

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

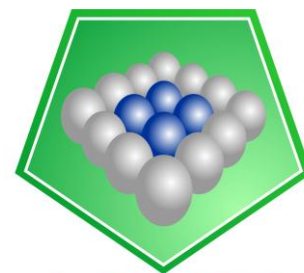
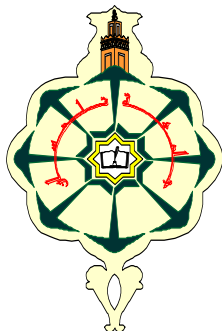
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE TLEMCEM

Faculté des Sciences

Département de chimie



LCSCO
Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

MEMOIRE

Pour l'obtention du Diplôme

De **MASTER EN CHIMIE**

Option : **Catalyse et chimie verte**

Présenté par :

DALI-YOUCHEF Raouf Fewzi

SYNTHÈSE DE PROPARGYLAMINES PAR DES CATALYSEURS Au-Co SUPPORTES SUR CeO₂

*****Soutenu le 23/06/2015, devant le Jury composé de :

Président	Ziani Cherif Chewki, Professeur à l'Université de Tlemcen
Encadreur	Bachir Redouane, Professeur à l'Université de Tlemcen
Examineurs	Choukhou-Braham Abderrahim, Professeur à l'Université de Tlemcen
	Banais-Hamidi Fatiha, MAA à l'Université de Tlemcen

2014/2015

Dédicaces

Avec l'aide de Dieu Le Tout Puissant, qui trace le chemin de ma vie, j'ai pu Réaliser ce modeste travail que je dédie :

Aux êtres les plus chers à mon cœur, ma mère, ma femme, mes enfants,

mon ami Hafid DALI-YOUCEF qui a cause de lui j'ai eu le courage de faire ce travail,

mes camarades de master que j'ai partagés des moments sympathiques,

Hafsa, Ahlem, chahrazed, Iman, Amina, Meriem, Fatima, Souad,

Mohammed et Mostapha.

A tous mes amis ainsi à toutes l'équipe du laboratoire qui ont la foi et l'amour

Et veille au bon déroulement du laboratoire.

Feuzi

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSO) de l'Université de Tlemcen, dirigé par le Professeur Redouane Bachir, à qui j'exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir acceptée dans son laboratoire.

Je tiens tout d'abord à remercier mon Co-encadreur, Melle Berrichi Amina, Doctorante, pour tous les efforts qu'elle a consenti tout au long de l'élaboration de ce travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'elle m'a toujours témoignée m'ont été d'une aide précieuse.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Ziani-Cherif Cheukki, Professeur à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je tiens également à remercier très sincèrement Monsieur Choukchou-Braham Abderrahim Professeur à l'Université de Tlemcen et Madame Banais-Hamidi Fatiha MAA à l'Université de Tlemcen, pour avoir acceptés de juger mon travail et faire parti de ce jury.

Enfin, je remercie tous les enseignants ainsi que tous mes collègues du «L. C. S. C. O» qui ont contribué par la bonne ambiance et leur dynamisme au plaisir que j'ai eu à venir chaque matin au laboratoire.

Sommaire :

- Introduction générale	1
Chapitre I. Partie Bibliographique :	
-I. Introduction :	2
-II. Synthèse de propargylamine.....	3
-II.1.Couplage A3.....	3
-II.2. Couplage KA2	5
-II.3. Couplage AHA.	5
-III. Les catalyseurs à base de nanoparticules d'or.....	6
- III.1. Propriétés physico-chimiques de l'or.....	6
-III.2. Définition des nanoparticules	7
- III.3. Propriétés optiques	7
- III.4. Propriétés chimiques.	8
- IV. Préparation des catalyseurs monométalliques à base d'or	8
-IV.1. Le support	8
-IV.2. Le sel précurseur	8
-IV.3. Méthodes de préparation des catalyseurs monométalliques à base de NPs d'or ...	8
-IV.3.1. Dépôt précipitation à l'urée (DPU)	9
-V. Préparation de catalyseur bimétallique à base d'or (co-DPU).....	9
-V.1 Méthodes de préparation des Catalyseurs bimétalliques à base d'or.....	9
-VI. Utilisation des catalyseurs à base d'or dans la synthèse des propargylamines.....	10
-VII. Références bibliographiques.....	11

Chapitre II. Partie Expérimentale

-I. Introduction.....	14
-II. Les produits utilisés dans ce travail.....	14
-II.1. Le sel précurseur.....	14
-III. Préparation du support.....	15
-IV. Préparation du catalyseur monométallique à base d'or par DPU.....	15
-V. Préparation du catalyseur bimétallique à base d'or par Co-DPU.....	16
-VI. Les techniques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs.....	17
-VI.1. Spectroscopie DRUV-Visible.....	17
-VI.2. La diffraction des rayons X.....	19
-VI.3. La microscopie électronique en transmission.....	20
-VI.4. Chromatographie.....	21
-VI.4.1. Chromatographie sur couche mince, Chromatographie sur colonne	22
-VII. La synthèse des propargylamines.....	22
-VII.Références bibliographiques.....	23

Chapitre III. Résultats et discussions.

-I. Introduction.....	24
-II. Caractérisations.....	24
-II.1. Caractérisations par DR UV Visible.....	24
-II.2. Caractérisations par DRX.....	27
-II.3. Caractérisations par MET.....	28
-III. Activité des catalyseurs bimétalliques dans le couplage AHA.....	30
-III.1. Activité des catalyseurs bimétalliques Au-Co/CeO ₂	30
-III.2. Etude de l'influence de la teneur du cobalt.....	30
-IV. Synthèse de propargylamines avec différentes amines	32
-V. Conclusion.....	33
-Références bibliographiques.....	34

INTRODUCTION GENERALE:

Dans son introduction dans le site de l'institut de la matière condensée et des nanosciences de l'université catholique de Louvain¹, le Professeur M. Haruta rappelle l'historique de l'utilisation des nanoparticules d'or comme suit « L'or a longtemps été considéré comme un élément inactif d'un point de vue catalytique (élément qui n'entraîne pas l'activation ou la modification de molécules chimiques à son contact). Cette vision a prévalu jusqu'en 1987, année où l'équipe du Professeur Masatake Haruta découvrit des propriétés catalytiques tout à fait remarquables de l'or lorsque celui-ci est sous forme de nanoparticules. En effet, en dessous de 5 nanomètres de diamètre les particules d'or sont capables d'activer efficacement des molécules chimiques. Ils ont montré que les nanoparticules d'or catalysent l'oxydation du monoxyde de carbone à (-70 °C)²».

Comme point de comparaison, en absence de catalyseur, cette réaction ne peut se faire que moyennant l'application de températures au-delà de 500 voire 600 °C.

Pour les chercheurs, l'oxydation du CO est devenu une réaction de référence³.

La clef de cette découverte fut la capacité à préparer pour la première fois d'aussi petites nanoparticules d'or par la méthode dite dépôt-précipitation et préparation de nanoparticules d'or.

D'un autre côté, la préparation de propargylamines, molécules à hautes valeurs ajoutées, par une voie de catalyse hétérogène est très importante.

Dans le cadre de ce travail, nous nous proposons d'étudier la synthèse de propargylamines par couplage AHA d'un alcyne (phényle acétylène), une amine (diéthylamine) et le dichlorométhane en présence d'un catalyseur bimétallique Au-Co/CeO₂.

1. [Http://www.uclouvain.be/470901.html](http://www.uclouvain.be/470901.html), 2012.
2. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon, *Journal of Catalysis*, 1993, **144**, 175-192.
3. C. W. Corti, R. J. Holliday and D. T. Thompson, *Applied Catalysis A: General*, 2005, **291**, 253-261.

CHAPITRE I

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.Introduction :

Au début du siècle dernier, les chimistes organiques ont commencé à utiliser plusieurs catalyseurs métalliques pour former des liaisons carbone-carbone et carbone-hétéroatome.

Le couplage C-C est une transformation qui permet l'association de deux ou plusieurs molécules. Depuis lors, la formation de ces produits en vue l'utilisation de divers métaux tels que Pd, Ni, Ru, Rh. Ces dernières années, nous avons vu une croissance phénoménale du nombre de transformations utilisant le catalyseur à base d'or, démontant qu'il est hautement sélectif¹.

Les réactions multi-composants(MCR) sont des réactions qui englobent plusieurs réactifs en même temps qu'on appelle one-pot : comme

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

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

Notre objectif est la synthèse des Propargylamines en présence de catalyseurs à base d'or. Ces propargylamines sont des blocs de construction polyvalents pour la synthèse organique. Ils sont généralement utilisés en tant que précurseurs pour la synthèse de composés contenant des hétérocycliques tels que des pyrrolidines, des pyrroles et des oxazoles, et des intermédiaires clés pour la synthèse de produits naturels. En outre, certains dérivés d'amine propargylique ont été confirmé comme puissants anti-apoptotique, des agents qui protègent les neurones contre leur suicide cellulaire. En effet, il a été démontré qu'ils retardent la nécessité d'une thérapie symptomatique chez les patients atteints de la maladie de Parkinson² et alzheimer³.

Classiquement, les propargylamines sont synthétisées par une attaque nucléophile d'acétylures de lithium ou des réactifs de Grignard sur les imines ou dérivés. Cependant, ces procédés nécessitent l'utilisation de quantités stoechiométriques de réactifs organo-métalliques et des conditions de réaction strictement contrôlées. En outre, la protection de groupes fonctionnels sensibles, comme l'aldéhyde, est nécessaire. Ainsi, il y a eu un intérêt continu pour développer l'utilisation des catalyseurs métalliques pour l'activation la liaison C-H des alcynes terminaux dans des conditions de réaction douces. Les complexes d'iridium, de l'indium, du zinc, du cuivre et d'argent ont été développé en tant que catalyseurs pour l'activation de l'acétylure par attaque nucléophile des ions iminium pour donner les propargylamines⁴.

Exemples de Propargylamines (schéma 1):

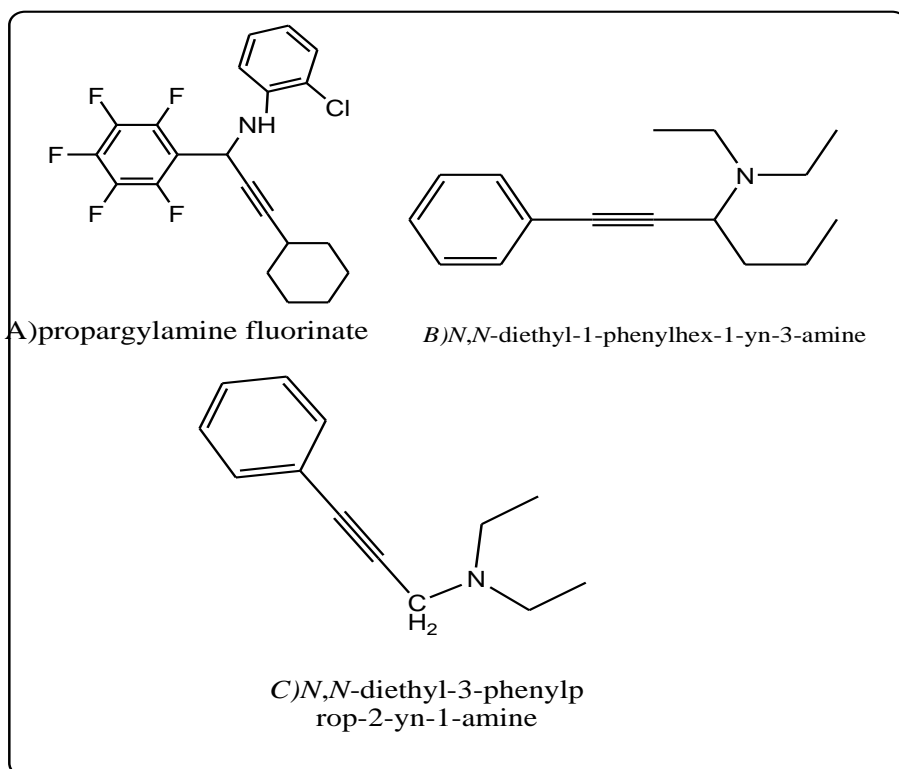
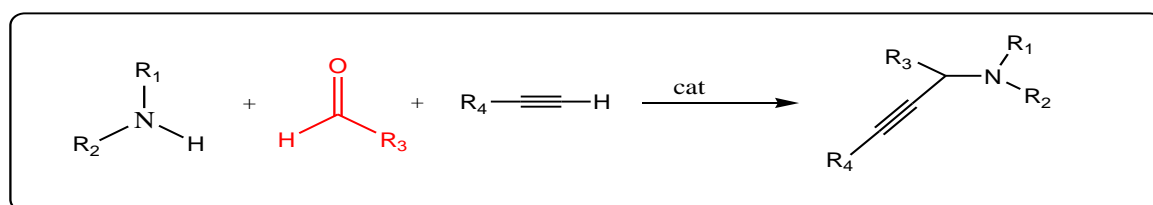


Schéma 1 : Structures de quelques propargylamines utilisées en industrie et en médecine

II. Synthèse de propargylamines : Les procédures de synthèses classiques étaient l'amination de propargyle électrophilique⁵, Puis il y a eu l'addition directe d'un alcyne terminal sur une imine catalysée par un métal. Puis une méthode de synthèse a été décrite⁶⁻⁸. Elle permet la réaction de trois composés en « one pot ». Réalisée en phase homogène, Cette méthode présente trois variantes qui sont les couplages A3 (Amine, Alcyne, Aldéhyde), KA2 (Ketone (qui est le cétone), Amine, Alcyne), AHA (Amine, Haloalcane, Alcyne). (Dans les trois cas on utilise les amines secondaires pour leurs forces nucléophiles).

II.1. Couplage A3 : Il a été décrit par plusieurs chercheurs comme étant la réaction entre un aldéhyde, un alcyne et une amine (schéma2).



Le tableau 1 résume les catalyseurs homogènes les plus utilisés en réactions de couplages A3

Tableau 1 : Catalyseurs homogènes utilisés en réactions de couplages A3

Catalyseur	conditions	R ^{dt}	référence
CuCl	MW, sans solvant	56%	9
CuBr	70°C, toluène, 5h, N ₂	41-91%	¹⁰
Zn poudre	CH ₃ CN reflux	95%	¹¹
MnCl ₂	Sans solvant, 90°C	98%	¹²
nano MgO	sous toluène ,100°C	91-98%	¹³
AgI	dans H ₂ O, 100°C,N ₂	47-99%	¹⁴
ZnS	CH ₃ CN , reflux 4-6 h	98%	¹⁵
NiCl ₂	sous toluène, Argon, 110°C	78-95%	¹⁶

D'autres catalyseurs comme Fe-I₂-CuBr¹⁷, CuI¹⁸ ont été aussi utilisés dans le couplage A3 en homogène, ainsi que différents complexes de cuivre¹⁹, InCl₃²⁰, InBr₃²¹, les complexes d'argent²², BiCl₃²³, NiCl₃²⁴ et les complexes d'Iridium²⁵. Le Zinc a été utilisé sous forme de ZnCl₂²⁶, Me₂Zn²⁷, ZnI₂²⁸.

Le couplage A3 a aussi été réalisé avec des catalyseurs hétérogènes. Le tableau 2 résume certains de ces catalyseurs ainsi que les conditions dans lesquelles les réactions ont été faites.

Tableau 2 : Catalyseurs hétérogènes utilisés en réactions de couplages A3

Catalyseur	conditions	R ^{dt}	référence
Cu/SBA-15	sous toluène et reflux à 70°C	95%	²⁹
nano CuO	Toluene, 90°C	95%	³⁰
Fe/TiO ₂	Micro onde	94%	³¹
CuNPs/MagSilica	Sans solvant ;100°C,air	94-98%	³²

D'autres catalyseurs hétérogènes ont été aussi utilisés dans le couplage A3 comme Nafion.NR50³³, CuHAP³⁴, Si(CH₂)₃SO₃CuCl³⁵, Cu-MOFs³⁶, Cu/C³⁷, Cu/Al³⁸, Cu-Ni³⁹, PS-NHC-Ag(I)⁴⁰, Ag NPs⁴¹, Ag/SBA15⁴², Ag/Ni-MOF⁴³, ZnO-IL/Ag NPs⁴⁴, In/SiO₂⁴⁵, Nano-Co₃O₄⁴⁶, Ag/ k10⁴⁷, Fe₃O₄/SBA-15⁴⁸.

II.2.Couplage KA2 : Le couplage KA2 consiste à faire réagir une cétone (à la place de l'aldéhyde), un alcyne et une amine (schéma3).

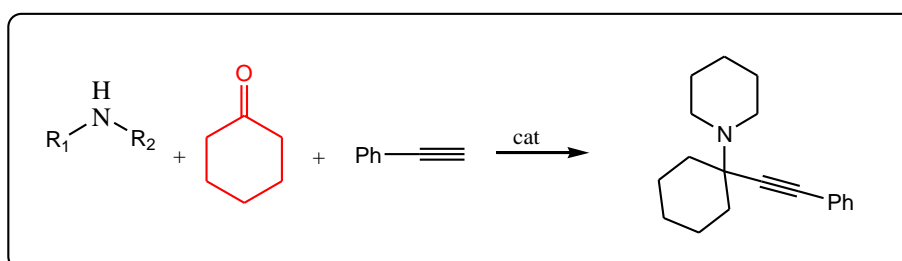


Schéma3 : Couplage KA2 entre une amine, une cétone et un alcyne.

Ce couplage a été réalisé avec différents catalyseurs, Le tableau 3 résume certains de ces catalyseurs ainsi que les conditions dans lesquelles les réactions ont été faites.

Tableau 3 : Catalyseurs homogènes utilisés en réactions de couplages KA2

Catalyseur	conditions	R ^{dt}	Ref
CuCl ₂	dans MW, sans solvant, 20min	97%	10
Cu(OTf) ₂	110°C, 22h, Toluene	80%	10
CuI	Sans solvant, 100°C, 25mn	82%	49
nanoCu ₂ O/ZnO	Sans solvant, 100°C	95%	50

D'autres catalyseurs ont été aussi utilisés dans le couplage KA2 comme CuCl₂-Ti(OEt)₄⁵¹, CuNPs/TiO₂⁵², AuBr₃⁵³.

II.3. Couplage AHA : Le couplage AHA consiste à faire réagir un Haloalcane (comme source de méthylène actif), un alcyne et une amine (schéma4).

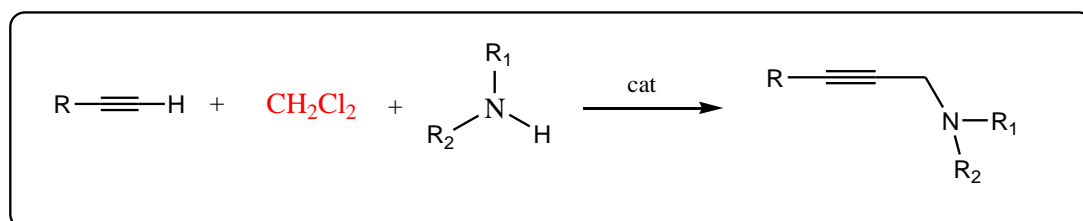


Schéma4 : Couplage AHA entre un alcyne, un halogène et une amine.

Ce couplage a été essentiellement réalisé avec des catalyseurs homogènes. Ces catalyseurs sont résumés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Catalyseurs homogènes utilisés en réactions de couplages AHA

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

CuCl	H ₂ O, DBU ,60°C, 24h	0-95	⁵⁸
CoCl ₂ , CoBr ₂	CH ₃ CN, DBU, 80°C, 24h	16-94	⁵⁹
FeCl ₃	CH ₃ CN, TMG ,100°C, 12h	0-67	⁶⁰
AgOAc	Et ₃ N, dioxane, N ₂ , 120 °C, 12 h	10-96	⁶¹

III. Les catalyseurs à base de nanoparticules d'or:

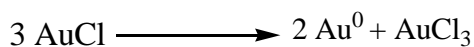
III.1. Propriétés physico-chimiques de l'or : L'or est symbolisé "Au" qui veut dire "Aurum" en latin. Il possède une couleur jaune vif mat, fait partie du Groupe IB de la classification périodique. Il est le troisième élément placé dans le groupe 11 après l'argent et entre le platine (groupe 10) et le mercure (groupe 12).

L'or est le métal le plus électronégatif. La valeur élevée du potentiel redox du couple Au⁺/Au⁰ (1,691eV) est la conséquence de son affinité électronique qui est plus grande que celle de l'oxygène.

Il est ductile, dure et malléable, ces propriétés sont dues à la manière dont les atomes sont liés entre eux. Tassés et solidaires grâce aux mouvements intenses des électrons libres, les atomes d'or acceptent les changements de forme ⁶².

L'or massif est chimiquement inerte. Il se corrode seulement dans l'eau régale (HNO₃-HCl) (ions nitrates fortement oxydants) pour former de l'acide tetrachloro-aurique, HAuCl₄, et il se dissout dans les cyanures. En revanche, il interagit facilement avec les groupements thiols et amines des molécules. La grande énergie de cohésion de l'or (liaison Au-Au forte) entraîne une élévation de la température de fusion à 1063 °C, contre 961 °C pour l'argent, ainsi qu'une enthalpie de sublimation qui va à 379 kJ.mol⁻¹ contre 285 kJ.mol⁻¹ pour l'argent⁶².

Les dérivés de l'or sont instables à haute température. Les composés d'or les plus stables sont les chlorures comme le chlorure aureus (AuCl) et le chlorure aurique (AuCl₃). Le chlorure aureus se décompose en chauffant ou en présence de la lumière en chlorure aurique et en or métallique selon la réaction suivante⁶³:



III.2. Définition des nanoparticules : Une nanoparticule est une particule de taille de l'ordre du nanomètre (1 nm = 10⁻⁹m), soit un milliardième de mètre. Par extension, on parle de nanoparticules lorsque celles-ci ont une taille comprise entre le nanomètre et la centaine de nm. Ces nanoparticules contiennent donc un nombre fini d'atomes : 40-50 atomes pour une particule de 1 nm à plusieurs millions d'atomes pour une particule de 100 nm⁶⁴.

III.3. Propriétés optiques : Lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est beaucoup plus grande que la taille des particules : $\lambda \gg$ diamètre des articles, tous les électrons libres de la bande de conduction subissent le même champ (Figure 1) et oscillent collectivement et en phase. Lorsque la

fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon de surface.

Cette résonance a lieu dans le domaine du visible, seulement pour l'or, le cuivre et l'argent; d'où la coloration particulière de ces nanoparticules. L'or sous forme de nanoparticules perd donc sa couleur dorée, qui le caractérise ⁶².

La fréquence de résonance de plasmon dépend de la nature du métal, la taille et la forme de la particule, ainsi que des propriétés diélectriques de l'environnement des particules et également les interactions inter-particules. Il est possible de jouer sur ces différents paramètres pour faire varier la couleur des nanoparticules d'or dans tout le domaine du visible, voir de déplacer la fréquence de résonance de plasmon dans le proche infrarouge ⁶².

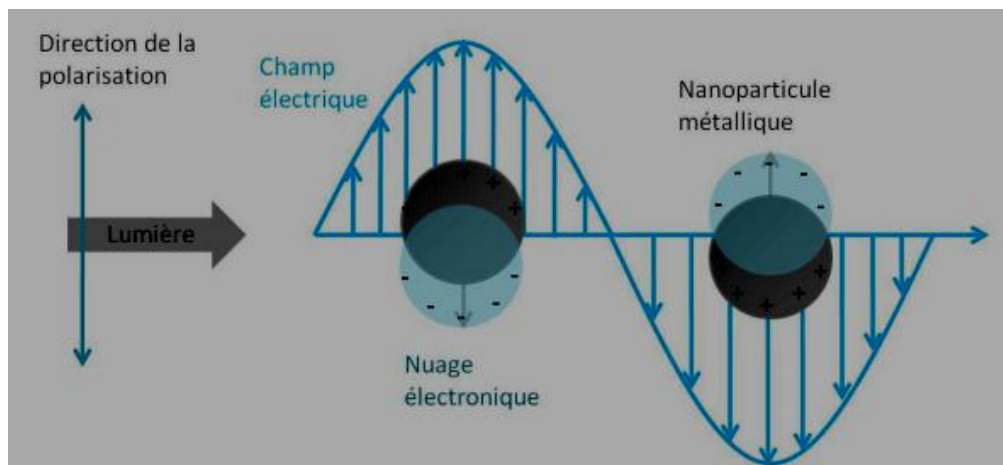


Figure 1 : Schéma illustrant l'action d'un champ électrique sur la position du nuage électronique par rapport au centre de la nanoparticule métallique⁶⁵.

Suivant la géométrie de la particule, à chaque mode d'oscillation des électrons de surface vont correspondre une fréquence de résonance qui va être propre à la géométrie de la particule. Par conséquent, plus la géométrie des particules sera complexe, plus il y aura de fréquences de résonance qui composent la bande plasmon.⁶²

La position de la résonance du plasmon est déterminée suivant les dimensions des nanoparticules.

III.4. Propriétés chimiques : L'activité des nanoparticules d'or et leurs propriétés d'adsorption sont directement liées à la surface des nanoparticules et en particulier aux différentes configurations possibles des atomes à la surface d'une nanoparticule⁶⁶.

IV. Préparation des catalyseurs monométalliques à base d'or

IV.1. Le support Le choix du support est une tâche indispensable dans la préparation des catalyseurs supportés, l'objectif des chercheurs est d'optimiser la surface métallique active sur les supports qui ont été séparés en deux types : les supports « actifs » et les supports « inertes »; des oxydes basiques et irréductibles comme Al₂O₃, MgO et SiO₂, sont peu actifs alors que les oxydes réductibles comme: Fe₂O₃, NiO_x, CeO₂ ou TiO₂ sont actifs⁶⁷.

Le rôle majeur du support est d'éviter l'agglomération et le grossissement des NPs d'or. Le catalyseur le plus étudié est Au/TiO₂. Pris séparément, Au et TiO₂ sont catalytiquement inactifs dans l'oxydation du CO, mais M. Haruta⁶⁸ a montré que Au/TiO₂ montre un effet synergique positif pour cette réaction et qu'elle possède une grande stabilité thermique jusqu'à 300°C à cause de l'interaction forte entre les particules et le support.

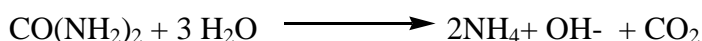
IV.2. Le sel précurseur : Le sel précurseur joue un rôle très important dans la préparation des catalyseurs supportés. La sélection du précurseur d'or dépend de la méthode de préparation. Dans la plupart des cas c'est le précurseur tetrachlorauridrique, HAuCl₄, qui est utilisé⁶⁹, Car il est moins cher que d'autres précurseurs d'or commercialisés et il est soluble dans l'eau⁶⁹.

IV.3. Méthodes de préparation des catalyseurs monométalliques à base de NPs d'or :

Il existe plusieurs méthodes de préparation de catalyseurs à base d'or supporté décrites dans la littérature toutes n'aboutissant pas à des nanoparticules d'or (< 5 nm). Parmi ces méthodes, nous pouvons citer l'imprégnation à humidité naissante, l'imprégnation en excès de solvant (ou imprégnation en phase liquide), le dépôt-précipitation et le dépôt précipitation à l'urée. Cette dernière est la méthode la plus utilisée pour préparer des nanoparticules d'or avec des tailles avoisinant 5 nm en utilisant des oxydes métalliques comme support.

IV.3.1. Dépôt précipitation à l'urée (DPU)

Cette méthode a été développée par C. Louis et coll⁷⁰. Elle dérive du dépôt précipitation classique à la différence de l'utilisation de l'urée comme base retard à la place de NaOH (classiquement utilisé pour le dépôt). En effet, l'urée s'hydrolyse à température supérieure à 60 °C selon la réaction :



Cette méthode permet de déposer l'or avec des tailles réduites (environ 1,5 nm) pour des teneurs élevées en or 7% pds⁷¹, notant le travail de notre collègue, Melle Berrichi⁷², sur l'époxydation du cyclohexane en présence de Au/Al₂O₃ et Au/MgO.

V. Préparation des Catalyseurs bimétalliques à base d'or par Co-DPU:

Les nanoparticules d'or sont souvent modifiées par un autre métal afin d'améliorer leurs performances catalytiques. Ainsi, l'utilisation de catalyseurs bimétalliques a pour but de créer des particules possédant deux métaux actifs. Un système bimétallique à base d'or

peut modifier les chemins réactionnels d'une réaction en vue d'améliorer la sélectivité, l'activité ou la durée de vie du catalyseur⁷⁰

A titre d'exemple, des nanoparticules Au-Pd sur TiO₂ montrent une activité plus élevée pour l'oxydation du monoxyde de carbone que les catalyseurs monométalliques d'Au et de Pd seuls⁷³. Les catalyseurs bimétalliques Ni-Au/SiO₂ et Ni-Au/TiO₂ sont plus actifs et sélectifs dans la réaction d'hydrogénation du 2,4-dichloro phénol⁷⁴ que leurs homologues monométalliques. En revanche, dans certains cas (plus rares), un phénomène de synergie inverse a été observé où le catalyseur bimétallique est moins actif/sélectif que les catalyseurs parents⁷⁴. Ceci dépend bien sûr de la réaction à catalyser, de la nature des deux métaux mais également de toutes les interactions métal/métal et métal/support.

V.1.Méthodes de préparation des catalyseurs bimétalliques à base d'or :

La méthode Co-DPU c'est la plus utilisée en témoignage avec les travaux réalisés dans notre laboratoire par Melle Hamel Hanane⁷⁵ dans le thème intitulé: catalyse mono et bimétallique à base d'or dans l'oxydation du cyclohexane par Au-Fe/TiO₂, et Mme Kherbouche⁷⁶ dans son travail sur l'Application de catalyseurs à base d'or supportés sur argile à l'oxydation du cyclohexane, et Melle Bendeddouche wahiba⁷⁷ sur l'oxydation du cyclohexane en présence de Au-Cu/ TiO₂ et Melle Antar Yamina⁷⁸ sur: catalyse à base de NPs d'or supporté , Au/ TiO₂, Au-Cu/ TiO₂

En réalité, plusieurs cas de figure peuvent se présenter :

- Les deux métaux ne sont pas en contact au sein d'une même particule: il y a ségrégation des deux métaux.
- Les deux métaux sont en contact au sein de la même particule bimétallique. Dans ce cas, trois structures peuvent se présenter :
 - I.** Structure de type alliage (les deux métaux sont parfaitement mélangés).
 - II.** Structure de type cœur-coquille, où l'un des deux métaux forme une particule complètement enrobée du second métal.
 - III.** Structure intermédiaire entre les deux précédentes: enrichissement de surface des particules par l'un des deux métaux⁶⁸ .

VI. Utilisation des catalyseurs à base d'or dans la synthèse des propargylamines:

La catalyse de réactions organiques par des composés d'or peut être un outil puissant dans la synthèse organique, Bien que l'or ait été considéré comme un métal inerte pendant une longue période, sa capacité de se comporter comme un acide de Lewis doux n'a été reconnu que récemment. Une telle propriété permet d'activer des fonctionnalités insaturés tels que les alcènes et les alcynes, pour créer des liaisons carbone-carbone et carbone-hétéroatome sous des conditions extrêmement douces⁷⁹ .

L'or a été utilisé sous forme de nanoparticules supportés ou non dans les réactions de couplage. Le tableau 5 résume les résultats obtenus avec ces catalyseurs dans les couplages A3.

Tableau 5 : Synthèses de propargylamines par couplage A3 en présence de catalyseurs à base d'or.

Catalyseur	conditions	R ^{dt}	référence
Au/ZrO ₂	à 100°C, 6 h	93%	80
Au/ZnO	sous Lumière (530 nm) acétonitrile, N ₂ , 2H	95%	81
Au Nps HAuCl ₄	dans H ₂ O, 80°C, 24H	>99%	82
Au/Br ₃	dans MeOH, 60° H ₂ O, 100°C, 12h	93% 53-99%	10
Au/MgO	à 100°C, Toluène	96%	83
NaAuCl ₄	H ₂ O, 60°C	28-98%	84

En couplage AHA, seulement deux publications sont connus (Tableau 6)

Tableau 6 : Synthèses de propargylamines par couplage AHA en présence de catalyseurs à base d'or.

Catalyseur	conditions	R ^{dt}	référence
2% Au/CeO ₂	sous CH ₃ CN, DABCO, 65°C, 24H	53%	85
AuCl ₃	50°C, 24H	95%	8

VII. References:

1. M. Mitsushio, A. Nagaura, T. Yoshidome and M. Higo, *Progress in Organic Coatings*, 2015, **79**, 62-67.
2. L. Wang, G. Esteban, M. Ojima, O. M. Bautista-Aguilera, T. Inokuchi, I. Moraleda, I. Iriepa, A. Samadi, M. B. H. Youdim, A. Romero, E. Soriano, R. Herrero, A. P. Fernández Fernández, M. Ricardo Martínez, J. Marco-Contelles and M. Unzeta, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2014, **80**, 543-561.
3. O. M. Bautista-Aguilera, G. Esteban, I. Bolea, K. Nikolic, D. Agbaba, I. Moraleda, I. Iriepa, A. Samadi, E. Soriano, M. Unzeta and J. Marco-Contelles, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2014, **75**, 82-95.
4. M. Jose and A. C. a. S. I. ´ Climent, *RSC Advances*, 2011, 43.
5. C. Gronnier and F. Gagosz, *Ecole Polytechnique X*, 2013.
6. M. Syamala, *Org. Prep. Proced. Int.*, 2009, **41**, 1-68.
7. V. A. Peshkov, O. P. Pereshivko and E. V. Van der Eycken, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 3790-3807.
8. D. Aguilar, M. Contel and E. P. Urriolabeitia, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 9287-9296.
9. J.-M. Z. a. Wei-Qiong Dua, Ran Wua, Qin Liang a, Shi-Zheng Zhu b,*, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2008, **129**, 695-700.
10. V. A. Peshkov, O. P. Pereshivko and E. V. Van der Eycken, *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**, 3790-3807.
11. Nageswar Pandit Eagalapatia, Abdul Rajacka,b, Y.L.N. Murthya, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **381**, 126- 131.
12. S. N. Afraj, C. Chen and G.-H. Lee, *RSC Advances*, 2014, **4**, 26301-26308.
13. K. Layek, R. Chakravarti, M. Lakshmi Kantam, H. Maheswaran and A. Vinu, *Green Chemistry*, 2011, **13**, 2878-2887.
14. C. W. Zigang Li, Liang Chen, Rajender S. Varmab and Chao-Jun Li, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 2443-2446.
15. S. R. Chhanda Mukhopadhyay*, *Catalysis Communications*, 2009, **11**, 285-289.
16. S. Samai, G. C. Nandi and M. S. Singh, *Tetrahedron Letters*, 2010, **51**, 5555-5558.
17. K. Zhang, Y. Huang and R. Chen, *Tetrahedron Lett.*, 2010, **51**, 5463-5465.
18. B. Sreedhar, P. S. Reddy, B. V. Prakash and A. Ravindra, *Tetrahedron Letters*, 2005, **46**, 7019-7022.
19. N. Guo and J.-X. Ji, *Tetrahedron Letters*, 2012, **53**, 4797-4801.
20. Y. Zhang, P. Li, M. Wang and L. Wang, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 4364-4367.
21. J. S. Yadav, B. V. Subba Reddy, A. V. Hara Gopal and K. S. Patil, *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 3493-3496.
22. M. Trose, M. Dell'Acqua, T. Pedrazzini, V. Pirovano, E. Gallo, E. Rossi, A. Caselli and G. Abbiati, *J. Org. Chem.*, 2014, **79**, 7311-7320.
23. A. Teimouri, A. N. Chermahini and M. Narimani, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2012, **33**, 1556-1560.
24. S. Samai, G. C. Nandi and M. S. Singh, *Tetrahedron Lett.*, 2010, **51**, 5555-5558.
25. S. Sakaguchi, T. Mizuta, M. Furuwan, T. Kubo and Y. Ishii, *Chem. Commun.*, 2004, **10**, 1638-1639.
26. R. V. Enugala Ramu, Nuvula Sreelatha and Srinivas R. Adapa, *Tetrahedron Letters*, 2007, **48**, 7184-7190.
27. L. Zani, T. Eichhorn and C. Bolm, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 2587-2600.
28. R. Gurubrahamam and M. Periasamy, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 1463-1470.
29. P. S. Mamidi Srinivasa, b,*, Suresh K. Bhargavab,c, and b. Mannepalli Lakshmi Kantama, *, *Catalysis Today*, 2013, **208**, 66-71.

30. M. Lakshmi Kantama, Soumi Laha a, Jagjit Yadava, Suresh Bhargava b, *Tetrahedron Letters*, 2008, **49**, 3083–3086.
31. D. A. Kotadia and S. S. Soni, *Applied Catalysis A: General*, 2014, **488**, 231-238.
32. F. Nador, M. A. Volpe, F. Alonso, A. Feldhoff, A. Kirschning and G. Radivoy, *Applied Catalysis A: General*, 2013, **455**, 39-45.
33. M. Kidwai and A. Jahan, *JICS*, 2011, **8**, 462-469.
34. B. M. Choudary, C. Sridhar, M. L. Kantam and B. Sreedhar, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 7319-7321.
35. B. Sreedhar, P. S. Reddy, C. S. V. Krishna and P. V. Babu, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 7882-7886.
36. I. Luz, F. X. Liabres Xamena and A. Corma, *J. Catal.*, 2012, **285**, 285-291.
37. H. Sharghi, R. Khalifeh, F. Moeini, M. H. Beyzavi, A. S. Beni and M. M. Doroodmand, *J. Iran. Chem. Soc.*, 2011, **8**, S89-S103.
38. J. Dulle, K. Thirunavukkarasu, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, D. V. Andreeva, N. R. Shiju and G. Rothenberg, *Green Chem.*, 2013, **15**, 1238-1243.
39. S. V. Katkar and R. V. Jayaram, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 47958-47964.
40. Y. He, M.-f. Lv and C. Cai, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 12428-12433.
41. W. Yan, R. Wang, Z. Xu, J. Xu, L. Lin, Z. Shen and Y. Zhou, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **255**, 81-85.
42. G. P. Yong, D. Tian, H. W. Tong and S. M. Liu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2010, **323**, 40-44.
43. S. Wang, X. He, L. Song and Z. Wang, *Synlett*, 2009, **2009**, 447-450.
44. F. Movahedi, H. Masrouri and M. Z. Kassaee, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2014, **395**, 52-57.
45. T. L. d. Silva, R. S. Rambo, D. d. S. Rampon, C. S. Radatz, E. V. Benvenuto, D. Russowsky and P. H. Schneider, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2015, **399**, 71-78.
46. K. D. Bhatte, D. N. Sawant, K. M. Deshmukh and B. M. Bhanage, *Catal. Commun.*, 2011, **16**, 114-119.
47. B. S. Kumar, A. Dhakshinamoorthy and K. Pitchumani, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 2378-2396.
48. D. Bhuyan, M. Saikia and L. Saikia, *Catal. Commun.*, 2015, **58**, 158-163.
49. X. Zhang, D. Li, X. Jia, J. Wang and X. Fan, *Catalysis Communications*, 2011, **12**, 839-843.
50. M. H.-S. a. F. Moeini, *NJC*, 2013, **12**.
51. C. J. Pierce, M. Nguyen and C. H. Larsen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 12289-12292.
52. M. J. Albaladejo, F. Alonso, Y. Moglie and M. Yus, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, **2012**, 3093-3104.
53. M. Cheng, Q. H. Zhang, Xiao.Yu, B. G. Li and J. X. C. Ji, Albert S. C., *Adv. Synth. Catal.*, 2011, **353**, 1274-1278.
54. S. R. Lanke and B. M. Bhanage, *Appl. Organomet. Chem.*, 2013, **27**, 729-733.
55. M. Rahman, A. K. Bagdi, A. Majee and A. Hajra, *Tetrahedron Lett.*, 2011, **52**, 4437-4439.
56. V. S. Rawat, T. Bathini, S. Govardan and B. Sreedhar, *Organic & biomolecular chemistry*, 2014, **12**, 6725-6729.
57. Z. Lin, D. Yu and Y. Zhang, *Tetrahedron Lett.*, 2011, **52**, 4967-4970.
58. D. Yu and Y. Zhang, *Adv. Synth. Catal.*, 2011, **353**, 163-169.
59. Y. Tang, T. Xiao and L. Zhou, *Tetrahedron Letters*, 2012, **53**, 6199-6201.
60. J. Gao, Q. W. Song, L. N. He, Z. Z. Yang and X. Y. Dou, *Chem Commun (Camb)*, 2012, **48**, 2024-2026.
61. X. Chen, T. Chen, Y. Zhou, C. T. Au, L. B. Han and S. F. Yin, *Organic & biomolecular chemistry*, 2014, **12**, 247-250.
62. M. A. E.-S. Stephen Link, *Feature Article*, 1999.
63. D. W. Choi, Y. S. Do, C. J. Zea, M. T. McEllistrem, S.-W. Lee, J. D. Semrau, N. L. Pohl, C. J. Kisting, L. L. Scardino and S. C. Hartsel, *Journal of inorganic biochemistry*, 2006, **100**, 2150-2161.
64. Y. Maeda, T. Fujitani, S. Tsubota and M. Haruta, *Surface Science*, 2004, **562**, 1-6.

65. M. Sow, *HAL*, 2013.
66. V. CAPS, *L'Actualité chimique*, 2010, 18-22.
67. M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. Van Veen, M. Muhler, V. Plzak and R. J. Behm, *Journal of Catalysis*, 2001, **197**, 113-122.
68. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon, *Journal of Catalysis*, 1993, **144**, 175-192.
69. F. Cárdenas-Lizana, S. Gómez-Quero, A. Hugon, L. Delannoy, C. Louis and M. A. Keane, *Journal of Catalysis*, 2009, **262**, 235-243.
70. D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, A. Naydenov, D. Mehanjiev and M. V. Abrashev, *Applied Catalysis A: General*, 2001, **209**, 291-300.
71. R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C. R. Henry and C. Louis, *Journal of Catalysis*, 2004, **222**, 357-367.
72. B. Amina, *Université Abou bekr Belkaid-TLEMEN memoire de master*, 2011.
73. L. Guzzi, A. Beck and S. Dobos, *Journal of Molecular Catalysis*, 1992, **74**, 317-322.
74. P. Gallezot, 2007.
75. H. Hamel, *Université Abou bekr Belkaid-TLEMEN Faculté de science*, 2013, 39.
76. S. KHERBOUCHE, *Université Abou bekr Belkaid-TLEMEN*, 2011.
77. B. Wahiba, *Université Abou bekr Belkaid-TLEMEN Faculté de science master en chimie*, 2013.
78. A. Yamina, *Université Abou bekr Belkaid-TLEMEN faculté de science magister en catalyse et chimie fine*, 2011.
79. G. Senanayake, *Hydrometallurgy*, 2012, **115–116**, 1-20.
80. X. Zhang, F. X. Llabrés i Xamena and A. Corma, *Journal of Catalysis*, 2009, **265**, 155-160.
81. M. a. G. ílez-Be, a. K. P. íjar, b Geniece L. Hallett-Tapley, b Michel Grenierb and a. J. C. Scaiano*ab, *ChemComm*, 2013, **49**, 1732.
82. L. Arab, M. Boutahala, B. Djellouli, T. Dintzer and V. Pitchon, *Applied Catalysis A: General*, 2014, **475**, 446-460.
83. K. Layek, M. L. Kantam, M. Shirai, D. Nishio-Hamane, T. Sasaki and H. Maheswaran, *Green Chemistry*, 2012, **14**, 3164-3174.
84. R. Skouta and C.-J. Li, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 4917-4938.
85. A. Berrichi, R. Bachir, M. Benabdallah and N. Choukchou-Braham, *Tetrahedron Letters*, 2015, **56**, 1302-1306.

CHAPITRE II

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Introduction :

Ce chapitre décrit l'étude des différents modes et techniques utilisés dans le cadre de ce travail. C'est une présentation des produits utilisés dans cette étude, et puis les méthodes de préparation des catalyseurs employés, les méthodes de caractérisations qui ont été utilisées dans le cadre de ce travail et enfin, nous décrirons les modes opératoires pour les réactions de couplages C-C.

I. Les produits utilisés dans ce travail sont :

II.1. Le sel précurseur : le sel précurseur le plus utilisé est le tetrachlorauridrique, HAuCl_4 , fourni par « SIGMA ALDRICH ». C'est un solide sous forme de cristaux orange, corrosifs, il est très sensible à la lumière. La préparation d'une solution de 10 g. L^{-1} est réalisée avec une eau ultra pure dans une fiole jaugée.

II.2. Les autres produits utilisés sont:

Produit	Masse molaire g/mol	formule	Teneur %	fournisseur
Urée	60.06	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	99	BIOCHEM
Cerine<25nm		CeO_2		Sigma-Aldrich
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	434,23		99	Aldrich
Ethyle acétate	88,11	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	>99.5	Sigma-Aldrich
Hexane	86,17	C_6H_{14}	>95	Sigma-Aldrich
Dabco	112,17	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$	>99	Sigma-Aldrich
Phényle acétylène	102,13	C_8H_6	98	Aldrich
Diéthylamine	73,14	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	>99	FLUKA
Acétonitrile	41.05	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	99.5	FLUKA
Di chloro méthane	84.93	CH_2CL_2	99	FLUKA
morpho line	87.1	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	99	Aldrich
Pyrolidine	71	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$	99.5	Aldrich
formaldéhyde	30.031	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	-	
cyclohexanone	98.15	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	-	BIOCHEM

II. Préparation du support :

Dans notre étude le support est la cerine (CeO_2) préparé par la méthode Sol-Gel: suivant le protocole suivant :

On premier lieu on prépare une solution de nitrate de cériine ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) avec une concentration de 0,1 M , puis une concentration de 0,4 M d'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) le mélange des deux solutions ce fait (avec un rapport volumique de 2/1), est soumis sous agitation à 100°C jusqu'à obtention d'un solide, ce solide est lavé par l'éthanol Pour éviter l'agglomération des nanoparticules de CeO_2 ,ce mélange est séparé par centrifugation 2 fois, le solide est sécher à 110°C pendant une nuit, après récupération du solide on réalise une calcination à $400^\circ\text{C}/4\text{H}$ avec un palier de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

III. Préparation des catalyseurs monométalliques par (DPU):

La synthèse se fait dans un réacteur en verre (300 mL) à double parois permettant une circulation continue de l'eau thermo statée à la température requise, bien recouvert avec du papier aluminium afin d'éviter toute interaction avec la lumière.

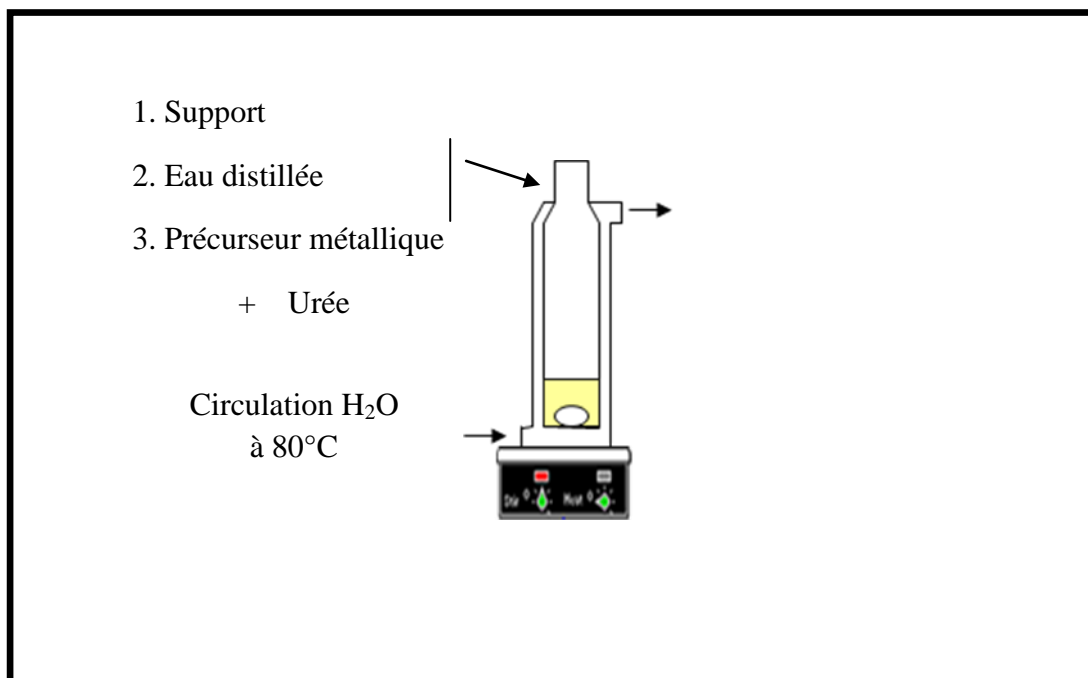


Schéma .1. Préparation des catalyseurs à base d'or par DPU.

A titre d'exemple, voici les étapes de synthèse de 2 g de 1%Au /CeO₂ :

- ② 1,98 g du CeO₂ est mis dans un réacteur, avec 50 mL d'eau distillée.
- ② Mettre cette suspension en agitation pendant 15 min, afin de bien disperser le solide dans l'eau.
- ② Ajouter 250 mL d'eau distillée, le chauffage est augmenté à 80°C, toujours sous agitation.
- ② Une fois la température stabilisée à 80°C, 4mL de la solution mère H₂AuCl₄ de concentration 10⁻² M de couleur jaune et 1,2 g d'urée sous forme solide sont ajoutées dans le mélange.
- ② Laisser le mélange à la même température sous agitation pendant 16h.
- ② Récupérer le solide par centrifugation, laver par l'eau distillée (4fois) puis sécher à 80°C dans l'étuve pendant toute la nuit, broyer le solide afin d'obtenir une poudre homogène.

Les solutions récupérées dans l'étape de centrifugation, ainsi que les solutions de lavages, sont testées avec du :

- ② **AgNO₃** : Pour vérifier la présence des chlorures. Ce test a révélé dans tous les cas un changement de couleur blanc vers le noir dans le filtrat et les solutions de lavage (lavage 1 à lavage 4), mais le dernier test est négatif.
- ② **NaBH₄** : Le second test a été réalisé pour vérifier les pertes en or. Il est utilisé comme un agent réducteur, ce dernier réduit l'or de son état oxydé Au⁺³ (le précurseur en solution de couleur jaune) à l'état réduit (Au⁰) de couleur rose à violette selon sa concentration.

Dans notre cas aucun changement de couleur n'a été détecté ce qui suggère que les pertes en or sont négligeables.

Des catalyseurs monométalliques à base de cobalt Co/CeO₂ ont été aussi préparés de la même manière.

V. Préparation des catalyseurs bimétalliques à base d'or par Co-dépôt précipitation à l'urée (Co- DPU) :

Elle est réalisée dans une seule étape et dans le montage décrit dans le schéma 1. A titre d'exemple, voici les étapes de la synthèse de 2 g de catalyseur 1%Au-1%Co/CeO₂ :

- ② Disperser 1,98 g du support dans 50 mL d'eau, le mélange est laissé sous vive agitation pendant 15 min environ.

- ④ 150 ml d'eau distillée sont rajoutés dans le réacteur et la température de circulation d'eau est fixée à 80 °C.
- ④ Une fois la température stabilisée à 80°C, 4 mL de la solution mère de HAuCl_4 de concentration 10^{-2} M et 1,2 g d'urée puis 9,88 mL de la solution mère de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentration sont introduits dans le réacteur.
- ④ Après 16 h, le solide est récupéré par centrifugation, lavé par l'eau distillée (4fois), puis séché à 80°C dans l'étuve pendant 24h.

VI. Les techniques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs :

Les méthodes de caractérisations utilisées dans cette étude sont :

- Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse DRUV-Vis.
- Microscopie Electronique à Transmission (MET).
- Diffraction des Rayons X (DRX).

VI.1. Spectroscopie DRUV-Visible :

La spectroscopie DRUV-visible va nous permettre de déterminer la nature et l'état d'oxydation des espèces présentes dans les catalyseurs mono et bimétalliques. L'absorption dans les régions visible (400 - 800 nm) et ultraviolette (200 - 400 nm) est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs.

VI.1.1. Réflexion diffuse :

La réflexion diffuse sert à la mesure des spectres de réflexion diffuse pour des échantillons sous forme de poudres ou de pâtes. La réflexion est constituée de deux composantes (figure 1) :

- ④ La réflectance spéculaire (R_s) est la réflexion-miroir de la surface de l'échantillon.
- ④ La réflectance diffuse (R_d) a lieu lorsque la surface réfléchit la lumière dans plusieurs directions, donnent à la surface un aspect mat.

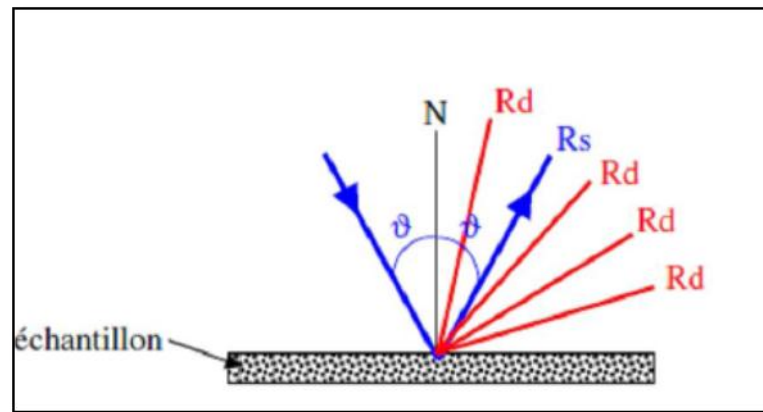


Figure.1. Les deux composantes de réflexion : Spéculaire (R_s) et Diffuse (R_d)

La lumière est projetée sur l'échantillon en position horizontale, la lumière réfléchie est collectée pour 20 % de la surface de la sphère par 2 larges miroirs hémisphériques positionnés au-dessus. Nous utilisons une mante religieuse pour cette mesure.

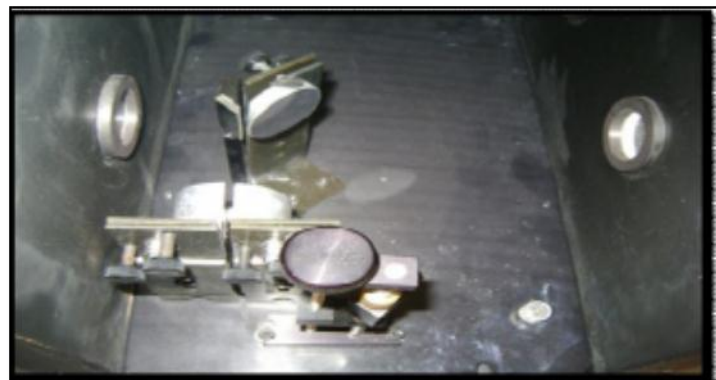


Figure.2. Mante religieuse servant aux mesures UV-Vis pour des solides.

VI.1.2. Principe :

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique par des molécules dans le domaine énergétique de l'ultraviolet (200-400 nm) et le visible (400-800 nm) donne lieu à des transitions entre différents niveaux électroniques.

L'envoi d'un photon de fréquence ν telle que $h\nu = \Delta E$ provoque une variation de l'état d'énergie de l'espèce chimique qui correspond aux changements dans la répartition des électrons de valence. L'énergie nécessaire pour passer de l'état E_n à l'état E_{n+1} ou l'inverse a lieu sous forme d'énergie électronique est exprimée selon la relation : $\Delta E = E_{n+1} - E_n$

Dans le cas des ions des métaux de transition, la principale possibilité concerne les transitions d-d. Ceux-ci sont caractérisés par une configuration $3d^n$, $4d^n$, $5d^n$ selon la série. Avec n : le nombre d'électron.

VI.1.3. Appareillage :

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchiée 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 variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchiée I doit être comparée à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences (double faisceau).

VI.2. La diffraction des rayons X (DRX) :

La DRX est utilisée pour l'identification des phases cristallines qui se fait par comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les données de la littérature¹

La taille moyenne des particules peut être déterminée en utilisant l'équation de Scherrer

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

d = taille moyenne des cristallites (Å)

λ = longueur d'onde du rayonnement de cuivre (= 1,5406 Å).

k = constante de Scherrer (= 0,94)

θ = angle de Bragg (en degré)

β = est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

VI.2.1. Conditions de mesures :

L'appareil utilisé pour enregistrer les diffractogrammes est un diffractomètre Bruker D5005 de géométrie θ - θ équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406$ Å) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement $K\beta$ et de la fluorescence éventuelle (Figure 4).

La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est déposée sur un porte-échantillon. L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant. Le porte-échantillon tourne autour d'un axe vertical afin d'augmenter les possibilités de diffraction. Les conditions d'analyse peuvent être de façon à affiner les diffractogrammes obtenus.

Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans le domaine de 2θ compris entre 20° et 80° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 2 s. Les analyses ont été effectuées à l'université d'Oran.



Figure.4. Diffractomètre D5005 (Bruker).

VI.3. La microscopie électronique en transmission (MET) :

La microscopie électronique en transmission est utilisée pour déterminer la taille moyenne des particules métalliques, et d'observer l'homogénéité relative des échantillons. La forme et la composition des particules supportées.

Cette technique permet tout d'abord l'observation directe des catalyseurs à l'échelle nanométrique et renseigne sur la forme et la répartition des particules métalliques à la surface du support.

En microscopie électronique à transmission, la formation de l'image est due à la diffusion des électrons quand le faisceau traverse l'échantillon. Lorsque le faisceau traverse une zone de l'échantillon pauvre en atomes lourds, les électrons sont directement transmis et la zone apparaît claire sur l'écran. En revanche, lorsque la zone est riche en atomes lourds, les électrons sont diffusés hors de l'axe du faisceau incident et la zone apparaît plus sombre à l'écran.

VI.3.1. Conditions de mesures :

Pour l'analyse, les catalyseurs sont broyés en fine poudre, une petite quantité de poudre est ensuite diluée dans l'éthanol en bain à ultrasons et deux gouttes de cette solution sont déposées sur une grille de cuivre recouverte de carbone. Le solvant est évaporé en plaçant la grille sous une lampe infrarouge. Les clichés ont été obtenus en utilisant un microscope Jeol model JEM 1230 figure 5, l'observation faite à 80kw. L'analyse a été réalisée à l'université LAVAL-Québec.



Figure.5. Appareil de la microscopie électronique en transmission.

VI.4 Chromatographie:

VI.4.1 Chromatographie sur couche mince :

C'est une technique qui permet, de séparer différents composés d'un mélange homogène et de les identifier. Elle permet également de vérifier la pureté d'une substance.

Le mélange homogène, véhiculé par un solvant inerte appelé éluant. La révélation des plaques a été effectuée par irradiation ultraviolette. Le rapport frontal ou rétention frontale (R_f) est indiqué, suivi de la nature de l'éluant.

$$R_f = \frac{\text{Distance parcourue par le constituant}}{\text{Distance parcourue par l'éluant}}$$

VI.4.2. La chromatographie sur colonne :

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

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

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

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

VI.4.3. Conditions de mesures :

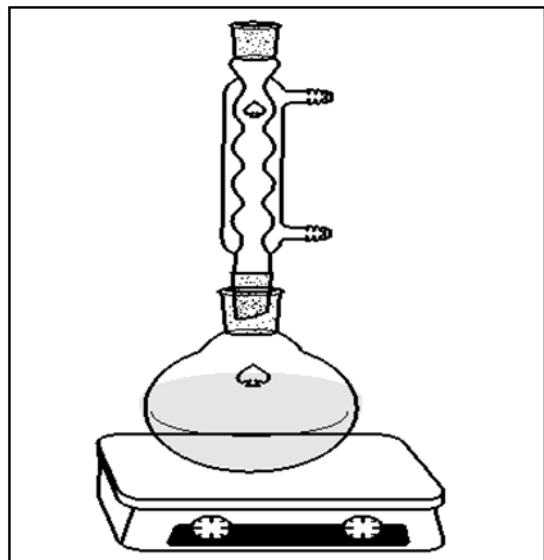
La chromatographie sur couche mince a été effectuée sur les plaques de silice Mercke 60 F254, et les produits sont révélés sous une lampe UV de 250 nm.

La chromatographie sur colonne a été effectuée avec le gel de silice 70-230 mesh, une colonne en verre, et un éluant (acétate d'éthyle /hexane, 1 :1).

VII. La synthèse des propargylamines :

Les catalyseurs synthétisés ont été testés dans la réaction de couplage AHA qui consiste à utiliser le phényle acétylène, le diéthylamine et le dichlorométhane.

La synthèse des propargylamines se fait dans un ballon mono-col muni d'un réfrigérant et d'un barreau magnétique, lui-même plongé dans un bain de sable schéma



3.

Schéma.3. Montage de la réaction de couplage AHA.

On suit le protocole décrit ci-dessous :

- ⊗ Dans ce ballon, on introduit en one-pot 1 mmol phenylacetylene, 2,2 mmol diethylamine, 1,5 mL CH_2Cl_2 , 2 mmol DABCO ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$) (une base), 3 mL Acétonitrile (solvant), 80 mg de catalyseur, sous N_2 et sous reflux à 65°C pendant 24h (schéma 3(a)).
- ⊗ Après 24h, on vérifie par CCM, si la réaction est terminée (disparition de la tache de phényle acétylène), on ajoute un mélange eau/dichlorométhane pour bien observer les deux phases (organique, aqueuse).
- ⊗ Ensuite, décanter dans une ampoule à décanté. Puis évaporer la phase organique sous pression réduite dans un évaporateur rotatif muni d'une pompe à vide.
- ⊗ Le résidu obtenu sera purifié sur chromatographie sur colonne (schéma 3(b)). Remplir les éprouvettes, additionner doucement l'éluant, veillé à ne pas manquer d'éluant pour ne pas sécher la colonne.
- ⊗ Déposer une microgoutte de chaque éprouvette sur une CCM, regrouper les éprouvettes qui contiennent le même produit pur, concentré à l'évaporateur rotatif.
- ⊗ Calculer le rendement de la réaction.

IV. Référence :

1. L. Deghedì, *These de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1*, 2012.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter les différents résultats obtenus dans le cadre de ce travail. Ces résultats concernent les caractérisations des catalyseurs monométalliques à base de nanoparticules d'or et à base de cobalt ainsi que les catalyseurs bimétalliques Au-Co/CeO₂. Dans la deuxième partie de ce chapitre les résultats de l'activité de ces catalyseurs en réaction de couplage AHA sont présentés et commentés.

II. Caractérisations :

On a utilisé pour les caractérisations des catalyseurs dans notre travail les techniques suivantes :

- 1 -Ultra-violet visible en réflexion diffuse (DRUV-vis)
- 2-Diffractions des rayons X (DRX)
- 3-Microscopie électronique à transmission (MET).

II.1. Caractérisation par DR UV-Vis:

La figure 1 montre le spectre DRUV-vis de la cérine comparé avec ceux des catalyseurs monométalliques 1% Au/CeO₂, 1% Co/CeO₂ et le catalyseur bimétallique 1% Au-1% Co/CeO₂.

Nous remarquons l'apparition dans le spectre du catalyseur 1% Au/CeO₂ une nouvelle bande qui s'étale entre 450 et 600 nm. Cette bande est reliée à la résonance plasmon des nanoparticules d'or¹, elle est significative de la présence de petites particules d'or Au⁰. Pour le spectre du catalyseur 1% Co/CeO₂, nous remarquons aussi l'apparition d'une bande qui s'étale de 400 à 700 nm. Cette bande est attribuée aux espèces Co²⁺ et Co³⁺^{2, 3}. Dans le spectre du catalyseur bimétallique nous constatons la présence une bande dans la partie visible du spectre. Elle semble plus importante que celles obtenues avec les catalyseurs monométalliques. Il est donc difficile de distinguer dans le catalyseur bimétallique entre la résonance plasmon d'or et les espèces de Co.

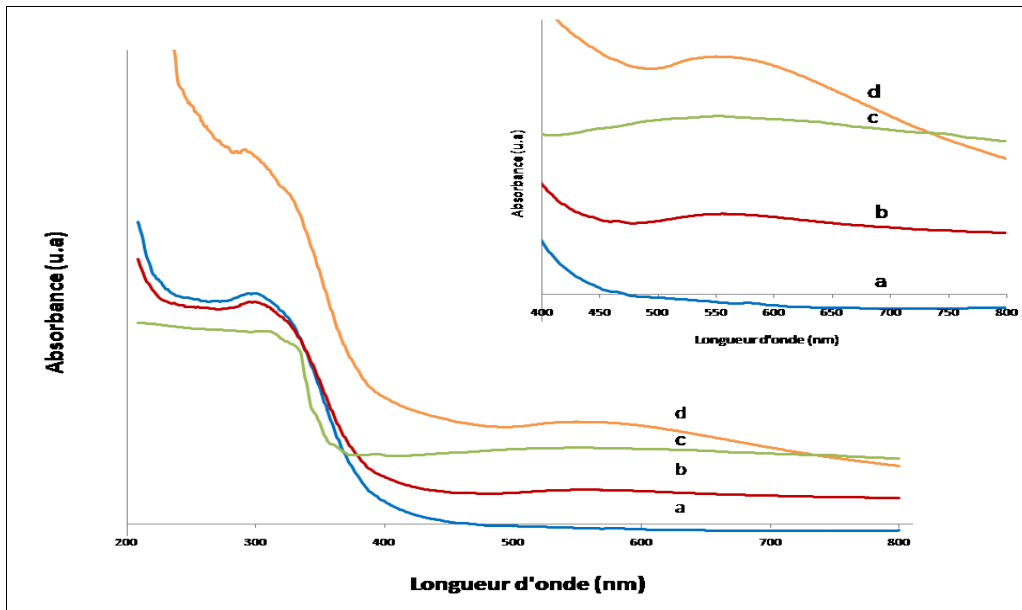


Figure 1: Spectres DRUV-Vis de CeO₂ (a), 1% Au/CeO₂ (b), 1% Co/CeO₂ (c), 1% Au-1% Co/CeO₂ (d).

La figure 2, montre les spectres DRUV-vis du support CeO₂ et des catalyseurs bimétalliques Au-x%Co/CeO₂ (x = 1, 2 et 4). Pour tous les catalyseurs nous avons remarqué la présence des bandes du support situées entre 205 nm et 350 nm et d'autres bandes situées entre 500 nm et 750 nm. Nous constatons que la bande située entre 500 nm et 750 nm s'élargie avec l'augmentation de la teneur en cobalt. Cela est probablement dû à l'augmentation des espèces Co²⁺⁴⁻⁶. Il semble donc que le cobalt couvre les NPs d'or.

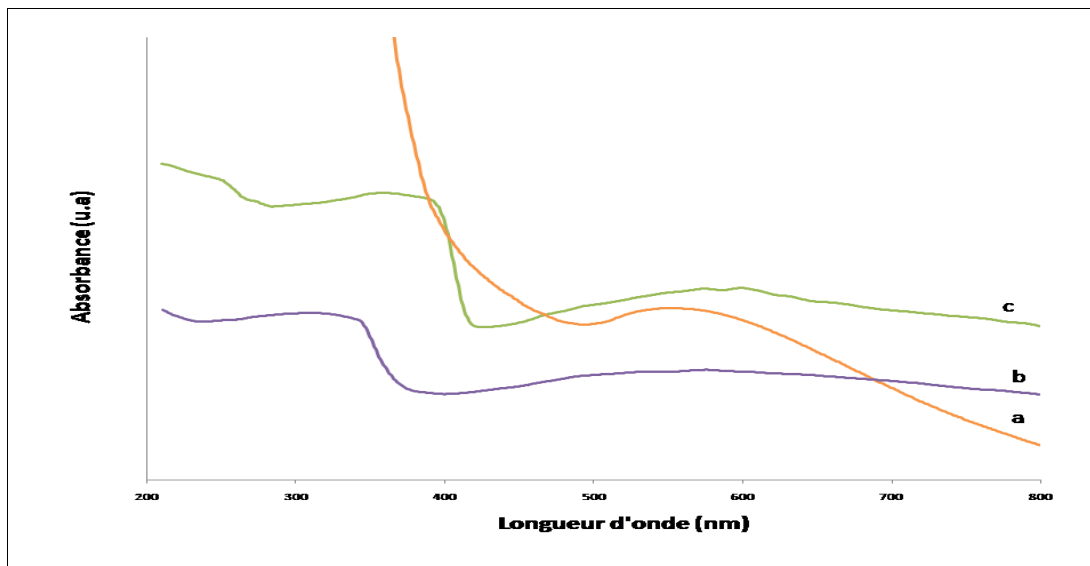


Figure 2: Spectres DRUV-Vis de 1% Au-1% Co/CeO₂ (a), 1% Au-2% Co/CeO₂ (b), 1% Au-4% Co/CeO₂ (c).

La déconvolution du spectre DRUV-vis du catalyseur 1%Au-4%Co/CeO₂ (Figure 3) montre qu'effectivement les bandes de cobalt rendent la bande de résonance plasmon des NPs d'or invisible (tableau 1).

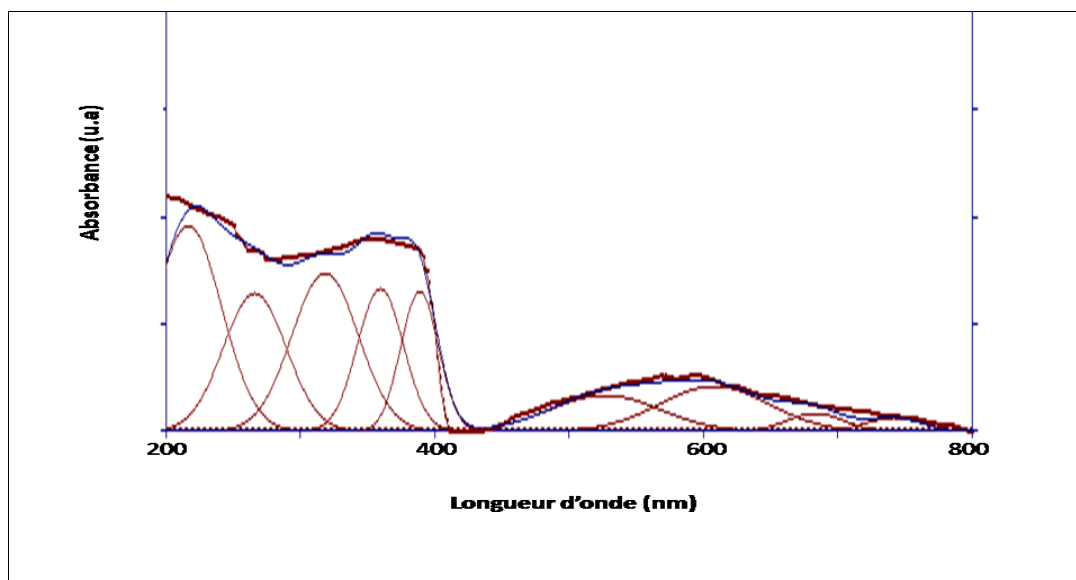


Figure 3: Spectre DRUV-Vis Déconvolué de 1% Au-4% Co/CeO₂.

Tableau 1: Maximums des bandes obtenus après déconvolution du spectre DRUV-vis du catalyseur 1% Au-4% Co/CeO₂.

Catalyseur	Pic	Centre
1% Au-4% Co/CeO ₂	1	216
	2	266
	3	318
	4	360
	5	389
	6	526
	7	608
	8	684
	9	742

II.2. Caractérisation par diffraction des rayons X(DRX) :

L'analyse par (DRX) permet de déterminer les phases présentes sur chaque matériau et éventuellement d'évaluer les tailles des particules.

Les catalyseurs bimétalliques à base d'or et de cobalt supportés sur CeO_2 avec deux teneurs différentes en Co (2% et 4%) sont comparés avec les catalyseurs monométalliques à base d'or et de cobalt. Les spectres représentant les caractérisations DRX de ces matériaux sont reportés sur la (figure 4).

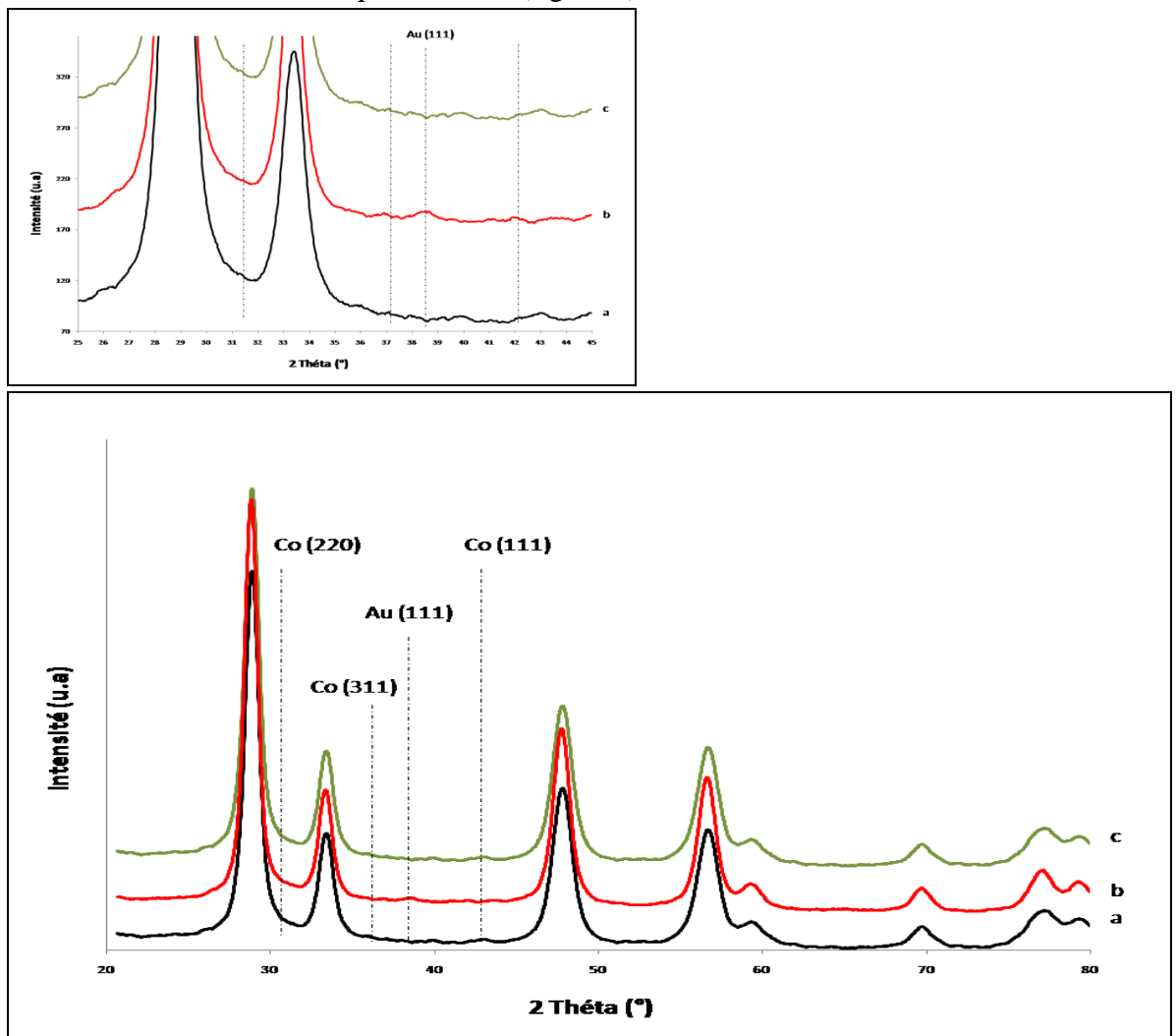


Figure 4: Spectres DRX de 1%Co/CeO₂ (a), 1%Au-2%Co/CeO₂ (b) et 1%Au-4%Co/CeO₂ (c).

-Nous voyons que les pics correspondants au support sont présents. De même, la raie caractéristique aux nanoparticules d'or apparaît à $2\theta = 38,4^\circ$ pour le catalyseur 1%Au-2%Co/CeO₂, alors qu'elle n'est plus visible pour le catalyseur 1%Au-4%Co/CeO₂.

-D'un autre côté, nous constatons l'apparition d'un nouveau pic à $2\theta = 36,5^\circ$ (Figure 4) caractéristique de la présence du cobalt qui était invisible pour le catalyseur 1%Au-2%Co/CeO₂.

Les caractérisations des catalyseurs bimétalliques par DRX montrent la présence des raies caractéristiques des supports et du cobalt. Par contre les raies caractéristiques de l'or ne sont plus visibles. Cela, semble confirmer l'hypothèse que nous avons avancée suite aux informations recueillis après caractérisation par DRUV-vis, selon laquelle le cobalt recouvrirait l'or dans le catalyseur bimétallique.

II.3. Caractérisation par MET :

La figure 4 montre l'image MET et la distribution de tailles des NPs d'or du catalyseur 1%Au/CeO₂. Nous constatons que la distribution des tailles des particules s'étale entre 2 nm et 8 nm avec une courbe monomodale dont le maximum se situe entre 4 nm et 5 nm.

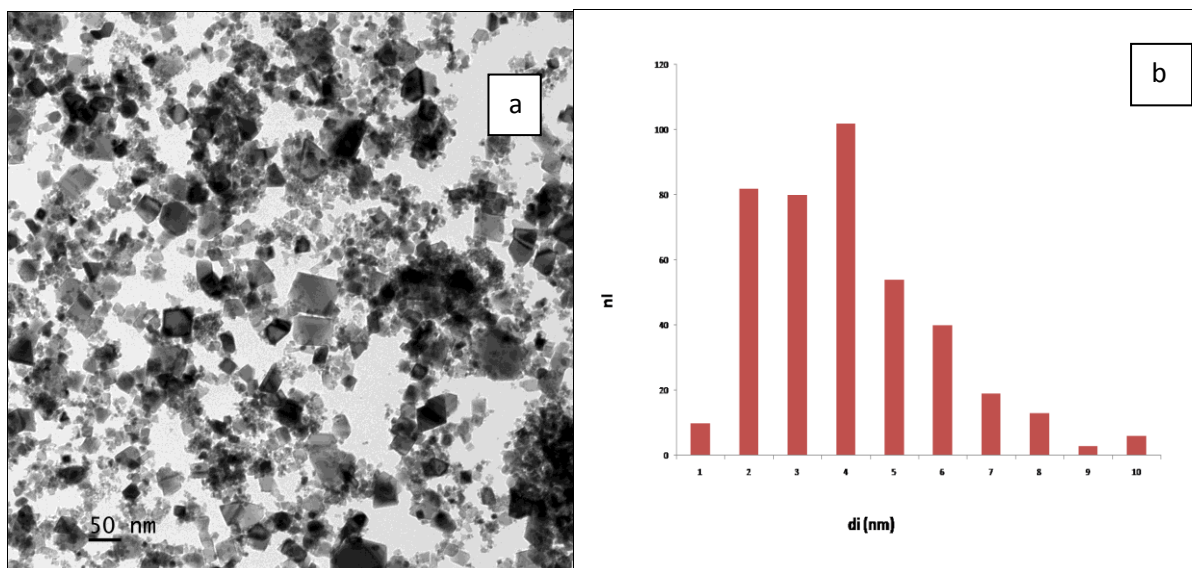


Figure 5:Caractérisation MET du 1% Au/CeO₂. (a) image MET, (b) Histogramme de distribution des tailles.

Le catalyseur a été aussi caractérisé par MET. La figure 6 représente une image de ce catalyseur bimétallique 1%Au-1%Co/CeO₂ ainsi que l'histogramme de distribution des tailles des particules. Les statistiques ont été faites uniquement pour l'or (particules foncées). Ces statistiques n'ont pas été faites pour le Cobalt car la distinction entre les particules et les mesures de leur taille sont plus difficiles.

L'examen de l'histogramme de distribution des tailles des particules montre que la majorité des particules d'or ont des diamètres situés entre 2 nm et 7 nm, la taille moyenne étant de

8 nm.

Par ailleurs, dans un examen qualitatif des images MET, nous constatons que les particules d'or sont souvent entourés de particules de cobalt (Figure 7).

Cela est en accord avec les constatations que nous avons faites suites aux caractérisations par DRUV-vis et par DRX selon lesquelles, les NPs d'or seraient recouvertes de particules de cobalt.

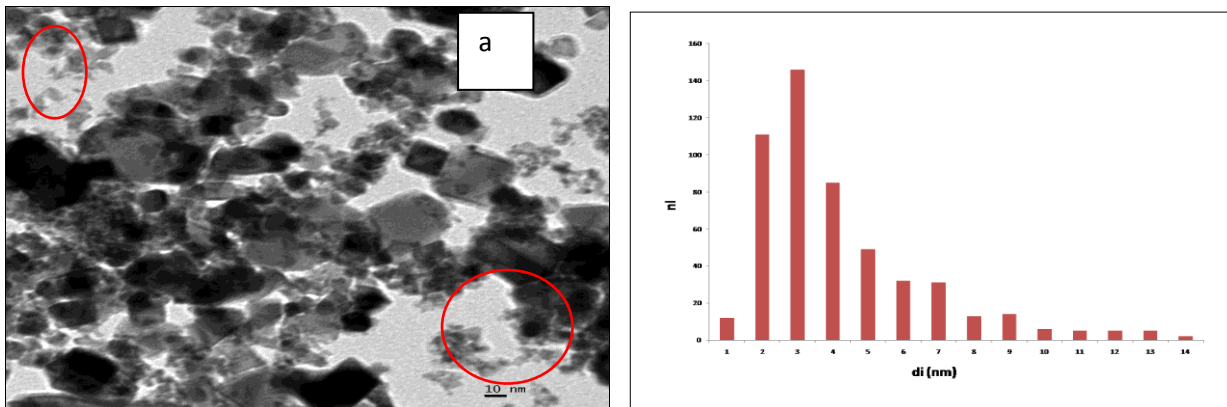


Figure 6:Caractérisation MET du 1% Au-1% Co/CeO₂ (a), (b) Histogramme de distribution des tailles.

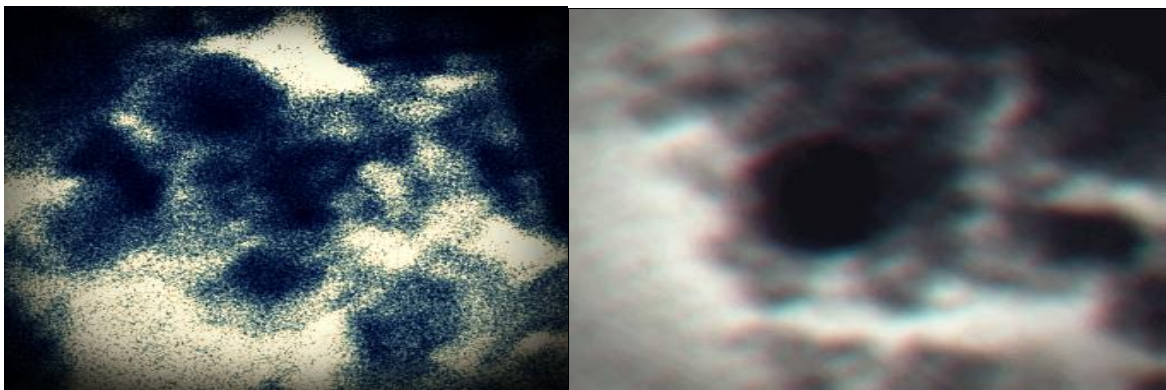


Figure 7: Images MET du 1% Au-1% Co/CeO₂.

II.4 Conclusions

Les caractérisations des catalyseurs ont permis de montrer que :

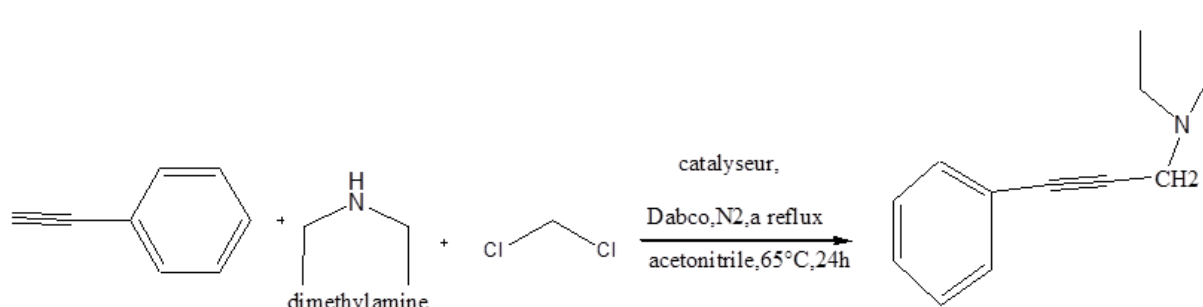
- i. L'or est déposé sous forme de nanoparticules
- ii. Le cobalt serait déposé sous forme de Co²⁺ et Co³⁺.
- iii. Les deux métaux forment dans le catalyseur bimétallique une nouvelle espèce dans laquelle le Co recouvrirait l'or.

III. Activité des catalyseurs bimétalliques dans le couplage AHA :

Le but de cette étude est d'examiner l'influence de l'ajout d'un métal de transition sur l'activité des NPs d'or en réaction de couplage AHA dans la synthèse de propargylamine en « one-pote ». Les catalyseurs bimétalliques utilisés sont Au-Co/CeO₂ Avec une teneur d'or fixe et différentes teneurs de cobalt supporté sur cerine, qui est nouveau dans la réaction de couplage AHA.

Pour cette étude nous avons adopté les conditions opératoires préalablement⁷ établies dans le cas de l'activation thermique (réaction suivante).

Réaction 1 :



III.1. Activité des catalyseurs bimétalliques Au-Co/CeO₂ :

Dans un premier temps, nous avons préparé un catalyseur bimétallique 1% Au-1% Co/CeO₂ puis testé en réaction de couplage AHA de phénylacétylène, CH₂Cl₂ et diéthylamine. L'activité de ce catalyseur (rendement en propargylamine) est comparée avec celle des catalyseurs monométalliques correspondants 1% Au/CeO₂ et 1% Co/CeO₂ (Tableau 2).

Tableau 2 : Influence de la nature du catalyseur sur les rendements obtenus en réaction de couplage AHA

Catalyseur	Rendement (%)
1% Au/CeO ₂	22
1% Co/CeO ₂	10
1% Au-1% Co/CeO ₂	53

Les résultats indiquent que le cobalt apporte un effet très bénéfique pour l'activité de l'or. En effet, le cobalt étant lui-même peu actif s'il est utilisé seul ($R_d = 10\%$) fait passer le rendement de la réaction de 22% (avec le catalyseur monométallique 1% Au/CeO₂) à 53 % s'il est associé à l'or dans un catalyseur bimétallique 1%Au-1%Co/CeO₂.

Notons que le rendement obtenu avec le catalyseur bimétallique est largement supérieur à la somme des rendements des deux catalyseurs monométalliques.

$$\frac{R^{dt}(1\% \text{Au}-1\% \text{Co}/\text{CeO}_2)}{R^{dt}(1\% \text{Au}/\text{CeO}_2) + R^{dt}(1\% \text{Co}/\text{CeO}_2)} = \frac{53}{22+10} = 1,6$$

Ainsi, l'association des NPs d'or et du cobalt induit une synergie positive pour l'activité en réaction de couplage AHA.

III.2. Etude de l'influence de la teneur de cobalt :

Afin de vérifier cette synergie entre les NPs d'or et le cobalt, nous avons préparé une série de catalyseurs Au-Co/CeO₂ avec une teneur fixe en or égale à 1% et des teneurs variables de Cobalt (1%, 2% et 4%).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 3: Rendements en propargylamines avec les catalyseurs 1% Au-x% Co/ CeO₂ (x = 0, 1, 2, 4).

Catalyseurs	Rendement
1% Au/ CeO ₂	22%
1% Co/ CeO ₂	10%
1% Au-1%Co/ CeO ₂	57%
1% Au-2% Co/ CeO ₂	64%
1% Au-4% Co/ CeO ₂	70%

Les rendements obtenus pour ces réactions sont représentés sur la figure 8. Nous constatons que les rendements des réactions augmentent avec l'augmentation de la teneur en cobalt. Ces résultats confirment l'effet bénéfique qu'apporterait le cobalt aux NPs d'or pour les réactions de couplages AHA.

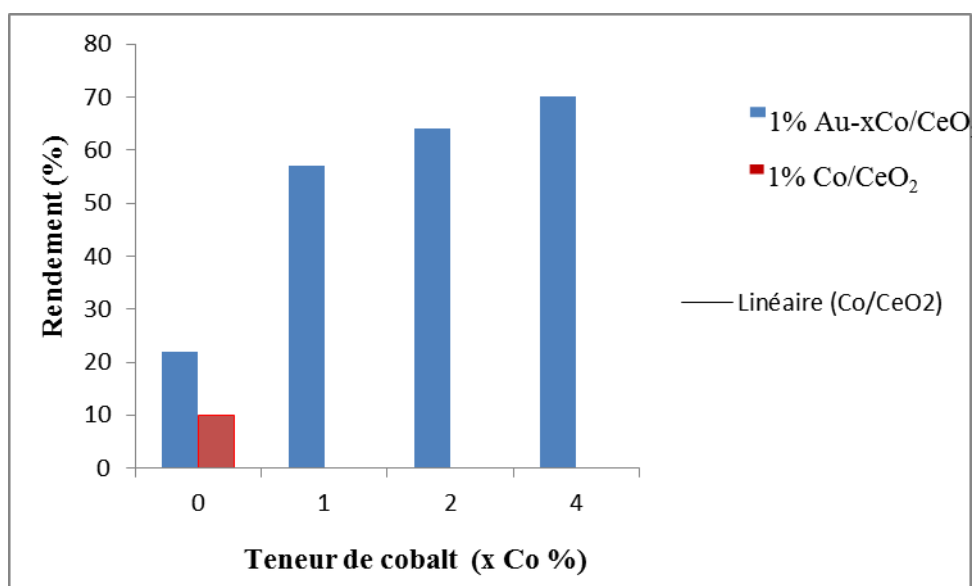


Figure 8: Histogramme de l'évolution des rendements des réactions de couplages AHA en fonction de la teneur en cobalt dans les catalyseurs bimétalliques 1% Au-x%Co/CeO₂ (x = 0, 1, 2, 4).

IV. Synthèse de propargylamines avec différentes amines :

La réaction avec phényle acétylène et dichlorométhane et différent amine a donné les résultats présenter dans le tableau 4.

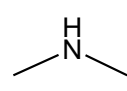
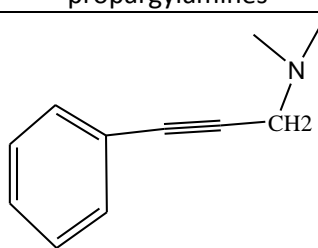
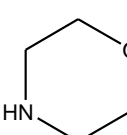
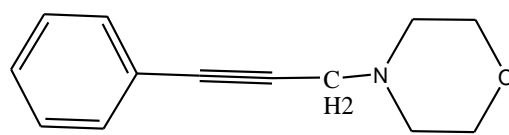
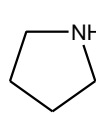
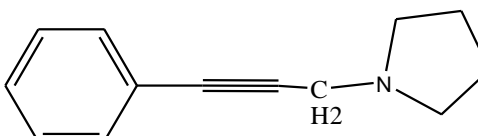
amines	propargylamines	rendements
 diethylamine		70 %
 morpholine		85 %
 pyrrolidine		60 %

Tableau 4.

V. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons caractérisé des catalyseurs monométalliques et bimétalliques par DRUV-vis, DRX et MET. Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

Les caractérisations des catalyseurs par DRUV-vis ont montré la présence de nanoparticules d'or sur les catalyseurs monométalliques. Cela est relié à l'apparition d'une bande plus ou moins large dans la partie visible du spectre après dépôt de l'or. Cette bande est attribuée à la résonance plasmon des NPs d'or.

Les caractérisations par DRUV-vis nous ont aussi permis de conclure que l'or se trouvait sous forme de Au^0 et de $\text{Au}^{\delta+}$ ($0 < \delta \leq +3$).

La présence de nanoparticules d'or a été confirmée par MET et nous remarquons que la majorité des NPs d'or avaient des tailles variant entre 3nm et 7 nm. Néanmoins, ces tailles dépendent de la teneur en métal déposé.

Pour les catalyseurs bimétalliques, les caractérisations MET montrent que les tailles des NPs d'or ne changent pas beaucoup et restent aux alentours de 2 nm à 9 nm avec une moyenne de 8nm.

Par ailleurs, Les caractérisations DRUV-vis, DRX et MET indiquent que l'or et le cobalt forment une espèce bimétallique cœur-coquille dans laquelle l'or serait au centre de cette espèce et le cobalt le recouvrirait.

Les catalyseurs bimétalliques ont montré une bonne activité dans la réaction de couplage AHA, Nous avons aussi constaté que l'activité des catalyseurs augmentait avec l'augmentation de la teneur du cobalt. Le catalyseur le plus actif étant 1% Au-4% Co/CeO₂.

Par ailleurs, nous avons montré qu'il existe un effet de synergie positive entre l'or et le cobalt qui permet d'avoir des rendements en propargylamines largement supérieurs à la somme des rendements obtenus avec les deux métaux séparés. Ceci confirme la formation d'une nouvelle espèce bimétallique entre l'or et le cobalt.

Enfin, nous avons choisi le catalyseur bimétallique le plus actif (1% Au- 4% Co/CeO₂) pour la synthèse de différentes propargylamines à partir de différentes amines de départ. Ainsi, nous avons obtenu des rendements très intéressants (85%).

VI. Références.

1. Q. Fu, A. Weber and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catalysis Letters*, 2001, **77**, 87-95.
2. J. Gilaberte, C. Lopez, S. Alvarez, M. Font-Bardia and X. Solans, *New Journal of Chemistry*, 1993, **17**, 193-200.
3. N. Vanifatova and B. Spivakov, *Journal of analytical chemistry*, 1997, **52**, 157-161.
4. R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry and C. Louis, *J. Catal.*, 2004, **222**, 357-367.
5. S. K. Ghosh and T. Pal, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 4797-4862.
6. R. Zanella, L. Delannoy and C. Louis, *Applied Catalysis A: General*, 2005, **291**, 62-72.
7. A. Berrichi, R. Bachir, M. Benabdallah and N. Choukchou-Braham, *Tetrahedron Letters*, 2015, **56**, 1302-1306.

