/chitosane.

La méthodologie adoptée consiste à

1. Mettre en contact chaque réactif séparément avec le catalyseur dans les conditions de la réaction pendant 24 heures, puis le caractériser par spectroscopies FTIR et Raman. L'objectif de cette démarche est d'identifier le mode d'activation (d'adsorption) de chaque réactif.
2. Mettre en contact les réactifs deux à deux avec le catalyseur dans les conditions de la réaction pendant 24 heures, puis le caractériser par spectroscopies FTIR et Raman. L'objectif de cette étape est de voir les probables réactions de ces réactifs.

III . 1. Réaction de phénylacétylène avec Cu/Chitosane

Nous avons commencé par la réaction du phénylacétylène et le catalyseur, pour identifier le mode et le mécanisme de formation de l'intermédiaire acétylique. Théoriquement, l'activation du phénylacétylène par le catalyseur peut se faire selon deux possibilités qui sont une adsorption horizontale de l'alcyne et activation au niveau de la liaison acétylénique $C\equiv C-H$ (I) (schéma 27 a) ou une adsorption verticale de l'alcyne et activation au niveau de la liaison $C-H$ (II), (schéma 27 b)

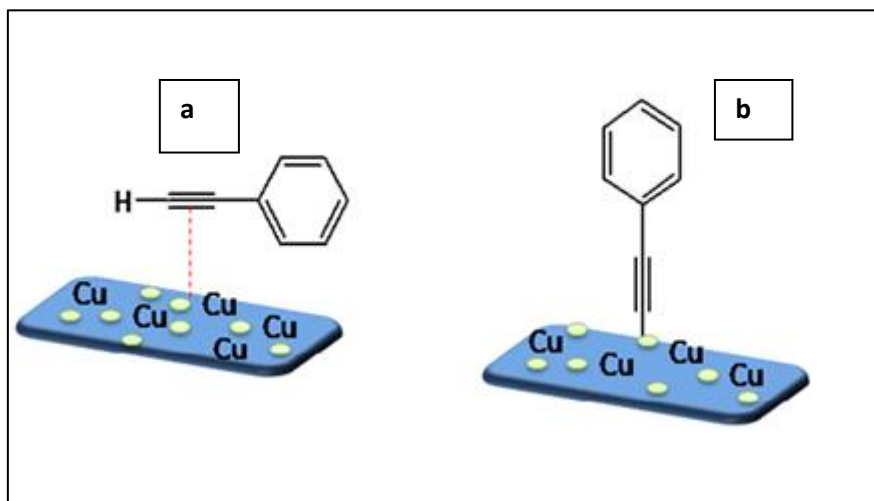


Schéma 27 : Les différentes possibilités d'activation catalytiques du phénylacétylène

III .1.1 Caractérisation par Spectroscopie FT-IR

Les spectres FT-IR du catalyseur seul, du phénylacétylène seul et du phénylacétylène après réaction avec le catalyseur sont présentés dans la Figure 32 respectivement a, b et c.

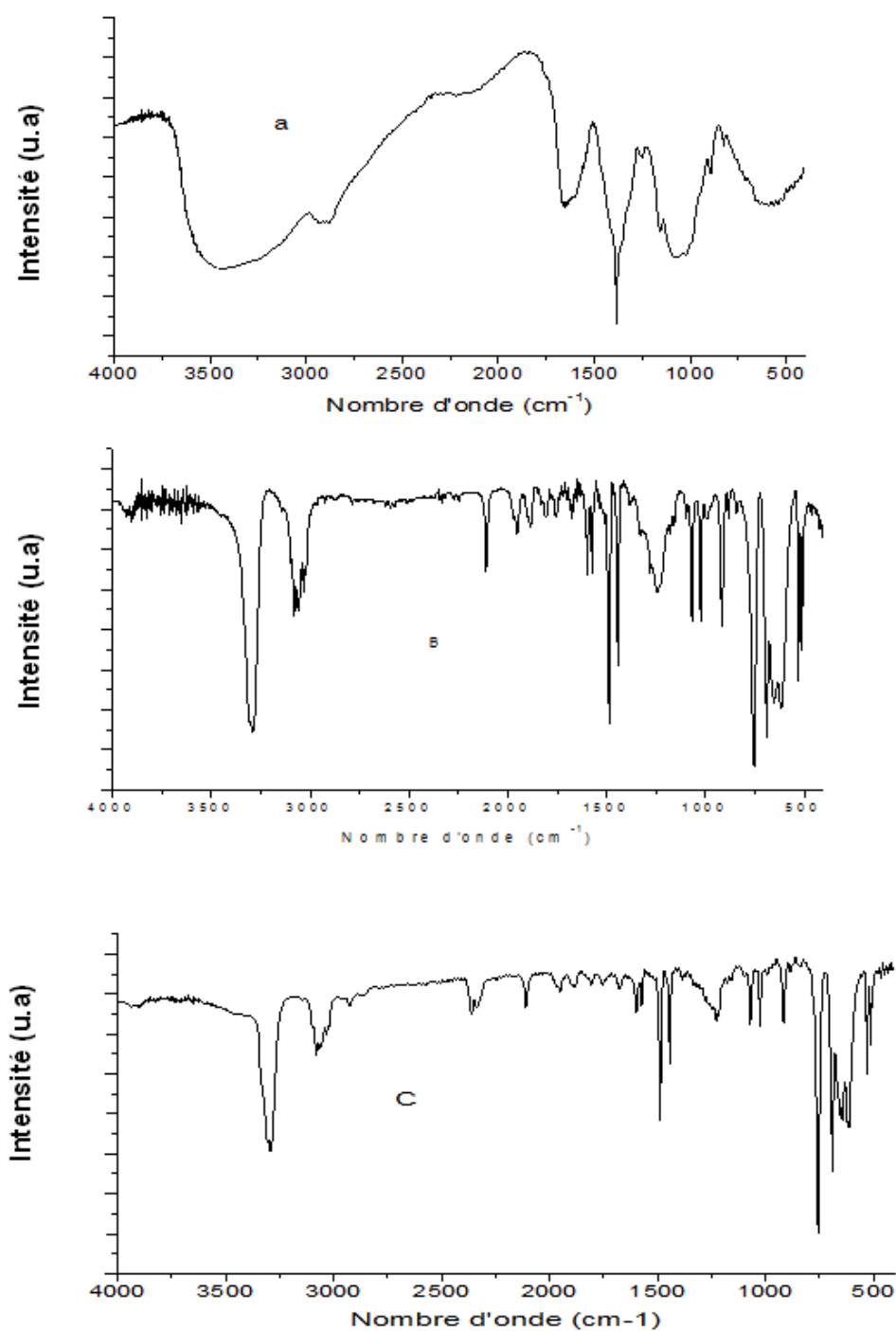


Figure 32 : Spectre FT-IR du catalyseur seul (a) phenylacetylene pur (b) et phenylacetylene après réaction (c)

Les bandes du phenylacetylene pur et du phenylacétylene après réaction avec le catalyseur sont regroupées dans le Tableau 23

Tableau 23 : Les bandes caractéristiques de phénylacétylene

Attribution Bandes FT-IR ^[9]	Phénylacétylene pur	phenylacetylene après réaction avec catalyseur
C-H terminale	3228	3290
C≡C-H	750	755
C≡C	2109	2110
C=C aromatique	1488	1486
C-H Aromatique	3081	3082

La comparaison des spectres (b) du phenylacetylene seul et (c) du phenylacetylene après réaction avec le catalyseur (c) montre qu'il y'a des modifications dans différentes parties des spectres. Ces modifications se manifestent par des changements d'intensités des bandes, l'apparition de nouvelles bandes et la disparition de certaines autres. Cela indique clairement l'existence d'interactions entre le catalyseur et le phénylacétylene.

Particulièrement, la bande caractéristique du C-H terminale qui apparait avec le phénylacétylene pur à 3228 cm^{-1} est déplacée vers 3290 cm^{-1} sur le catalyseur ce qui indique une modification de l'environnement électronique et stérique de cette liaison. Il semble donc que le C-H terminal est toujours présent mais vraisemblablement il est engagé dans adsorption à la surface du catalyseur. Ces constats orientent beaucoup plus vers une activation du type I et non pas une activation du type II qui supposerait la disparition de la liaison C-H et la formation d'une nouvelle liaison métal-carbone.

III.1.2. Caractérisation par spectroscopie Raman:

De la même manière que la caractérisation par spectroscopie FT-IR, nous avons réalisé des caractérisations par spectroscopie Raman pour le phénylacétylene pur, le catalyseur seul et le catalyseur après réaction avec le phénylacétylene. Ces spectres sont regroupés dans la figure (33).

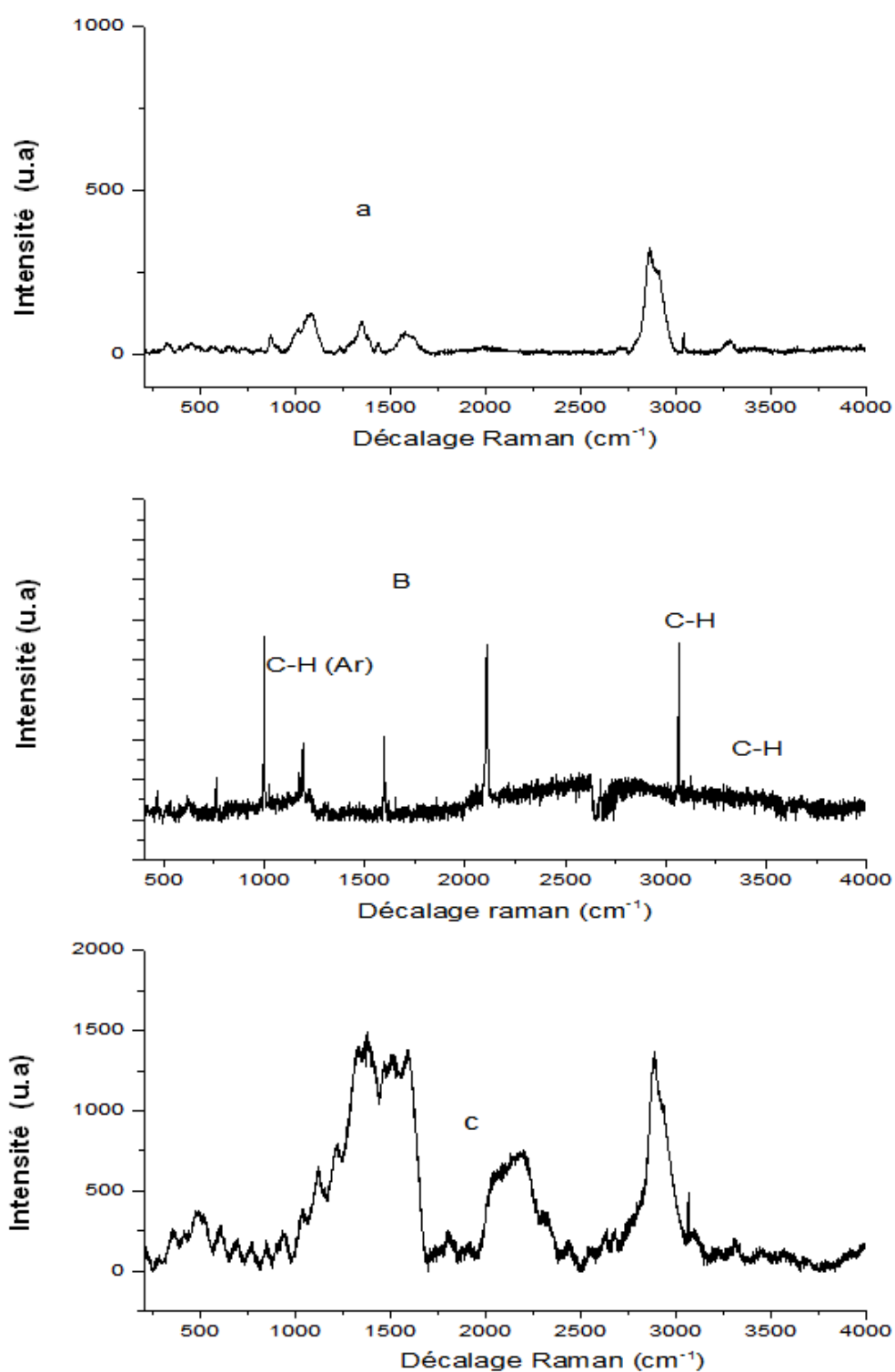


Figure 33 : Spectres Raman du catalyseur seul (a), du phenylacetylene pur (b) et du catalyseur après réaction avec phenylacetylene (c)

Le spectre du phénylacétylène pur (figure 33b) présente des bandes caractéristiques qui sont regroupés dans le tableau (24).

La comparaison des spectres (a) et (c) montre une grande modification du spectre du catalyseur après l'ajout du phénylacétylène. Ce changement est très visible dans la région 1000 - 2600 cm^{-1} où de nouvelles bandes sont apparues. Les bandes présentent dans cette région indiquent la présence du phénylacétylène en interaction avec le catalyseur. En particulier les bandes 1000 - 1500 cm^{-1} qui sont caractéristiques des C-H aromatiques et les bandes autour de 2100 cm^{-1} qui sont caractéristiques du $\text{C}\equiv\text{C-H}$ acétylénique. Nous remarquons aussi que la bande du C-H terminal qui apparait avec phénylacétylène pur à 2857 cm^{-1} est fortement décalée vers 2880 cm^{-1} .

Tableau 24 : Les bandes Raman du phénylacétylène pur

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution des bandes Raman
162	C-C=
353	C-CCH
514	C-C \equiv C
620	C \equiv C-H
761	C-C
1100 -1600	C-H aromatique
2110-2140	C \equiv C stretch
3100	\equiv C-H terminale

Tableau 25 : Les bandes Raman du catalyseur seul et le catalyseur après réaction avec le phénylacétylène

Attribution	Nombre d'onde (cm^{-1})		
	Catalyseur seul	Catalyseur réaction avec phénylacétylène	après avec
C-H	2857	2880	
NH2	1341	Confondus avec les liaisons de phénylacétylène adsorbé	
C-H	1067		
CO	1582		
C-NH-C	317		

En conclusion à cette étude de l'interaction entre le catalyseur et le phénylacétylène, Nous sommes en mesure de dire que les résultats indiquent clairement

1. la présence des bandes des C-H aromatiques sur le catalyseur dans la région 1000 - 1500 cm^{-1} . Ces bandes sont légèrement déplacées vers les longueurs d'onde les plus élevées. Cela montre que le noyau aromatique du phénylacétylène est présent sur le catalyseur. Le déplacement des bandes indiquerait une modification du voisinage électronique de ce noyau d'où la proposition d'un rapprochement stérique entre le noyau et la surface du catalyseur.

2. La présence de la bande caractéristique du C-H terminal mais fortement dépalcée. Ainsi, la proposition d'une activation du phénylacétylène selon le mode (a) serait favorisée par rapport à la proposition (b).

III .2. Réaction de CH_2Cl_2 avec Cu/Chitosan

III .2.1. Caractérisation par spectroscopie FT-IR

Les spectres FT-IR du catalyseur seul, du dichlorométhane pur et du catalyseur après réaction avec le dichlorométhane sont regroupés dans la figure (34).

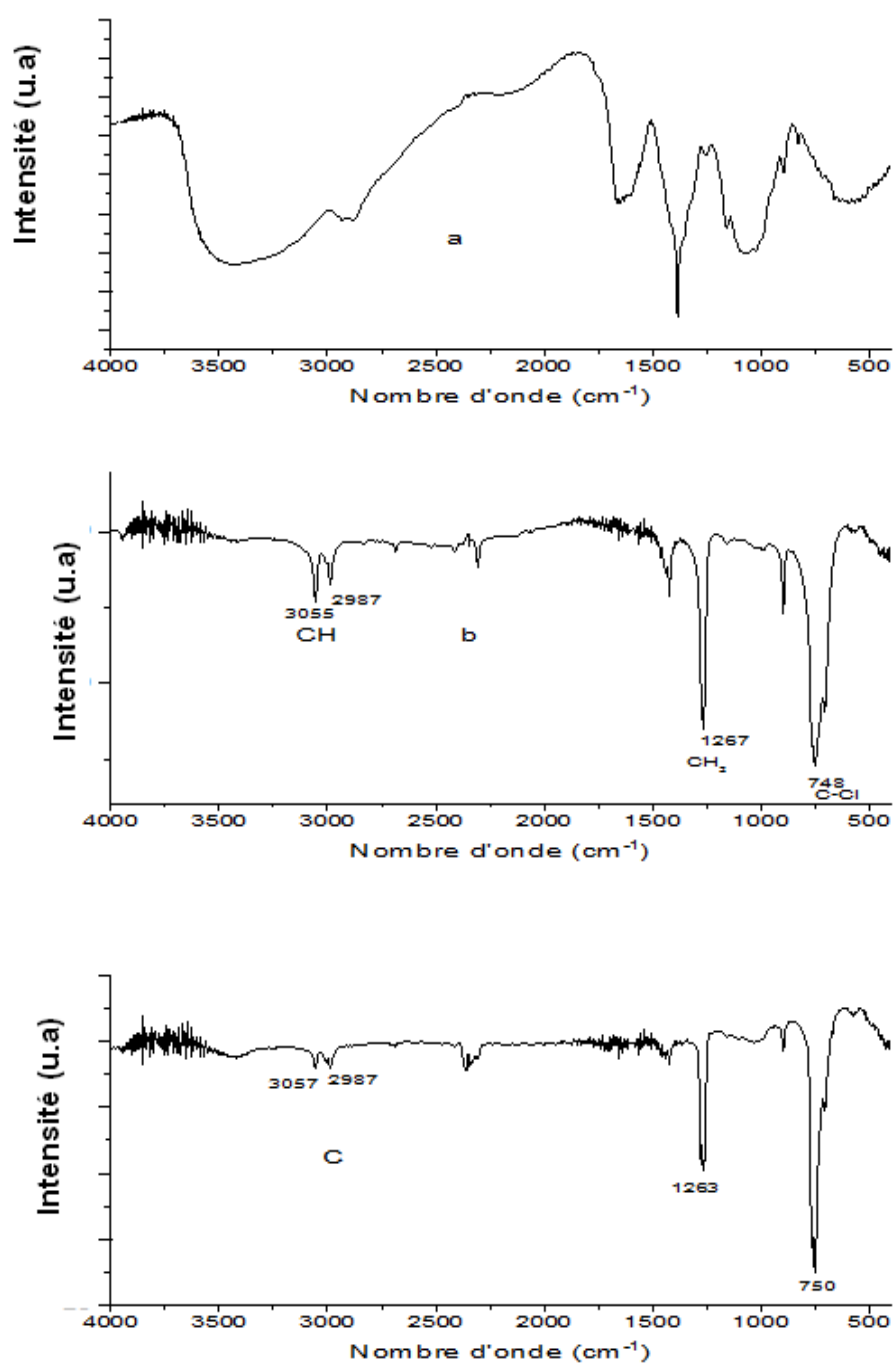


Figure 34 : Spectre FT-IR du catalyseur seul (a), du dichloromethane pur (b) et dichloromethane après réaction avec le catalyseur (c)

Le tableau 26 présente les bandes FT-IR du dichlorométhane pur et le dichlorométhane après la réaction avec le catalyseur

Tableau 26 : Les bandes FT-IR du dichlorométhane pur et du catalyseur catalyseur après réaction avec le dichlorométhane

Attribution	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	
	Dichloromethane	Dichloromethane après réaction
CH	3055,2987	3057,2967
CH2	1267	1263
C-Cl	748	750

La comparaison entre les deux spectres FT-IR de dichlorométhane pur (Figure 34 b) et le dichlorométhane après réaction avec le catalyseur (Figure 34c) montre un léger déplacement des bandes de dichlorométhane (Tableau 26) et qui devient moins intense et plus fine après la réaction avec le catalyseur (Figure 34 b).

Ces résultats montre qu'il y'a une adsorption du dichlorométhane sur la surface du catalyseur.

III.2.2. Caractérisation par spectroscopie Raman:

La réaction de dichlorométhane avec le catalyseur a été effectuée pour comprendre le mécanisme d'activation de la liaison C-Cl par le catalyseur. Les spectres Raman du catalyseur seul et du catalyseur après traitement au dichlorométhane sont présenté dans la Figure (35)

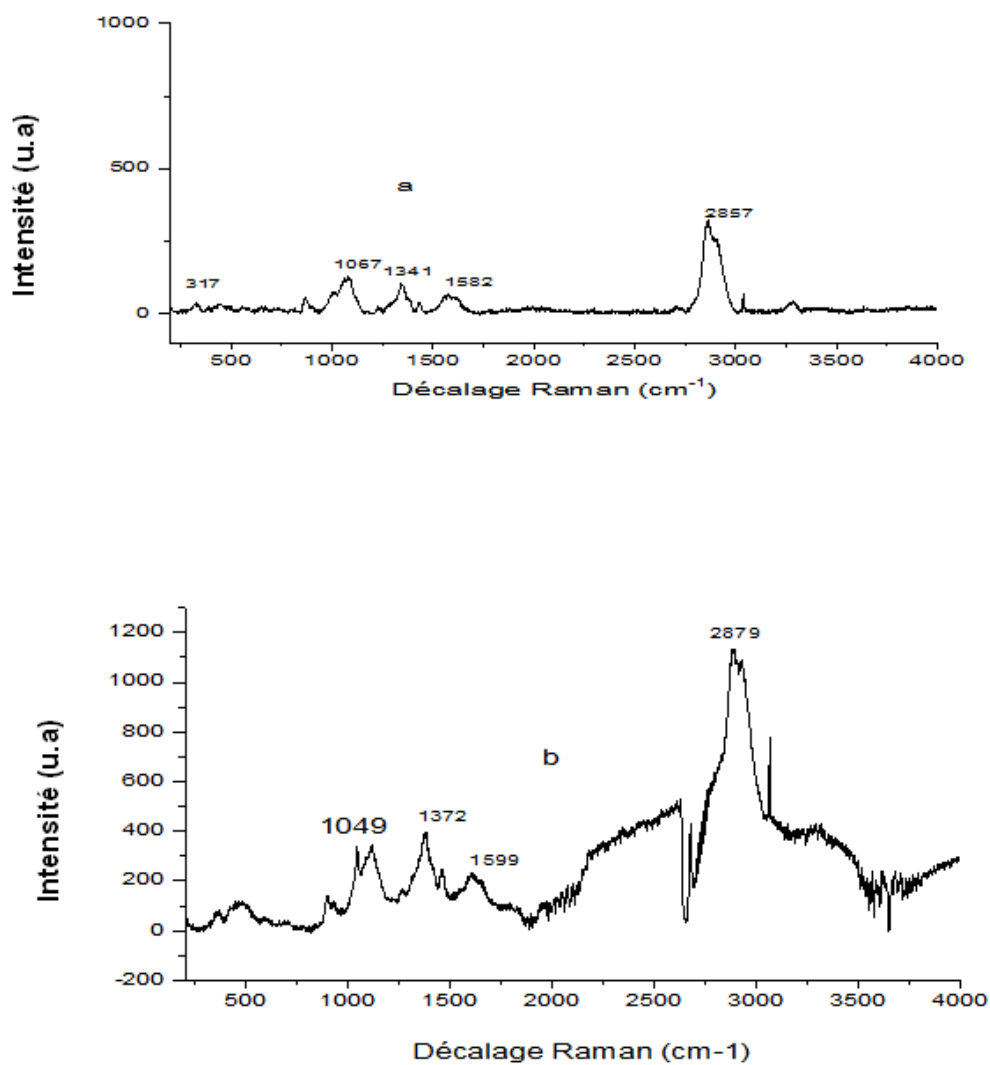


Figure 35 : Spectre Raman du catalyseur seul (a) et du catalyseur après réaction avec le dichlorométhane (b)

Tableau 27 : les bandes Raman du catalyseur seul et du catalyseur après réaction avec le dichlorométhane

Attribution	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	
	Catalyseur	Catalyseur après réaction avec le dichlorométhane
C-H	2857	2879
CO	1582	1599
NH2	1341	1372
CH	1067	1049
C-NH-C	317	319

La comparaison des spectres (Figure 35) montre qu'il y'a un léger déplacement des bandes de catalyseur, ce déplacement est due à l'interaction à la surface du catalyseur avec le CH₂Cl₂ (Tableau 27)^[10].

Dans le spectre du catalyseur après réaction avec le dichlorométhane (Figure 35b), nous remarquons l'augmentation de l'intensité de la bande (2857 cm⁻¹) (si on compare la bande de CH de catalyseur avec le catalyseur après réaction avec le dichlorométhane (figure 35a)) cela confirme que les liaisons C-H à 2879 cm⁻¹ (figure 35b) sont adsorbées sur le catalyseur, par contre aucune bande caractéristique la liaison C-Cl qui sont situés à 280, 701^[11] cm⁻¹ n'a été remarquée dans le spectre de catalyseur après réaction avec dichlorométhane (figure 35b). Le CH₂Cl₂ se décomposerait sur le catalyseur pour donner du l'intermédiaire -CH₂ adsorbé sur la surface du catalyseur et du -CCl₂ qui se désorberait facilement et se transformerait en HCl.

III.3. Réaction de diéthylamine avec Cu/Chitosan

Pour avoir l'activité de diéthylamine, il faut le déprotoner et former un anion. Comme la réaction que nous étudions se fait sans ajout de base qui permettrait de faire cette déprotonation, nous nous sommes proposés de vérifier si cela pourrait se faire à la surface du catalyseur seul.

III.3.1. Caractérisation par spectroscopie FT-IR

Les spectres FT-IR du catalyseur seul, de diéthylamine pur et du catalyseur en réaction le diéthylamine sont présentés dans la Figure 36

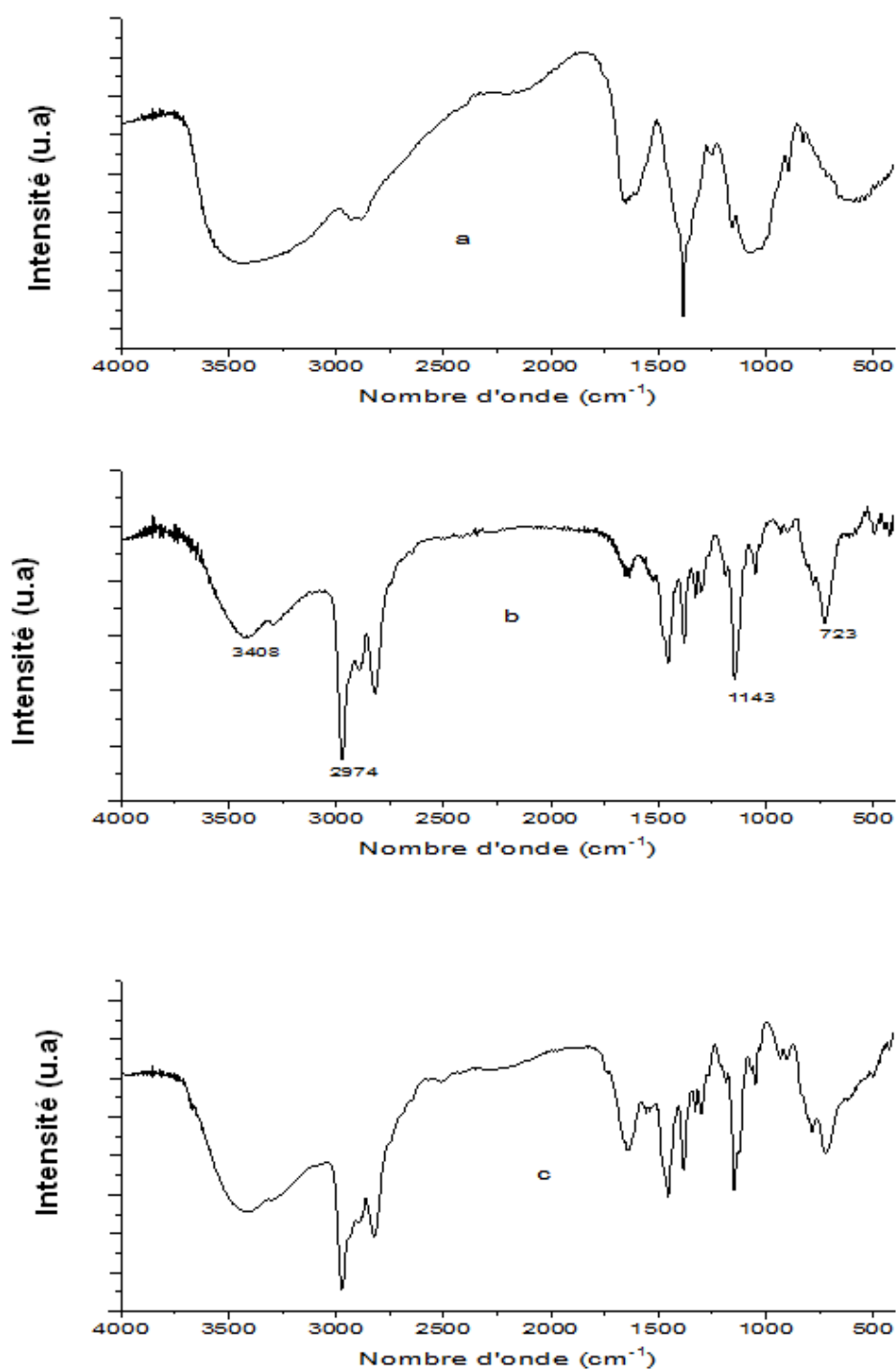


Figure 36: Spectres FT-IR du catalyseur seul (a) de diéthylamine pur (a) et diéthylamine après réaction avec le catalyseur (c)

Nous constatons que toutes les bandes du diéthylamine pur sont présente sur le catalyseur après traitement. Cela montre que le diéthylamine s'adsorbe sur le catalyseur. Cependant, aucune nouvelle bande n'a été mise en évidence notamment celle qui indiquerait la présence d'une amine déprotonée.

Tableau 28 : Bandes FT-IR du diéthylamine pur et du diéthylamine en réaction avec le catalyseur catalyseur

Attribution	Nombre d'onde (cm-1)	
	Diethylamine	Diethylamine après réaction
N-H	3408	3408
	723	723
C-C	1047	1046
CH	2974	2973
C-N	1143	1143

III.3.2. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman du catalyseur seul et le catalyseur après réaction avec le diéthylamine sont présentés dans la Figure 37

Les bandes Raman du diéthylamine pur sont présentées dans le Tableau 29

Tableau 29 : les bandes Raman de diéthylamine

Attribution	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
N-H	3374
N-H	735
CH ₃	1100-2900
CNC	365
CNH	725

Les résultats de caractérisation par spectroscopie Raman confirment la conclusion réalisée suite à la caractérisation par spectroscopie FT-IR.

En effet, on remarque que toutes les bandes indiquant l'adsorption du diéthylamine sur le catalyseur sont visibles sur le spectre figure 7b en particulier

- Une bande à 3000 cm^{-1} attribuée à la liaison N-H de diéthylamine
- Des bandes dans la zone $3000 - 2400\text{ cm}^{-1}$ attribuées aux liaisons C-H, C-N du diéthylamine

Nous ne constatons aucune nouvelle bande ou décalages significatifs des bandes du diéthylamine qui laisserait penser à la formation d'un nouvel intermédiaire issu de la déprotonation de l'amine par un effet de base direct du catalyseur

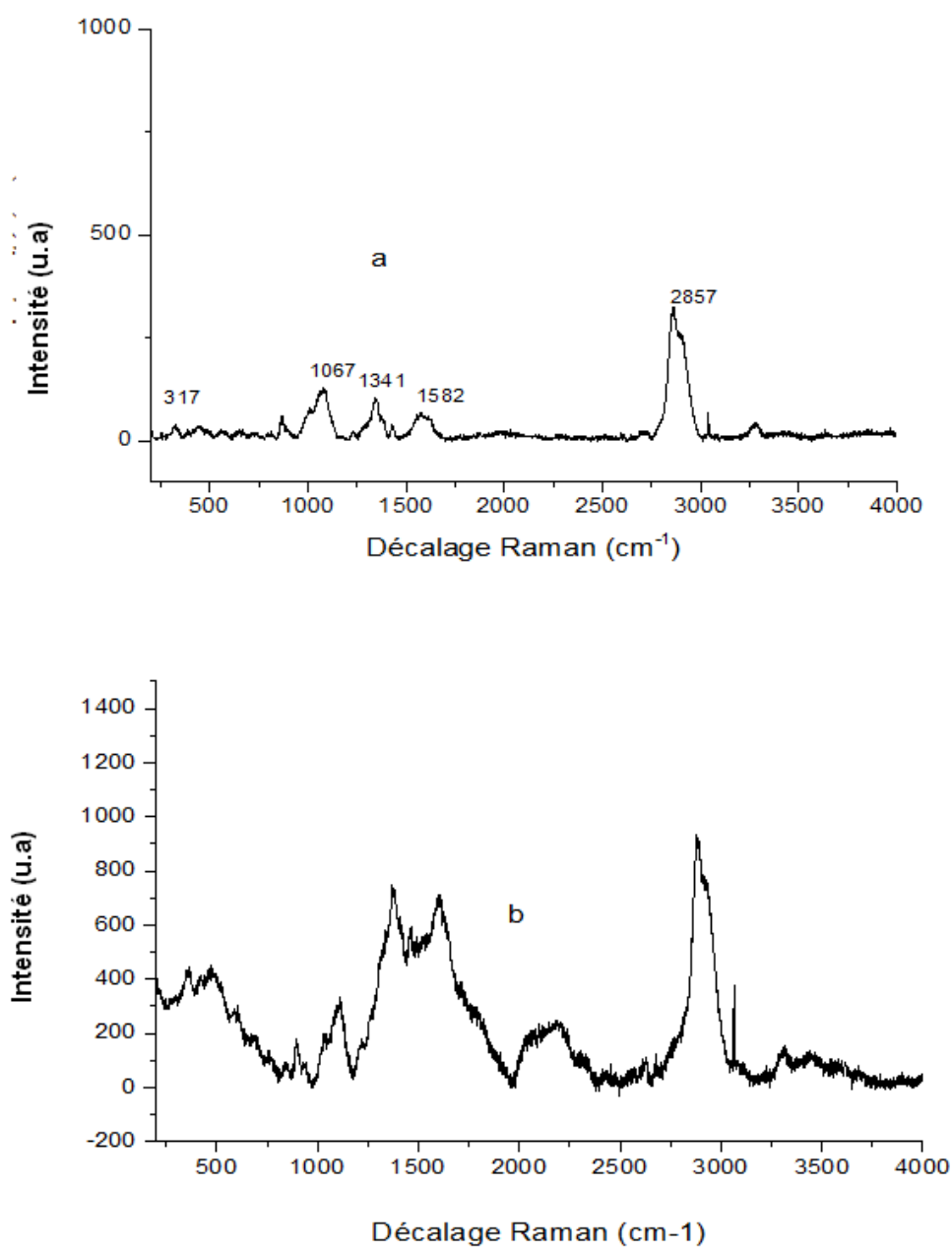


Figure 37 : Spectres Raman du catalyseur seul (a) et catalyseur après réaction avec le diéthylamine (b)

III.4. Réaction de CH_2Cl_2 , diéthylamine avec Cu/Chitosan

Dans le mécanisme 2 nous avons proposé que la deuxième étape serait la réaction entre le diéthylamine et le dichlorométhane. Afin de vérifier cette proposition les deux produits ont été mis en contact avec le catalyseur dans les conditions de la réaction. Le catalyseur a été par la suite caractérisé par spectroscopies FT-IR et Raman.

III.4.1. Caractérisation par spectroscopie FT-IR

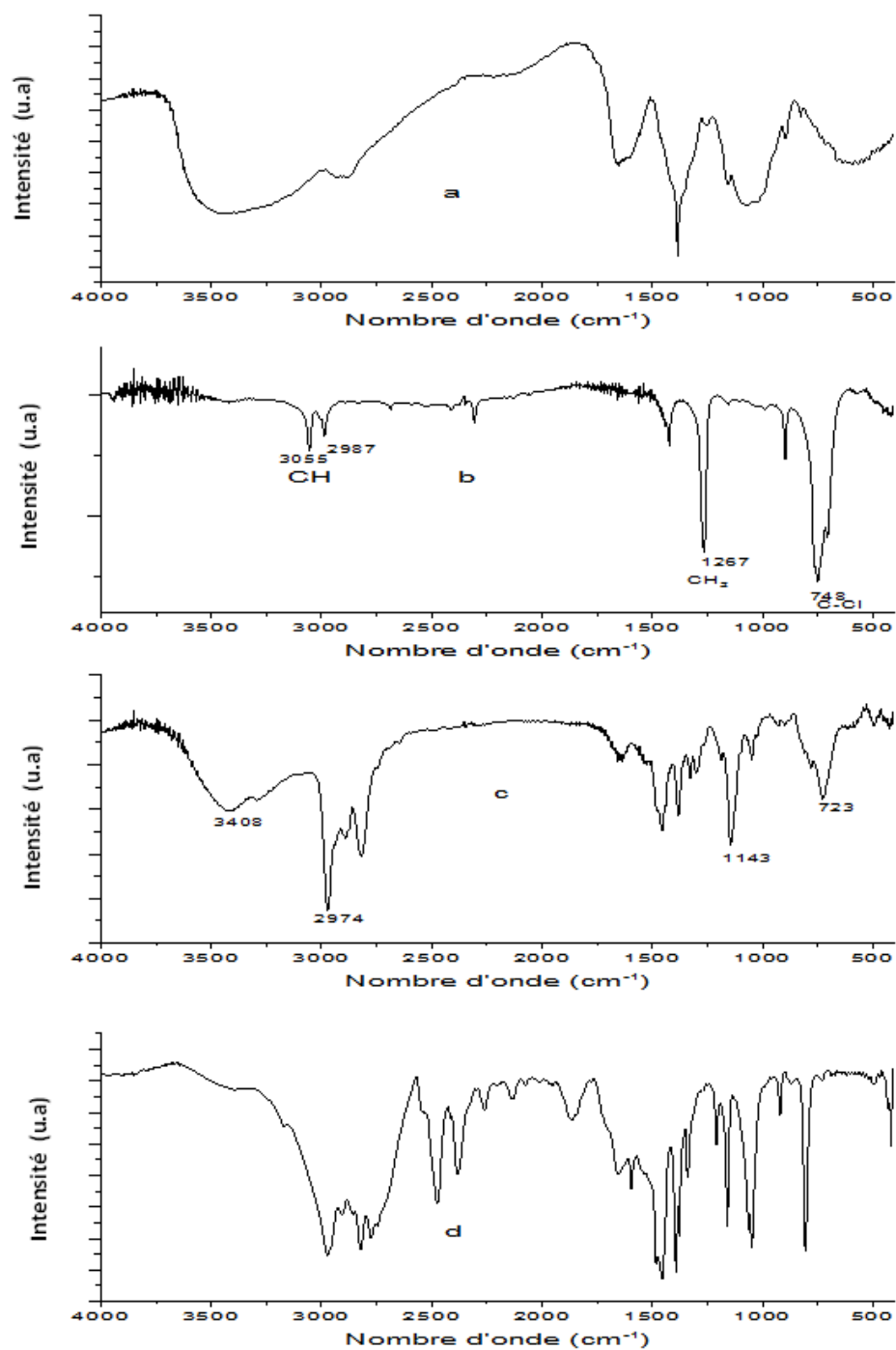


Figure 38 : Spectres FT-IR du dichloromethane pur (a), diethylamine pur (b) et le catalyseur après réaction entre dichloromethane et le diethylamine (c)

La comparaison entre les trois spectres permet de constater :

1. La présence dans le spectre du catalyseur après traitement (...c) des bandes caractéristiques du CH₂ du dichlorométhane.
 2. La disparition de bande large du N-H du diéthylamine à 3408 cm⁻¹
 3. L'important déplacement de la bande à 750 cm⁻¹ liée à la liaison -C-Cl
 4. L'apparition de deux nouvelles bandes dans la zone 2500-2600 cm⁻¹ indiquant la formation d'une nouvelle liaison non existante dans le dichlorométhane et le diéthylamine.
- Ces résultats montrent qu'effectivement, il y a eu réaction entre le dichlorométhane et le diéthylamine en présence du catalyseur.

III.4.2. Caractérisation par spectroscopie Raman

La comparaison des trois spectres de la Figure 39 montre qu'il ya toujours une adsorption sur le catalyseur, des bandes sont ajoutées aux bandes correspond au catalyseur.

- L'augmentation de l'intensité de la bande située entre 276 et 788 dans la Figure 39 c qui correspond à la liaison C-Cl qui est confondue avec les liaisons de catalyseur qui se situe dans cette zone
- L'absence de la bande attribuée à la liaison N-H dans la Figure 39 c qui est présente dans la Figure 9 b lors de l'adsorption de diéthylamine sur le catalyseur, donc l'activation de diéthylamine se fait au niveau de la liaison N-H.
- En comparant la bande C-H (2876 cm⁻¹) dans la figure (39a) de catalyseur et dans le spectre (9c) de catalyseur après réaction avec le diéthylamine et le dichlorométhane nous remarquons que l'intensité de cette bande est augmentée ce qui confirme qu'il y'a d'autre C-H qui s'ajoute (ce sont les C-H de dichlorométhane ou de diéthylamine)
- La présence des bandes entre 1200 et 2400 cm⁻¹ correspond aux liaisons C-H (Figure 39 C)

Les résultats de caractérisation par spectroscopies FT-IR et Raman montrent clairement qu'il y'a réaction entre le diéthylamine au niveau de sa fonction amine et le dichlorométhane. Ceci permet de suggérer la formation de l'intermédiaire ci-dessous. selon le chemin réactionnel proposé dans le schéma (28)

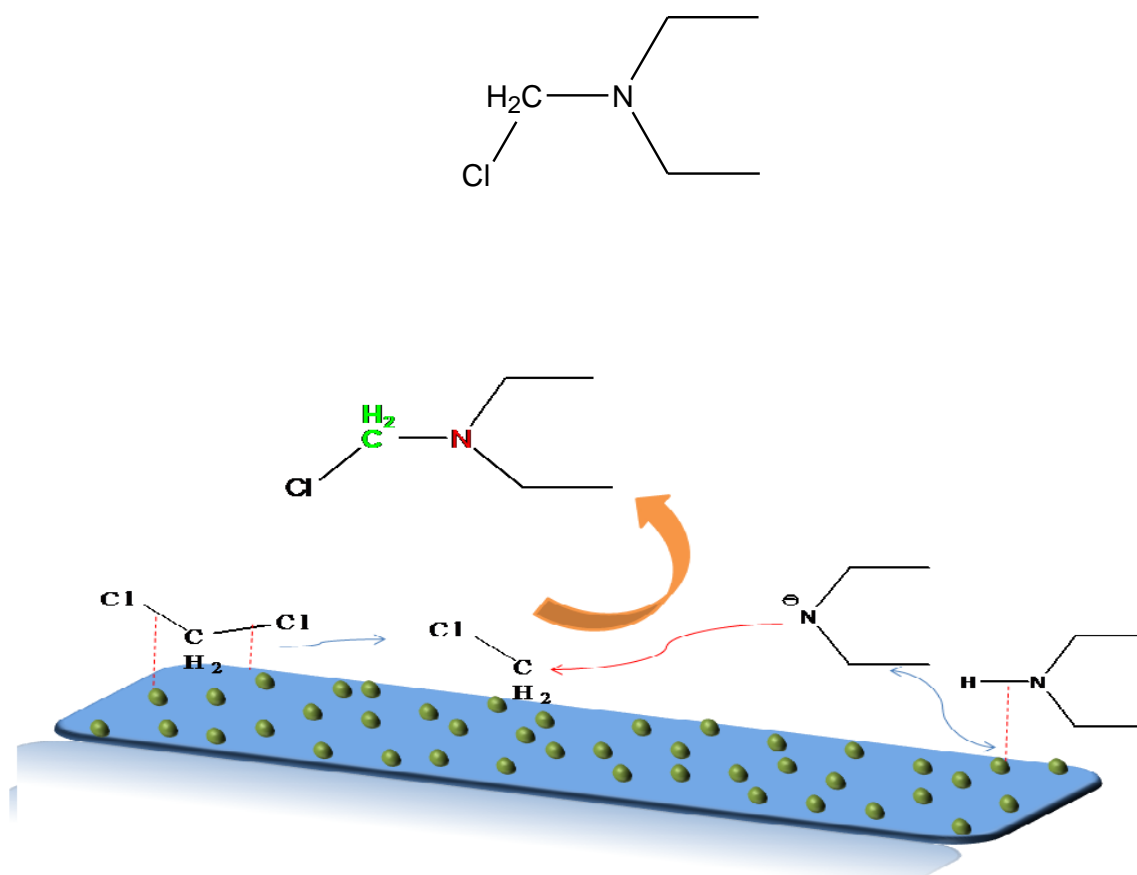


Schéma 28 : mécanisme de la réaction de diéthylamine avec le dichlorométhane en présence de catalyseur

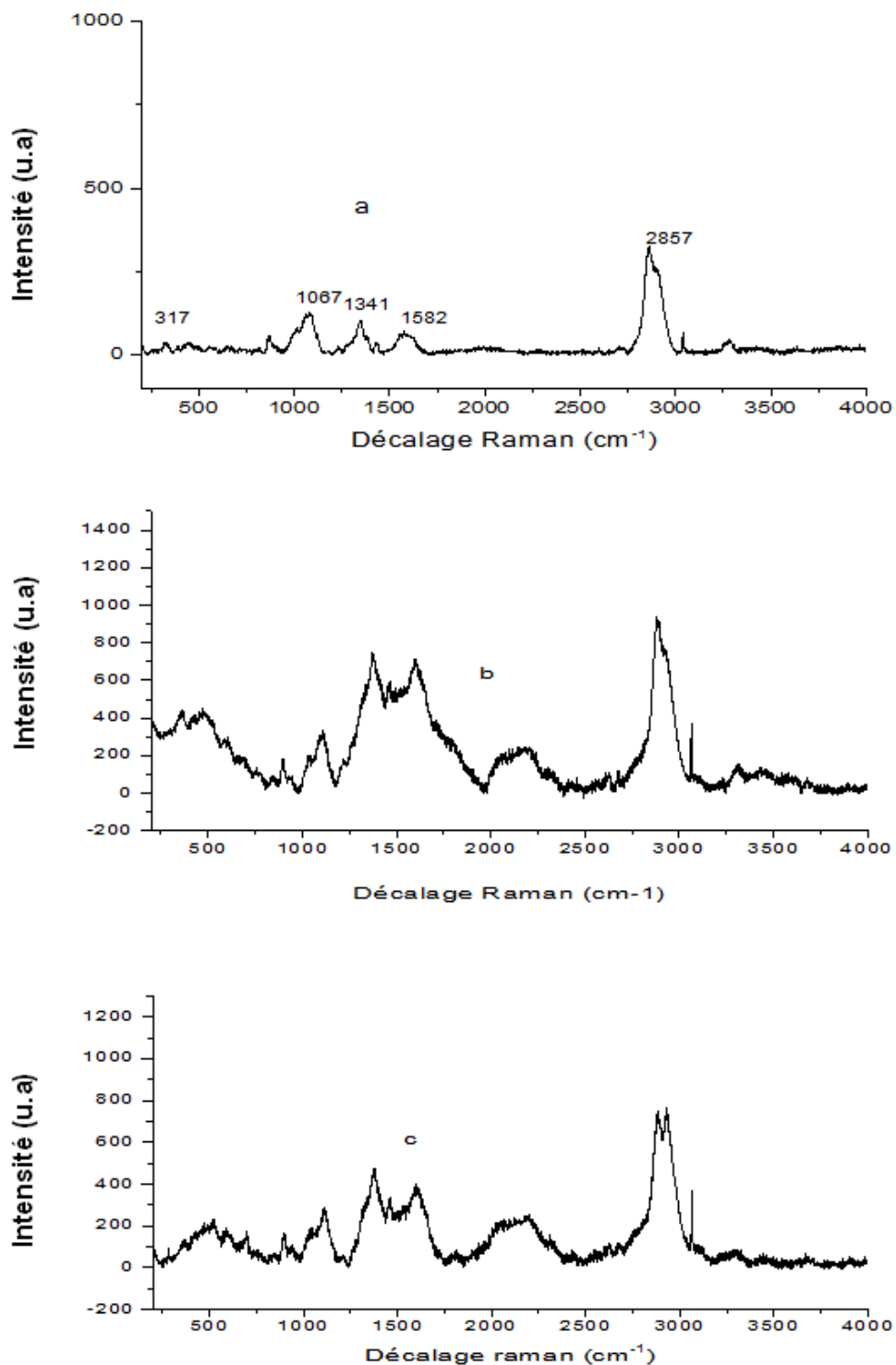


Figure 39 : Spectres Raman du catalyseur seul (a), du catalyseur après réaction avec le diéthylamine (b) et du catalyseur après réaction avec le diéthylamine et le dichlorométhane (c)

III.5. Réaction de catalyseur, phénylacétylene et dichlorométhane

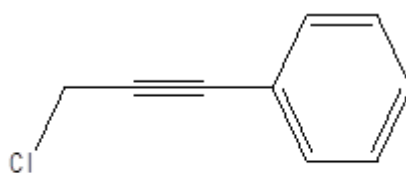
Afin de vérifier l'une des étapes clés dans la proposition de mécanisme 1 celle qui consiste à la formation d'un intermédiaire réactionnel issu de la réaction entre le phénylacétylene et le dichlorométhane nous avons effectué la réaction de catalyseur avec phénylacétylene et le dichlorométhane; les réactifs et le catalyseur après réaction sont caractérisés seulement par spectroscopie Raman.

III.5.1. Spectroscopie Raman

La Figure 40 présente les spectres Raman de catalyseur seul (a), le catalyseur après la réaction avec le phénylacétylene (b) le catalyseur après la réaction avec le dichlorométhane (c) et le catalyseur après la réaction avec le phénylacétylene et le dichlorométhane (d)

Le spectre de catalyseur après réaction (d) présente les mêmes bandes de catalyseur seul dans la partie comprise entre 100 et 1800 Cm^{-1} . La deuxième partie présente les mêmes bandes de DCM (figure 10d) et l'absence totale des bandes caractéristiques au phénylacétylene.

Il n'y a pas une bande ou un déplacement de spectre qui montre qu'on a formation directe de produit c qui est le propargyl chlorique issu de la réaction directe de l'alcyne avec CH_2Cl_2 .



1-(3-chloroprop-1-ynyl)benzene

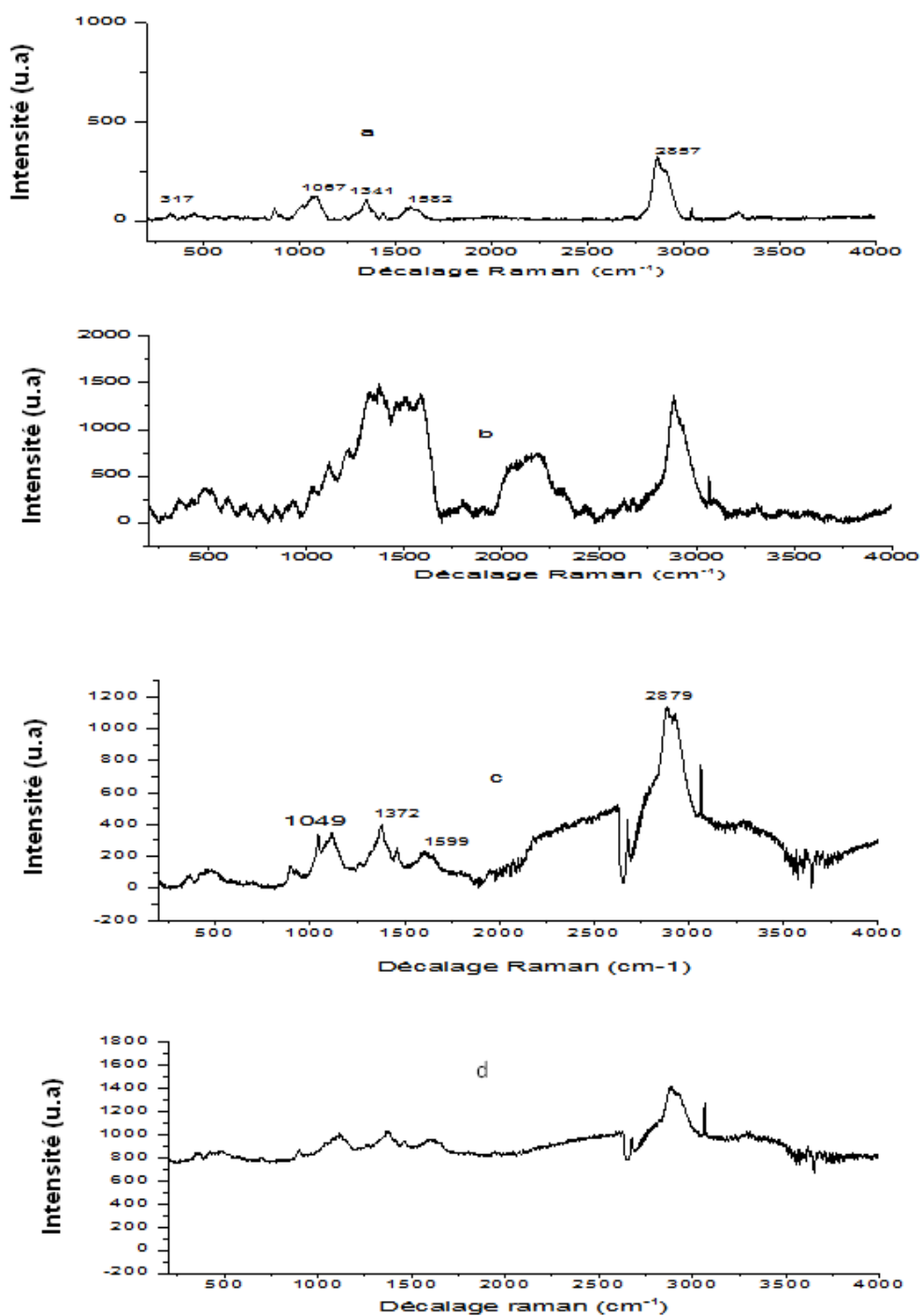


Figure 40 : Spectre Raman de catalyseur (a) catalyseur après réaction avec le phenylacétylene (b)catalyseur après réaction avec le dichlorométhane (c)catalyseur après la réaction avec le dichlorométhane et le phenylacetylene (d)

Conclusion :

Les travaux réalisés dans le cadre de cette étude mécanistique avaient pour objectif de vérifier la possibilité de réalisation de certaines étapes hypothétiques du chemin réactionnel.

En effet, suite aux études bibliographiques, nous avons proposé la vérification de deux mécanismes les plus probables

Le 1^{er} mécanisme, propose une première étape de formation d'un propargylchlorure par activation de l'alcyne et du dichlorométhane par catalyseur, qui réagit par la suite avec l'amine pour donner le propargylamine correspondant (schéma 1).

Le 2^{ème} mécanisme, propose la formation d'un produit issu de la réaction entre l'amine et le dichlorométhane en présence de catalyseur qui réagira par la suite avec l'alcyne préalablement adsorbé à la surface du catalyseur (schéma 2).

La méthodologie de cette étude à consister à réaliser différentes étapes des deux mécanismes séparément et de faire un suivi par spectroscopies FT- IR et Raman

Les résultats obtenus montrent que :

1. L'alcyne est activé sur le catalyseur au niveau la liaison acétylénique par une adsorption en mode horizontal et non pas en mode vertical.
2. L'activation en même temps du dichlorométhane et de l'amine sur le catalyseur a été mise en évidence
3. La déprotonation directe de l'amine sur le catalyseur n'a pas été confirmée

Ces constatations permettent de favoriser le chemin réactionnel proposé dans le mécanisme 2 comme rappelé dans le schéma ci-dessous

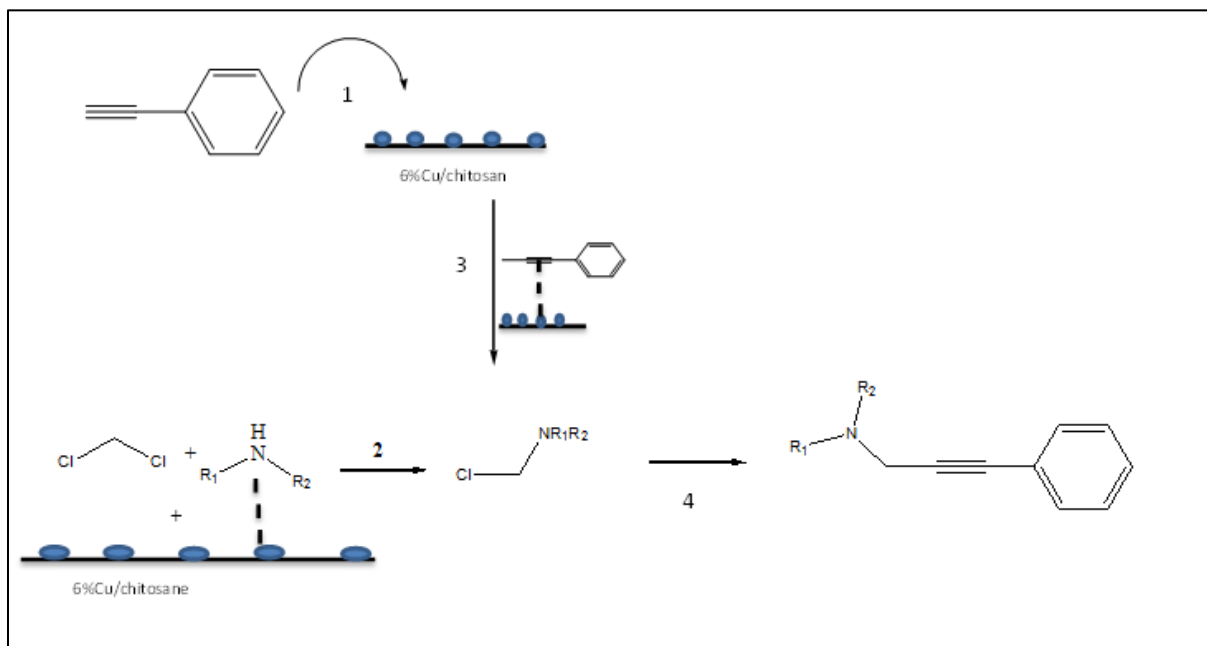


Schéma 29 : Mécanisme proposé pour le couplage AHA

Références

- [1] P. Maurice, *Les plans d'expériences par la méthode Taguchi* **1997**.
- [2] Z. Garba, I. Bello, A. Galadima and A. Lawal, *Karbala International Journal of Modern Science* **2016**, 2, 20.
- [3] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments* **2017**.
- [4] M. Fadil, A. Farah, B. Ihssane, T. Haloui and S. Rachiq, *Journal of Materials and Environmental Science* **2015**, 6, 2346.
- [5] A. Nair, A. Makwana and M. Ahammed, *Water Science and Technology* **2014**, 69, 464.
- [6] C. Wei and C.-J. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 9584-9585.
- [7] M. Bensaad, A. Berrichi, R. Bachir and S. Bedrane, *Catalysis Letters* **2021**, 151, 1068-1079.
- [8] H. Xu, J. Wang, P. Wang, X. Niu, Y. Luo, L. Zhu and X. Yao, *RSC advances* **2018**, 8, 32942-32947.
- [9] F. Tao, M. H. Qiao, Z. H. Li, L. Yang, Y. J. Dai, H. G. Huang and G. Q. Xu, *Physical Review B* **2003**, 67, 115334.
- [10] M. L. Patterson and M. J. Weaver, *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, 89, 5046-5051.
- [11] J. Melville and J. Raberg, **2014**.
- [12] G. Gamer and H. Wolff, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1973**, 29, 129-137.

Conclusion Générale

Les études réalisées dans de thèse rentrent dans le cadre du développement et de la mise au point de nouvelles voies de synthèse de produits chimique respectueuses des principes de chimie verte et particulièrement le principe d'économie d'atome.

Pour cela la synthèse de propargylamines via une méthode MCR en présence d'un catalyseur hétérogène bio-compatible a été envisagée.

En effet, les propargylamines sont des molécules souvent utilisées dans des formulations à usages thérapeutiques. Leur synthèse nécessite un niveau d'exigence très élevé.

Ainsi, des catalyseurs à base de chitosane, qui est un biopolymere naturel, modifié par des nanoparticules de Cu ont été mis au point et utilisé pour la synthèse de différentes propargylamines par couplage AHA d'un alcyne, du dichlorométhane et d'amine et couplage A3 d'alcyne, d'aldéhyde et d'amine

Les nanoparticules de cuivre ont été déposé sur le chitosane par la méthode Dépôt par Précipitation à l'Urée (DPU). En effet, cette méthode connue pour son utilisation pour le dépôt des nanoparticules d'or sur des supports oxydes est envisagée pour la première fois avec un support non minérale.

Le chitosane et le chitosane modifié par les nanoparticules de Cu préparés ont été caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques et spectroscopiques en l'occurrence la Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA), l'ATG, les spectroscopies FT-IR et Raman, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie XPS et les microscopies à Balayage (MEB) et à transmission électronique (MET)

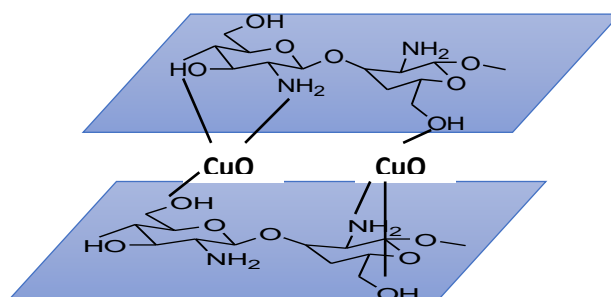
Ces caractérisations ont permis de :

- ✓ Confirmer que la méthode de DPU peut être utilisé pour déposer du Cu sur chitosane
- ✓ La caractérisation par ATG montre que le chitosane et le Cu/chitosane ont une résistance thermique qui peut aller jusqu'à 300°C, ce qui permet d'envisager leur application en catalyse même dans des conditions de température assez importante.
- ✓ Les spectroscopies FTIR et Raman montrent l'existence d'espèces OH et NH en surface du chitosane et du Cu /chitosane. Ces espèces confèrent à ces matériaux des propriétés acido - basiques très particulières qui peuvent être exploitées de manière efficaces pour des activités catalytiques.

Conclusion Générale

- ✓ La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) montre l'aspect cristallin du chitosane. Cet aspect est conservé après dépôt de Cu .
- ✓ Les microscopies MEB et MET mettent en évidence le caractère lamellaire du chitosan.
- ✓ Le MET confirme le dépôt de nanoparticule de cuivre de tailles moyenne de 4 nm en surface du chitosane.
- ✓ L'état d'oxydation (+2) de ces nanoparticules de Cu a été identifiée par XPS.

Ces résultats permettent de proposer le schéma ci-dessous des matériaux Cu/chitosane



Ces catalyseurs ont été utilisés dans la synthèse des propargylamines via une méthode MCR selon les couplages C-C AHA et A3.

L'optimisation des conditions opératoire a été réalisée en utilisant un plan d'expérience ce qui a permis de réduire considérablement le nombre d'expériences.

Ainsi, 11 propargylamines ont été synthétisées dans des conditions douces avec des rendements moyens et élevés par couplage AHA et A3.

Enfin, une étude fondamentale du mécanisme réactionnel a été réalisée et suivie par spectroscopies FT-IR et Raman. Cette étude a permis de proposer le chemin réactionnel représenté dans le schéma Ci-dessous.

L'étude de réutilisation du catalyseur a permis de confirmer sa bonne stabilité jusqu'à trois cycles.

Ce chemin préconise la formation d'un intermédiaire réactionnel issu de la réaction entre CH₂Cl₂ porteur du méthylène actif et de l'amine au lieu de la formation d'un intermédiaire issu de la réaction de l'alcyne et le CH₂Cl₂.

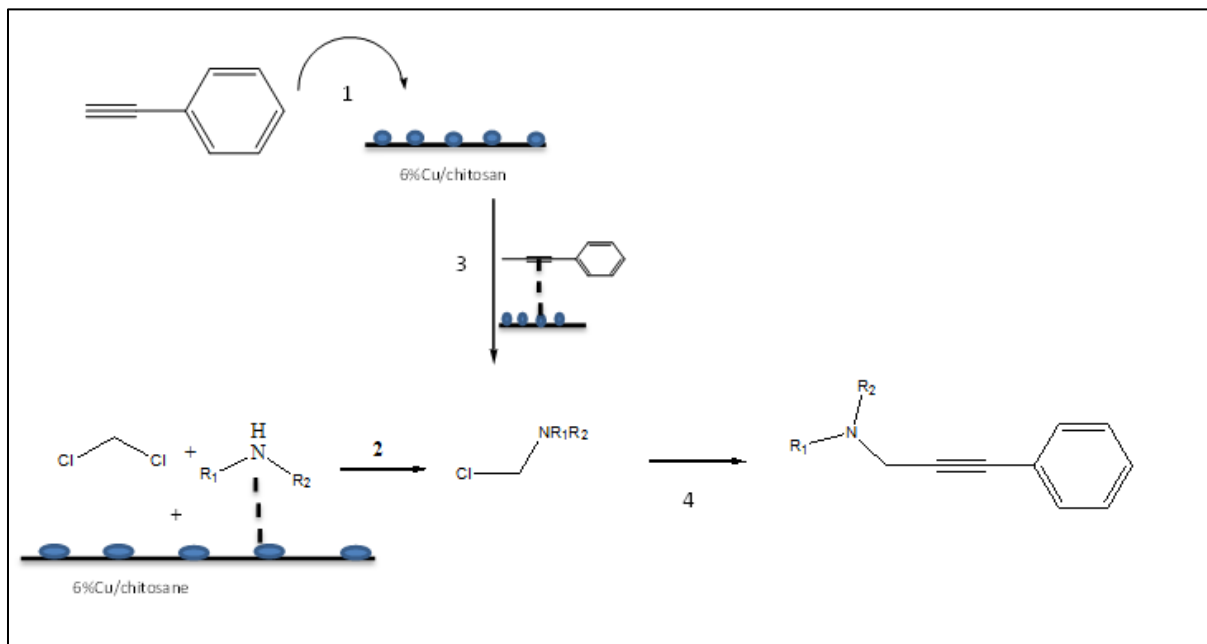


Schéma : Mécanisme de synthèse de propargylamine par couplage MCR AHA en présence du catalyseur Nps Cu/Chitosane

Une partie des résultats de cette thèse ont été soumis à l'INAPI pour la protection sous forme d'un Brevet.

Par ailleurs, les méthodes de synthèse mis au point dans cette thèse ont été utilisés dans le cadre d'une collaboration avec une autre famille de catalyseurs à base de bi-métaux supportés sur des oxydes. Ces travaux ont été publiés dans le journal *Catalysis Letters*.

Résumé

Le cuivre supporté sur la chitosane a été synthétisé par dépôt précipitation par l'urée. Ce catalyseur a montré une bonne activité dans la synthèse des propargylamines par le couplage AHA entre une amine, un alcyne et un dihaloalcane et aussi dans le couplage A3 entre un aldéhyde, un alcyne et une amine. Ce catalyseur est caractérisé par FTIR, DRX, ATG, BET et SAA, Raman XPS et MET. En outre un plan d'expérience par trois facteurs a été établie pour trouver les conditions optimale du couplage AHA. Enfin une étude mécanistique de couplage AHA a été fait et confirmé par infrarouge et Raman.

الخلاصة

تم تصنيع النحاس المدعوم بالكيتوزان عن طريق الترسيب مع اليوريا، أظهر هذا المحفز نشاطاً جيداً في تخليق البروبارجيلامينات عن طريق اقتران AHA بين أمين وألكين وثنائي كلوروميثان وأيضاً في اقتران A3 بين ألدهيد وألكين وأمين. يتميز هذا المحفز بـ FTIR و DRX و ATG و BET و SAA, Raman, XPS, MET بالإضافة إلى ذلك، تم إنشاء تصميم تجريبي ثلاثي العوامل لإيجاد الظروف المثلى لاقتران AHA وأخيراً تم إجراء دراسة ميكانيكية لاقتران AHA وتأكيداتها بواسطة الأشعة تحت الحمراء ورامان.

Abstract

Copper supported on chitosan was synthesized by deposition precipitation with urea. This catalyst showed good activity in the synthesis of propargylamines by the AHA coupling between an amine, an alkyne and a dihaloalkane and also in the A3 coupling between a aldehyde, an alkyne and an amine. This catalyst is characterized by FTIR, DRX, ATG, BET, SAA, Raman, XPS and MET. In addition an experimental design by three factors was established to find the optimal conditions of the AHA coupling. Finally a mechanistic study of AHA coupling was made and confirmed by infrared and Raman.