

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

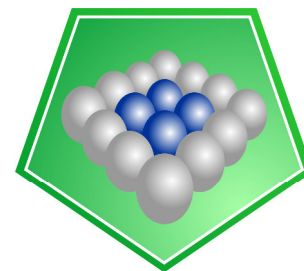
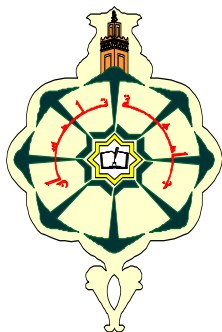
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

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 :

*FEKIR Amina*

*Sujet :*

*Synthèses des propargylamines sur des catalyseurs Au-Co / TiO<sub>2</sub>*

Soutenue le 22 /06/2015, devant le Jury composé de :

<b>Président</b>	Choukchou-Braham Nouredine	Professeur U. Tlemcen
<b>Encadreur</b>	Bachir Redouane	Professeur U. Tlemcen
<b>Examineurs</b>	Bendahou Karima	Professeur U. Tlemcen
	Rekkab Ilhem	Maitre de conférence U. Tlemcen

# Dédicaces

*Merci au bon Dieu qui m'a permis de faire ce travail, merci,*

*A ma très chère famille,*

*A mes parents qui ont toujours veillé sur moi*

*Merci pour votre patience, amour, sacrifices, encouragements, soutien.*

*Un grand merci pour Ma grande mère,*

*Mes frères Mohamed, boucif, ma petite sœur Yasmina,*

*Ma belle sœur wassila, sans oublier le cœur de la maison 'Mon neveu' kanze elrahman*

*A toute ma famille, mes cousines.*

*A toutes mes amies ainsi que la Promotion de 2<sup>ème</sup> année master*

*A tous ceux qui me sont chers....*

# Remerciements

Je remercie **ALLAH** le tout puissant de nous avoir permis et aider à mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique "LCSCO" de l'Université **Abou Bekr BELKAID**.

Il a été dirigé par Monsieur le Professeur **BACHIR Redouane** de l'université de Tlemcen, à qui, j'adresse ma profonde reconnaissance De m'avoir accueillie dans son équipe et d'avoir accepté de diriger ce travail. Sa rigueur scientifique, sa disponibilité et ses qualités humaines m'ont profondément touchée et Je le remercie encore une fois d'avoir encadré mon travail.

Je remercie Monsieur **CHOUKCHOU-BRAHAM Noureddine** Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen pour avoir accepté la présidence du jury de soutenance.

J'exprime également mes plus vifs remerciements à **Dr. REKKAB Ilhem** et **Dr. BENDAHOU Karima**, qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury de ce mémoire

Je remercie **M<sup>elle</sup> BERRICHI Amina** pour ses conseils et ses encouragements qu'elle m'a toujours prodigué et pour son aide précieuse lors du travail expérimental.

Que tous les membres du laboratoire trouvent dans ces quelques mots l'expression de ma plus profonde gratitude.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **BOUNOAR Ahmed**, pour m'avoir dirigé et orienté dans les jours difficiles. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance.

Enfin mes remerciements personnels, derniers de ma liste mais premiers dans mon cœur : mes amies de la Promotion de 2<sup>ème</sup> année master, merci à **STAMBOULI Imene**, **BAZID Imene**, **Ahlem**, **Chahrazed**, **Meriem**, **Hafsa**, **Souad**, **Fatima**. Pour leurs encouragements et pour l'ambiance agréable tout au long de ce stage.



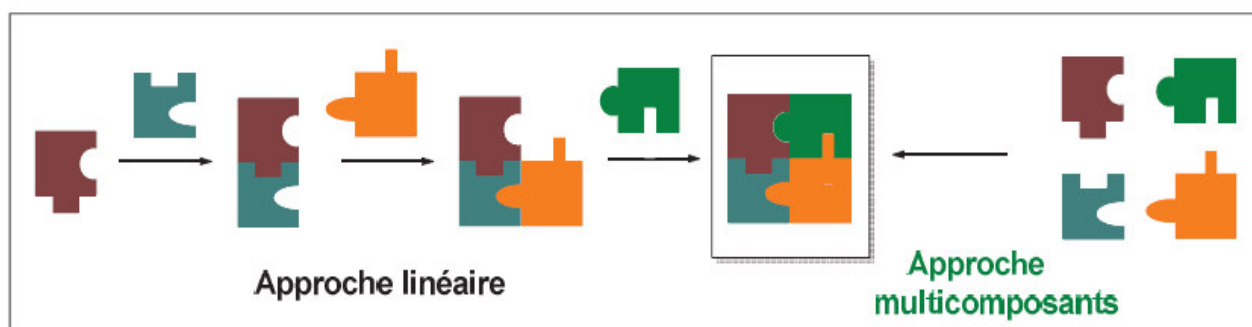
*Introduction générale*

## I. Introduction générale :

La réaction de couplage C-C est une réaction fondamentale de la chimie organique. C'est une transformation qui permet l'association de deux radicaux hydrocarbures. Cette réaction, réalisée à partir d'un dérivé de bore et d'un dérivé électrophile, en présence d'un catalyseur organométallique et d'une base<sup>[1]</sup>.

Actuellement, un des défis de la chimie fondamentale et industrielle est de synthétiser rapidement des collections de molécules (appelées également chimiothèques) pour pouvoir tester leurs propriétés biologiques. De nouvelles stratégies se sont donc développées pour accélérer les processus de synthèses des molécules et accéder à une grande diversité moléculaire. Les réactions multicomposantes (MCR), répondent parfaitement aux critères exigés par la chimie puisqu'il est possible de synthétiser de nouvelles molécules hautement fonctionnalisées en un seul pot.

Les réactions de couplage multicomposant (MCR), sont des réactions one-pot qui rassemblent plus de deux réactifs pour former un seul produit <sup>[2]</sup> (Figure 1).



**Figure.1.** Principes des réactions multicomposantes.

C'est un procédé pratique pour la préparation des propargylamines<sup>[3]</sup>. Ces derniers sont des intermédiaires largement utilisés pour la préparation des produits biologiquement actifs et des produits à usage thérapeutique<sup>[4]</sup>

### a. But de l'étude :

La préparation des catalyseurs bimétalliques à base d'or et de cobalt par la méthode Co-dépôt - précipitation à l'urée et d'utiliser dans la réaction de couplage AHA pour la synthèse de propargylamines.

**b. Plan de l'étude :**

Le premier chapitre est dédié à des rappels bibliographiques sur les propargylamines et les principales méthodes de préparation des catalyseurs mono et bimétalliques à base d'or et fait le point sur l'ensemble de quelques applications des catalyseurs à base d'Or.

Le second chapitre sera réservé à la partie expérimentale où nous allons décrire les modes opératoires de synthèse des différents catalyseurs mono et bimétallique X% Au/TiO<sub>2</sub>, X% CO/TiO<sub>2</sub>, Au-X%Co/TiO<sub>2</sub>, le dispositif de préparation des catalyseurs étudiés, leurs caractérisations ; DRUV-Visible, DRX, FTIR, MET, ainsi que le mode opératoire détaillé du test catalytique étudié.

Le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus lors de ce travail et une conclusion générale.

***Référence :***

- [1] H. Bonin-Dubarle, *these de doctorat, Université Toulouse III* **2009**.
- [2] R. W. Armstrong, A. P. Combs, P. A. Tempest, S. D. Brown and T. A. Keating, *Accounts of Chemical Research* **1996**, *29*, 123-131.
- [3] M. José Climent, A. Corma and S. Iborra, *The Royal Society of Chemistry* **2012**, *2*, 16-58.
- [4] T. Naota, H. Takaya and S.-I. Murahashi, *Chemical reviews* **1998**, *98*, 2599-2660.

*Conclusion Général*

## IV. Conclusion Général:

L'objectif de cette étude comme nous l'avons défini dans l'introduction était de préparer et d'étudier des catalyseurs mono et bimétalliques à base d'or et de cobalt et de les tester dans le couplage AHA pour synthétiser des propargylamines.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons procédé à la préparation des catalyseurs monométalliques Au/TiO<sub>2</sub> et Co/TiO<sub>2</sub> par dépôt précipitation à l'urée comme catalyseurs de références. Par ailleurs nous avons synthétisé quatre catalyseurs bimétalliques Au-Co/TiO<sub>2</sub> à 1% en or et différentes teneurs en cobalt.

Les catalyseurs ainsi préparés ont été largement caractérisés par Microscopie Electronique à Transmission, La diffraction des rayons X (DRX) et Spectroscopie UV-Visible du solide.

Nous avons remarqué que les nanoparticules d'or déposées sur TiO<sub>2</sub> sont plus réduites, ce résultat est démontré par la caractérisation UV-Visible.

Les nanoparticules d'or supportées sur TiO<sub>2</sub>, peuvent catalyser la synthèse des propargylamines à partir de couplage (AHA) d'un alcyne, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et une amine et les résultats des tests catalytiques montrent que les catalyseurs bimétalliques sont plus actifs que les catalyseurs monométalliques.

Le rendement de propargylamine augmente avec l'augmentation des teneurs en métal dans les catalyseurs monométalliques dans l'ordre suivant :

- ② 1% Au /TiO<sub>2</sub> < 2% Au /TiO<sub>2</sub> < 4% Au /TiO<sub>2</sub> < 6% Au /TiO<sub>2</sub>.
- ② 1% Co /TiO<sub>2</sub> < 2% Co /TiO<sub>2</sub> < 4% Co /TiO<sub>2</sub> < 6% Co /TiO<sub>2</sub>.

Nous avons examiné l'influence de la teneur de cobalt sur les rendements de la réaction de couplage AHA de phénylacétylène, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et diéthylamine avec les catalyseurs bimétallique à base de Au supporté sur TiO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus montrent que dans ce cas les rendements augmentent d'une manière presque linéaire avec la teneur en cobalt.

Les catalyseurs 1%Au-X%Co/TiO<sub>2</sub> (X%=1, 2, 4, 6) sont plus actifs que leurs homologues monométalliques et l'augmentation de la teneur de cobalt permet d'augmenter les rendements en propargylamines. Le catalyseur 1% Au-X% Co/TiO<sub>2</sub> permet d'atteindre un rendement de 88%.

Nous avons choisi le catalyseur bimétallique le plus actif (1%Au- 6%Co/TiO<sub>2</sub>) pour la synthèse de différentes propargylamines à partir de différentes amines de départ. Ainsi, nous avons obtenu des rendements très intéressants (70% à 90%).



Les propargylamines peuvent être aussi obtenues à partir de deux autres méthodes (couplage A3 et couplage KA2). Nous avons choisi le catalyseur bimétallique qui a donné le meilleur rendement 1% Au-6%Co/TiO<sub>2</sub>. Ce catalyseur présente une bonne activité catalytique dans la réaction de couplage à trois composés de formaldéhyde, phénylacétylène, Morpholine (couplage A3) en présence l'H<sub>2</sub>O comme solvant.

Ainsi dans la réaction de couplage à trois composés de cyclohexanone, morpholine, phénylacétylène (couplage KA2) présentent une activité acceptable, dans des conditions douces et sans solvant.