

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

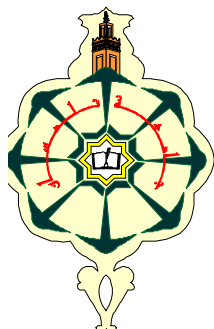
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE TLEMCEM

Faculté des Sciences

Département de chimie



Thèse

Pour l'obtention le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Option : Catalyse et chimie verte

Présentée par :

M^{lle} BERRICHI Amina

Synthèses de propargylamines sur des catalyseurs à base de nanoparticules d'or supportés

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

Président	Mr. BENSAID Okkacha	Professeur à U. Tlemcen
Directeur de Thèse	Mr. BACHIR Redouane	Professeur à U. Tlemcen
Examineurs	Mr. BENGUEDDACH Abdelkader	Professeur U. Senia. Oran
	Mr. CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim	Professeur à U. Tlemcen
	Mr. HACINI Salih	Professeur U. Senia. Oran
Invité:	Mr. CHOUKCHOU-BRAHAM Nouredine	Professeur U. Tlemcen

Je dédie ce travail :

*A mes chers parents, en témoignage de l'amour, du respect et de la gratitude que
je leur porte.*

*A mon cher frère Sohaib ; mes sœurs Fati, Nadia et Affaf, sans oublier mon petit
frère Khaled.*

A toutes la famille BERRICHI.

A toutes mes amies.

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier le plus vivement Monsieur le Professeur Monsieur BACHIR Redouane pour avoir dirigé ce travail avec une profonde gentillesse et une grande efficacité. Je le remercie de m'avoir guidé tout au long de ces quatre années et pour sa disponibilité, malgré son emploi du temps plus que chargé. Qu'il soit également remercié de m'avoir fait confiance afin de pouvoir travailler avec lui.

J'adresse mes remerciements à Monsieur BENSALD Okkacha Professeur à l'université de Tlemcen pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur CHOUKCHOUBRAHAM Abderrahim Professeur à l'université de Tlemcen pour avoir bien voulu juger ce travail. Je tiens également à remercier Monsieur HACINI Salih et Monsieur BENGUEDDACH Abdelkader Professeurs à l'université de Senia Oran pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur CHOUKCHOUBRAHAM Noureddine Professeur à l'université de Tlemcen pour son soutien au laboratoire, et ses conseils tout au long de cette thèse.

Je présente mes remerciements à Monsieur BELKACEMI Khaled Professeur à l'université de Québec (Canada) qui m'a accepté dans son laboratoire pour effectuer un stage.

Je voudrais également associer à ces remerciements l'ensemble des membres du Laboratoire LCSCO, Je souhaite donc dire un grand merci à Mme Sumeya BEDRANE Professeur à l'université de Tlemcen, Mr Mohammed

BENABDALLAH et Ilhame REKKAB maitres de conférences à l'université de Tlemcen pour leurs conseils.

Je remercie M^{lle} Bensafia Wassila Wissem Informaticienne de Laboratoire LCSCO pour sa gentillesse et son aide.

Je n'oublie pas de remercier avec beaucoup d'amitié M^{lle} Belhadj Ftima, Ameer Nawel, Ferouani Ghania, Nouali Fatiha ,Bendedouche Wahiba, Boudgemma Souhila, Dall Ahmed, Tizaoui Khadidja, Bensayem Soumiya, Bailiche Zohra, Bouri Rokhaia, Kibou Zahira, Chaker Hanane, Korso Sanae, Azzi Hadjer, Abidli Nasser, Selka Ayoub, Mokri Fatima zahra.

Mon plus grand merci revient naturellement à ma famille, et plus particulièrement à mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes choix et m'ont permis d'arriver jusqu'ici. Finalement, je tiens à remercier Ibrahim pour ces encouragements.

Je tiens à remercier toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, au bon déroulement de ce travail.

Sommaire

<i>Introduction générale.....</i>	<i>1</i>
--	-----------------

Chapitre I. Etude bibliographique

<i>Introduction.....</i>	<i>3</i>
---------------------------------	-----------------

<i>I. Les propargylamines</i>	<i>3</i>
--	-----------------

<i>II. Méthodes de synthèses des propargylamines</i>	<i>4</i>
---	-----------------

<i>II.1. Couplage A3.....</i>	<i>5</i>
--------------------------------------	-----------------

<i>II.2. Couplage KA2</i>	<i>12</i>
--	------------------

<i>II.3.Couplage AHA</i>	<i>16</i>
---------------------------------------	------------------

<i>III. Catalyseurs utilisés pour les synthèses de propargylamines.....</i>	<i>18</i>
--	------------------

<i>III.1. Catalyseurs homogènes.....</i>	<i>18</i>
---	------------------

<i>III.1.1.Couplage A3.....</i>	<i>18</i>
--	------------------

<i>III.1.2.Couplage AHA.....</i>	<i>19</i>
---	------------------

<i>III.2. Catalyseurs hétérogènes.....</i>	<i>20</i>
---	------------------

<i>III.2.1. Couplage A3.....</i>	<i>20</i>
---	------------------

<i>III.2.2.Couplage AHA.....</i>	<i>24</i>
---	------------------

Sommaire

IV. Activité des catalyseurs à base d'or dans les réactions de couplages.....	25
IV.1. Facteurs influençant l'activité catalytique des espèces d'or.....	26
IV.1.1. Effet de support	26
IV.1.2. Effet des tailles des NPs	28
IV.1.3. Etat d'oxydation des nanoparticules d'or.....	28
IV.1.4. Conditions de prétraitements.....	28
IV.1.5. Teneur en or	29
IV.1.6. Conditions Opératoires	29
V. Utilisation des catalyseurs à base d'or dans les synthèses de propargylamines.....	30
V.1.Couplage A3	30
V.2.Couplage AHA	33
VI. Méthodes de préparation des catalyseurs monométalliques.....	34
VI.1. Imprégnation.....	35
VI.2. Co-précipitation.....	35
VI.3. Dépôt des nanoparticules d'or par adsorption.....	35
VI.4. Dépôt précipitation.....	36
VI.5. Dépôt-précipitation par l'urée (DPU).....	37
VI.6. Voie colloïdale.....	37
VII. Méthodes de préparation des catalyseurs bimétalliques.....	38
VII.1.Co-imprégnation (Co-IMP).....	38

Sommaire

<i>VII.2. Co-dépôt précipitation (Co-DP).....</i>	<i>39</i>
<i>VII.3. Co-dépôt précipitation à l'urée (Co-DPU)</i>	<i>39</i>
<i>VII.4. Sol-immobilisation</i>	<i>39</i>
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>40</i>

Chapitre II. Techniques expérimentales

<i>Introduction.....</i>	<i>45</i>
<i>I. Produits chimiques utilisés au cours de l'étude</i>	<i>45</i>
<i>I.1. Sels précurseurs.....</i>	<i>45</i>
<i>I.2. Oxydes supports.....</i>	<i>45</i>
<i>I.3. Autres produits.....</i>	<i>46</i>
<i>II. Préparation des catalyseurs à base d'or.....</i>	<i>47</i>
<i>II.1. Préparation des catalyseurs à base d'or par un dépôt précipitation à l'urée (DPU)</i>	<i>47</i>
<i>II.2. Préparation des catalyseurs bimétalliques à base d'or par un Co-dépôt précipitation à l'urée (Co- DPU)</i>	<i>49</i>
<i>III. Techniques de caractérisations.....</i>	<i>50</i>
<i>III.1. Microscopie Electronique à Transmission (MET)</i>	<i>50</i>
<i>III.1.1.Principe</i>	<i>50</i>

Sommaire

<i>III.1.2. Conditions de mesures</i>	50
<i>III.2. Diffraction des Rayons X (DRX)</i>	51
<i>III.2.1. Conditions de mesures</i>	52
<i>III.3. Spectroscopie Ultraviolet-Visible en réflexion diffuse (DRUV-Vis)</i>	53
<i>III.3.1. Appareillage et modes opératoires</i>	54
<i>III.3.2. Réflexion diffuse</i>	55
<i>III.3.3. Déconvolution</i>	56
<i>III.4. Spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)</i>	57
<i>III.4.1. Conditions de mesures</i>	57
<i>III.5. Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (GC/MS)</i>	58
<i>III.5.1. Conditions de mesures</i>	58
<i>III.6. Chromatographie sur colonne et couche mince</i>	59
<i>III.6.1. Conditions des mesures</i>	59
<i>IV. Synthèses de propargylamines</i>	60
<i>IV.1. Réactions sous activation thermique</i>	60
<i>IV.2. Réactions sous activation Micro-ondes</i>	61
<i>Références bibliographiques</i>	62

Sommaire

Chapitre III. Caractérisation des catalyseurs

Introduction	63
<i>I. Caractérisation des catalyseurs monométalliques.....</i>	63
<i>I.1. Caractérisation des catalyseurs monométalliques à base d'or.....</i>	63
<i>I.1.1. Caractérisation par DRUV-Vis.....</i>	<i>63</i>
<i>I.1.1.1. Influence de la nature du support</i>	<i>63</i>
<i>I.1.1.2. Influence de la teneur d'or</i>	<i>71</i>
<i>i. Influence de la teneur d'or sur les catalyseurs x%Au/CeO₂.....</i>	<i>71</i>
<i>ii. Influence de la teneur d'or sur les catalyseurs x%Au/TiO₂</i>	<i>72</i>
<i>I.1.2. Caractérisation par DRX</i>	<i>73</i>
<i>I.1.3. Caractérisation par MET</i>	<i>75</i>
<i>I.2. Caractérisation des catalyseurs monométalliques à base de cobalt</i>	85
<i>I.2.1. Caractérisation par DRUV-Vis.....</i>	<i>85</i>
<i>I.3. Conclusion.....</i>	86
<i>II. Caractérisation des catalyseurs bimétalliques</i>	87
<i>II.1. Caractérisation par DR UV-Vis</i>	87
<i>II.1.1. Catalyseurs Au-Co/CeO₂</i>	<i>87</i>
<i>II.1.2. Catalyseurs Au-Co/TiO₂</i>	<i>91</i>

Sommaire

II.2. Caractérisation par DRX	95
II.2.1. Catalyseur Au-Co/CeO ₂	95
II.2.2. Catalyseur Au-Co/TiO ₂	96
II.2.3. Conclusion.....	97
II.3. Caractérisation par MET	98
III. Conclusion.....	101
Références bibliographiques.....	102

Chapitre IV. Synthèse des propargylamines

Introduction	103
I. Activités des catalyseurs monométalliques dans le couplage AHA.....	103
I.1. Réactions sous activation thermique	103
I.1.1. Optimisation des conditions de la réaction avec activation thermique	103
I.1.1.1. Influence de la nature du solvant.....	104
I.1.1.2. Influence de la base	105
I.1.1.3. Influence de la température	106
I.1.1.4. Influence du temps de la réaction	107
I.1.1.5. Conclusion	108
I.1.2. Synthèses de différentes propargylamines à partir de différentes amines	109

Sommaire

<i>I.1.3. Analyses et identification des propargylamines synthétisées</i>	<i>111</i>
<i>I.1.4. Influence de la teneur en or</i>	<i>113</i>
<i>I.2. Réactions sous activation Micro-ondes</i>	<i>116</i>
<i>I.2.1. Optimisation des conditions de la réaction sous activation micro-ondes</i>	<i>116</i>
<i>I.2.2. Etude de l'influence de la masse du catalyseur</i>	<i>118</i>
<i>I.2.3. Etude de l'influence de la nature du support</i>	<i>119</i>
<i>I.2.4. Influence de la teneur en or</i>	<i>122</i>
<i>II. Activités des catalyseurs bimétalliques dans le couplage AHA.....</i>	<i>124</i>
<i>II.1. Activités des catalyseurs bimétalliques Au-Co/CeO₂.....</i>	<i>124</i>
<i>II.1.1. Etude de l'influence de la teneur de cobalt.....</i>	<i>125</i>
<i>II.2. Activités des catalyseurs bimétalliques Au-Co/TiO₂</i>	<i>126</i>
<i>II.2.1. Etude de l'influence de la teneur de cobalt</i>	<i>126</i>
<i>II.3. Synthèses de différentes propargylamines synthétisés avec des catalyseurs bimétalliques.....</i>	<i>128</i>
<i>III. Conclusion.....</i>	<i>129</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>131</i>
<i>Discussions et conclusions.....</i>	<i>132</i>

Abréviations

TMG : 1,1,3,3-tetramethylguanidine

TFE : 2,2,2-trifluoroéthanol

THF : tétrahydrofurane

DCE : 1,2-dichloroéthane

TMS : Triméthylsilyle

DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

ET₃N : Triéthylamine

CH₃CN : Acétonitrile.

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DCM : Dichlorométhane

MeOH : Méthanol

DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene

DMF: diméthylformamide

DMA: Diméthylacetamide

PEG: poly (ethylene glycol)

PVA: poly vinyle alcool

TFE : 2, 2, 2-trifluoroéthanol

MCR: Multicomponent Reaction

Amb : Ambiante

NPs : Nanoparticules

MW : micro-onde

Rdt : Rendement

TON : Turn over number

PE : Point d'ébullition

mL : Millilitre

mmol : Millimole

CCM : Chromatographie sur couche mince

Ar : Argon

AA : Absorption atomique

Co-DPU : Co-dépôt précipitation à l'urée.

DP : Dépôt précipitation.

DPU : Dépôt précipitation à l'urée

DPU-IMP : Dépôt précipitation à l'urée suivi par une Imprégnation

Cat : Catalyseur

FITR : Infrarouge à transformée de Fourier

IMP : Imprégnation.

PCN : Point de charge nulle.

PIE : Point Isoélectrique

dmoy : Diamètre moyen.

RMN ¹H : Résonance Magnétique Nucléaire du proton

RMN ¹³C : Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

MET : Microscopie Électronique en Transmission

Q : Quadruplet

d: Doublet

t: Triplet

s: Singulet

m: Multiplet

min : minute.

INTRODUCTION GENERALE

Le développement de nouveaux procédés propres et efficaces pour les synthèses de molécules à hautes valeurs ajoutées est un axe de recherche important en chimie organique. Ces méthodes visent l'utilisation de produits moins toxiques, minimisation des étapes de synthèses, économie d'atomes....,

En 1990¹, le concept de la chimie verte a été développé dans le but d'éliminer l'utilisation de substances dangereuses. L'un des douze principes connus pour la chimie verte est le remplacement des réactions habituellement faites avec des catalyseurs en phases homogènes par des procédés faisant appel à la catalyse hétérogène. Cela permet d'éviter certaines étapes de séparation et d'utiliser des catalyseurs moins polluants.

Par ailleurs, la diminution des étapes de synthèse d'un produit est aussi l'un des principes les plus importants de la chimie verte. Les réactions multi-composants (MCR) représentent de bonnes méthodes pour l'application de ce principe. Se sont des réactions en « one pot » qui permettent d'obtenir des produits complexes avec des substrats organiques simples².

L'objectif de cette thèse est la synthèse d'une famille de produits à hautes valeurs ajoutées pour des applications thérapeutiques. Ces produits sont les propargylamines.

Les propargylamines sont des précurseurs dans les synthèses des produits hétérocycliques comme les quinoléines, pyrroles, indolizines, et autres, se sont aussi des intermédiaires pour les synthèses totales de certains produits naturels.

Par ailleurs, certaines propargylamines comme la rasagiline, la deprenyl,.. sont connues comme étant des groupes protecteurs neurodégénérateur. Elles sont utilisées dans les traitements de maladies dites de démence comme la maladie du Parkinson³.

Ces propargylamines sont classiquement synthétisées par des réactions de couplage d'un alcyne, d'une amine, et d'une source d'un méthylène actif. Ce méthylène actif provient d'un aldéhyde, une cétone, ou un halo-alcane. Les procédés les plus connus font appel à la catalyse homogène.

Dans ce travail nous proposons une méthode de synthèse de propargylamines en « one pot » à partir de réaction de couplage C-C d'alcyne, d'amine et de dichlorométhane dite (AHA) avec des catalyseurs hétérogènes à base de nanoparticules d'or supportées sur des oxydes métalliques et modifiées par un métal de transition qui est le cobalt.

En effet, les recherches bibliographiques nous ont révélé que cela n'a jamais été réalisé auparavant.

Ainsi, d'un côté pratique, le but de cette thèse est de synthétiser des propargylamines en « one pot » par réactions de couplage AHA d'un alcyne terminal, CH_2Cl_2 et une amine catalysées par les nanoparticules d'or associées ou non à un deuxième métal. Pour cela des catalyseurs monométalliques à base d'or et bimétalliques à base d'or et de cobalt avec différentes teneurs ont été préparés, caractérisés et testés.

La thèse est présentée comme suit :

Dans le premier chapitre nous présenterons des rappels bibliographiques concernant l'intérêt des propargylamines, les méthodes de leurs synthèses ainsi que les différents catalyseurs utilisés dans ce contexte. Par ailleurs, une attention particulière est portée à l'utilisation des catalyseurs à base d'or dans les réactions de couplages.

Dans le deuxième chapitre, les méthodes de préparation des catalyseurs monométalliques, des catalyseurs bimétalliques (Au-M/TiO_2 , Au-M/CeO_2) et les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les matériaux préparés seront décrites. Enfin, nous présenterons les modes opératoires pour les réactions de synthèses de propargylamines ainsi que les modes de purifications et d'analyses.

Dans le troisième chapitre nous aborderons les résultats des caractérisations des catalyseurs monométalliques, et bimétalliques.

Le quatrième chapitre sera dédié à la présentation des résultats de synthèses des propargylamines. En effet, des études préliminaires concernant l'optimisation des conditions de la réaction couplage AHA en présence d'un catalyseur monométallique à base d'or seront présentées, ensuite les études concernant différents paramètres (support, teneurs or, teneurs Co,...) liés aux catalyseurs seront présentées et discutées.

A la fin de cette thèse, nous discuterons les résultats en corrélant ceux obtenus pour les caractérisations avec les activités catalytiques.

1. P. Anastas and J. C. Warner, *Oxford University Press, Oxford, UK*, 1998.
2. R. C. Cioc, E. Ruijter and R. V. A. Orru, *Green Chem.*, 2014, 16, 2958-2975.
3. M. B. H. Youdim, L. Kupersmidt, T. Amit and O. Weinreb, *Parkinsonism Relat. Disord.*, 2014, 20 Suppl 1, S132-136.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction :

Dans la synthèse organique plusieurs réactions font appel à l'utilisation des catalyseurs homogènes et hétérogènes. Ces catalyseurs peuvent activer les réactions pour former une nouvelle liaison C-C. L'activation de la liaison C-H par un métal de transition est nécessaire pour la synthèse des produits organiques.

Le couplage à trois composés d'un alcyne, d'une amine, et d'un aldéhyde est l'une des réactions multi-composants qui permet d'avoir une nouvelle série de produits à usage thérapeutique qui sont les propargylamines.

L'or est souvent utilisé dans la synthèse organique sous forme de complexes et sels. En effet, ce métal est plus actif s'il est utilisé sous forme de nanoparticules de taille réduites, et cela a été confirmé par plusieurs études concernant l'activité des NPs dans l'oxydation des alcènes, l'hydrogénation des aldéhydes, l'hydroamination des alcynes, couplage C-C et autres.

L'utilisation des catalyseurs à base de nanoparticules d'or dans les réactions multi-composants comme le couplage d'un alcyne terminale, d'un aldéhyde et d'une amine secondaire « couplage A3 » est de plus en plus rapporté ces dernières années.

I. Les propargylamines :

On désigne par propargylamine tout composé organique contenant une fonction amine en β d'un alcyne. Les propargylamines offrent un potentiel synthétique important grâce à la présence de cinq sites de diversité (de R1 à R5) d'une part, et à la triple liaison d'autre part.

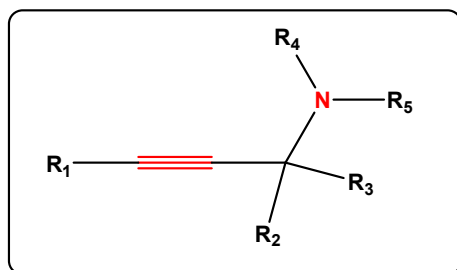


Figure 1: Formule générale de propargylamine

Les propargylamines sont des intermédiaires largement utilisées pour la préparation de produits biologiquement actifs et des produits à usage thérapeutique¹ tels que des β -lactames, des peptides, des analogues des produits naturels², et des intermédiaires utilisés contre la

maladie de parkinson^{3, 4}. La figure 2 montre quelques propargylamines utilisées dans le domaine de la pharmacie comme des antihypertenseurs (Figure 2 a, b, c) ou encore des molécules de départ pour la synthèse d'inhibiteur de HIV (Figure 2d)⁵.

(d) HIV-1 : Inhibiteur transcriptase HIV ; (R)-6-chloro-4-cyclopropyl-4-(2-(pyridin-2-yl)ethynyl)-3,4-dihydroquinazolin-2(1H)-one

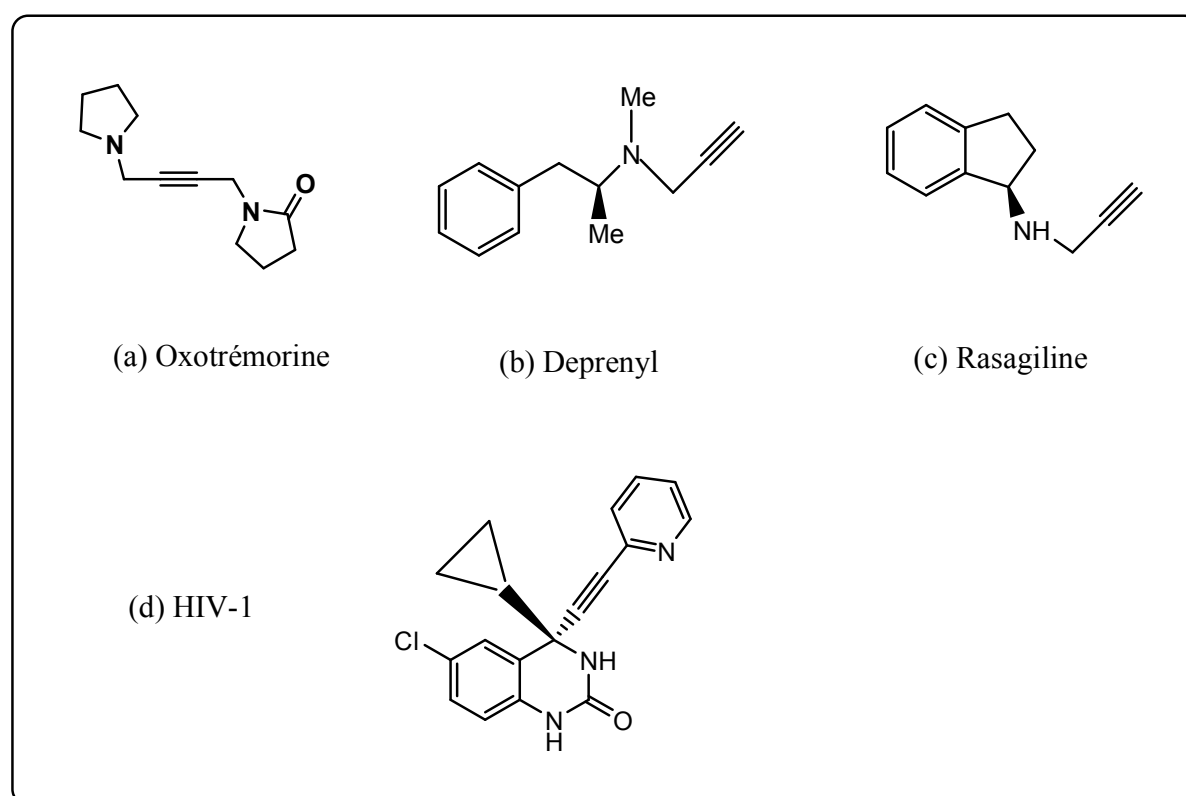


Figure 2: Exemples de propargylamines utilisées pour la fabrication de médicaments.

II. Méthodes de synthèses des propargylamines:

Les réactions classiques de synthèse de telles structures sont basées sur l'amination de la propargyle électrophilique (halogénure, phosphates)⁶ (Schéma 1). Ces procédés font appel à des quantités stœchiométriques de catalyseurs organométalliques tels que les organolithiens ou les réactifs de Grignard qui sont fortement sensibles à l'humidité et exigent des conditions strictement contrôlées.

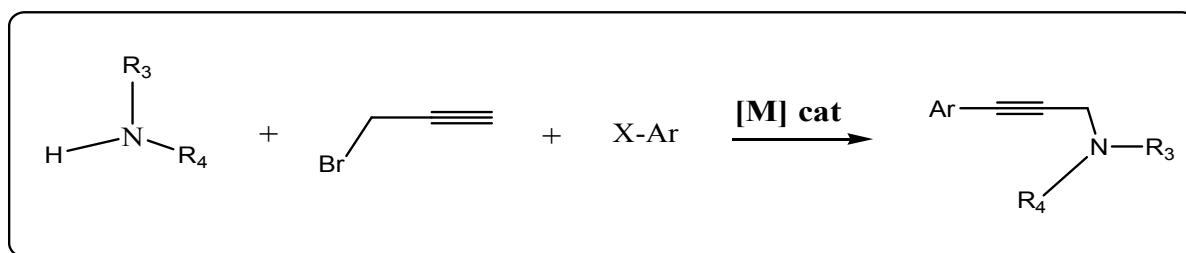


Schéma 1: Amination électrophile de la propargyle.

Une deuxième méthode de synthèse consiste à faire une addition directe d'un alcyne terminal sur une imine catalysée par un métal (Schéma 2)⁷.

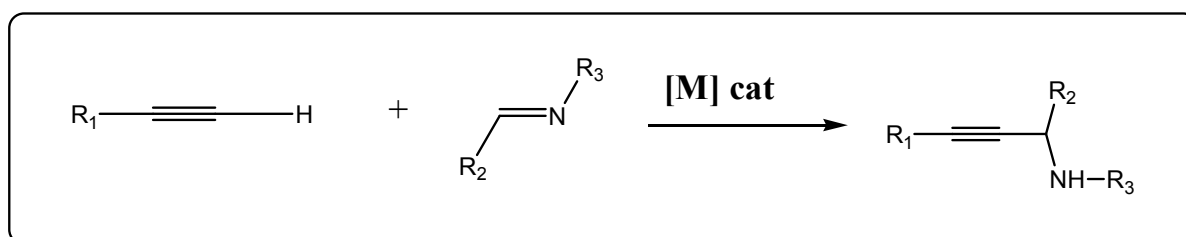


Schéma 2: Addition d'un alcyne sur une imine.

Enfin une autre méthode de synthèse a été décrite⁸⁻¹⁰. Elle permet la condensation de trois composés en « one pot ». Réalisée en phase homogène, Cette méthode présente trois variantes.

II.1. Couplage A3:

Récemment, plusieurs équipes ont décrit des synthèses de propargylamines par la réaction d'un aldéhyde avec une amine et un alcyne terminale (Schéma 3).

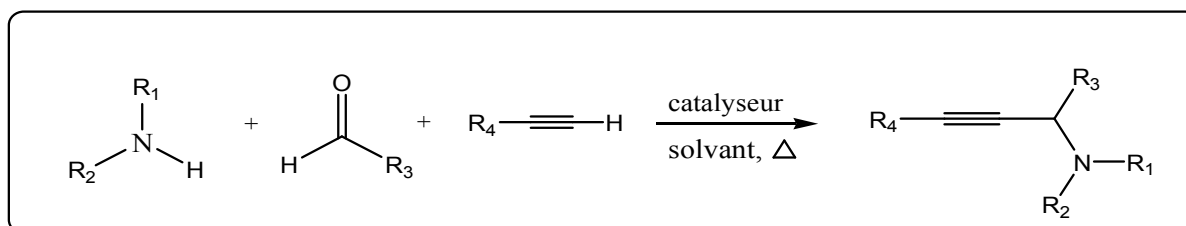
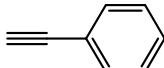
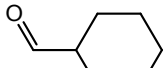
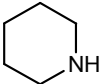
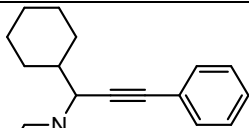
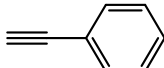
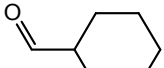
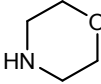
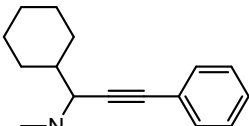
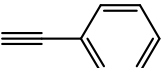
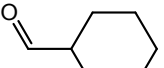
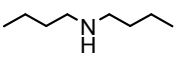
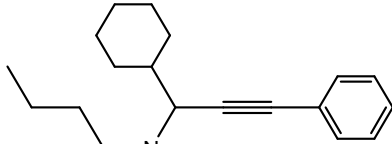
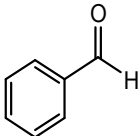
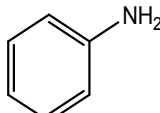
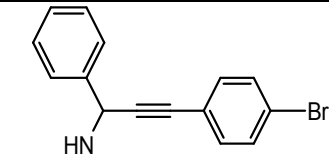
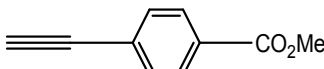
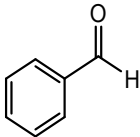
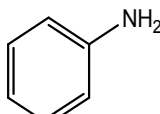
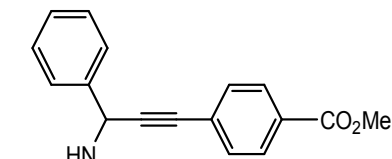
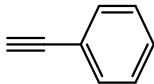
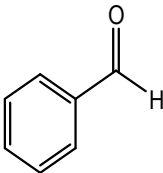
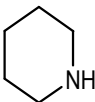
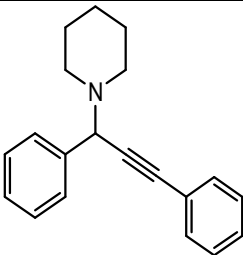
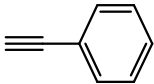
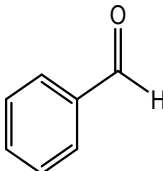
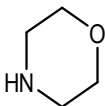
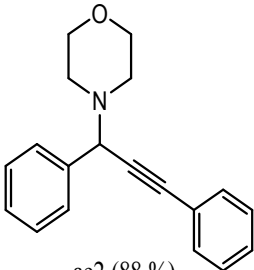
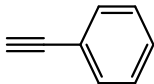
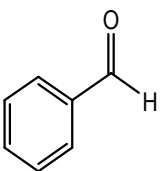
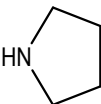
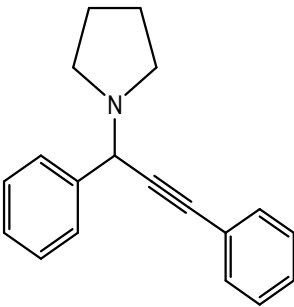


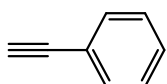
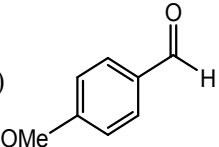
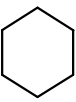
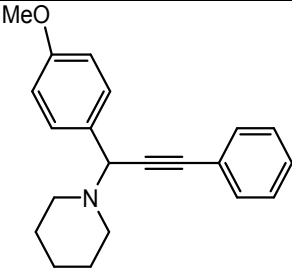
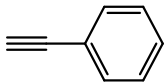
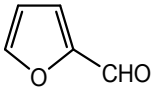
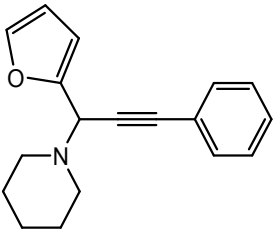
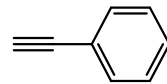
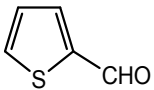
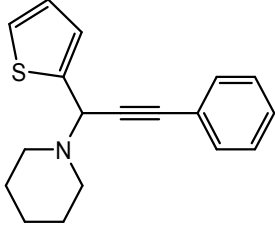
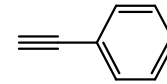
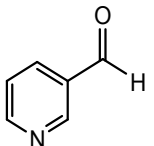
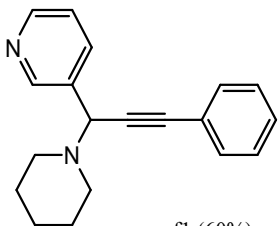
Schéma 3: Couplage A3 d'un aldéhyde, d'une amine et d'un alcyne.

Le couplage A3 consiste à utiliser une amine, un alcyne terminal et un aldéhyde qui fournit le groupe méthylène. Ce couplage est influencé par la nature des aldéhydes, des amines et des alcynes. En effet le tableau 1 regroupe différents propargylamines de la littérature.

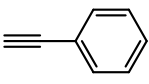
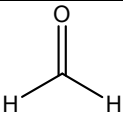
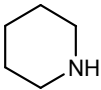
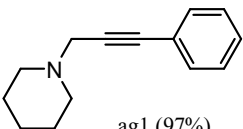
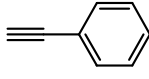
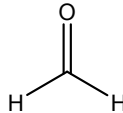
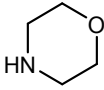
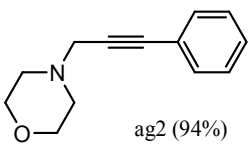
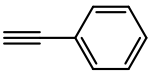
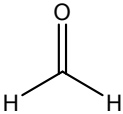
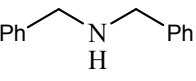
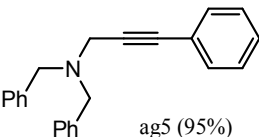
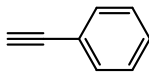
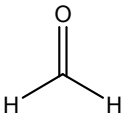
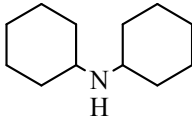
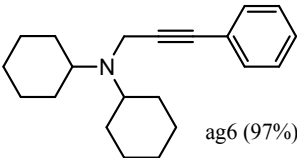
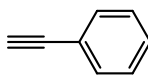
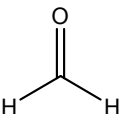
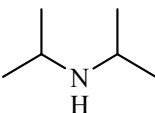
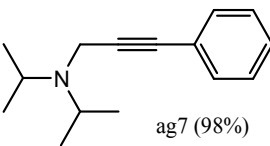
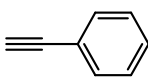
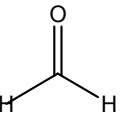
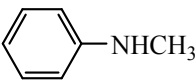
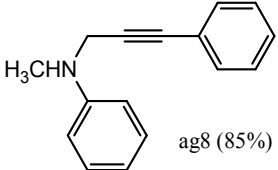
Tableau1 : Les propargylamines issus de couplage A3.

Alcyne	aldéhyde	amine	propargylamine	Ref
 (a)	 (b)	(1) 	 ab1 (87%)	11
 (a)	 (b)	(2) 	 ab2 (80%)	
 (a)	 (b)	(3) 	 ab3 (80%)	
 (a ₁)	 (e)	 (4)	 a ₁ e4(75%)	12
 (a ₂)	 (e)	 (4)	 a ₂ e4(35%)	

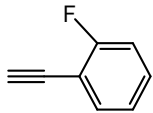
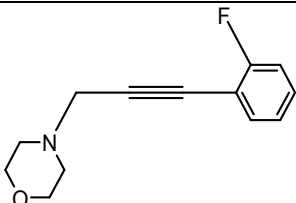
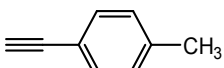
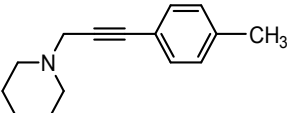
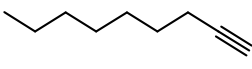
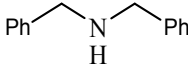
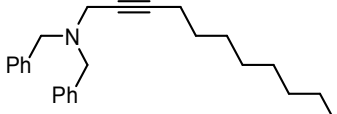
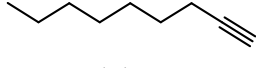
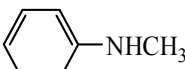
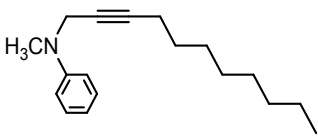
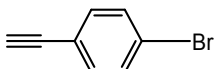
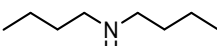
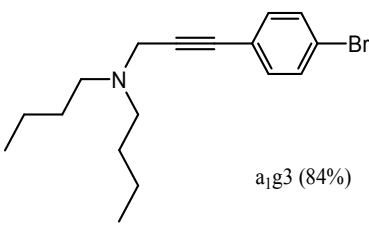
				13
 (a)	 (e)	(1)	  ae1 (95 %)	
 (a)	 (e)	(2)	  ae2 (88 %)	
 (a)	 (e)	(14)	  ae14 (91 %)	

 (a)	(c) 	 (1)	 ac1 (25%)
 (a)	(d) 	 (1)	 ad1 (96%)
 (a)	(e) 	 (1)	 ae1 (94%)
 (a)	(f) 	 (1)	 afl (60%)

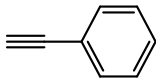
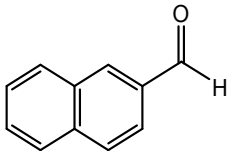
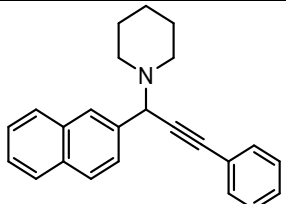
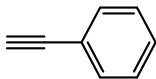
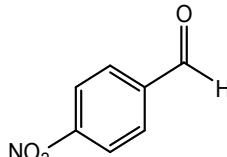
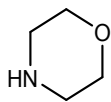
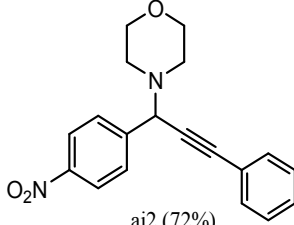
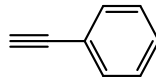
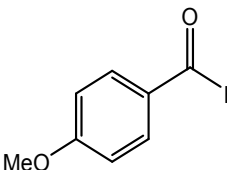
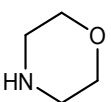
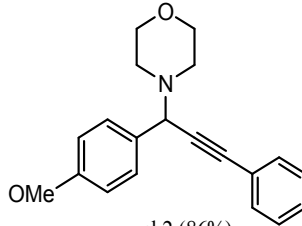
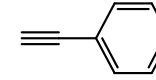
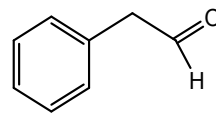
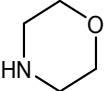
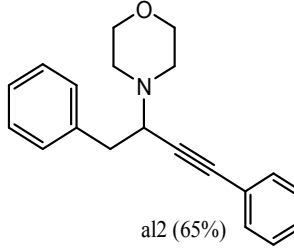
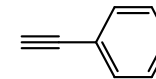
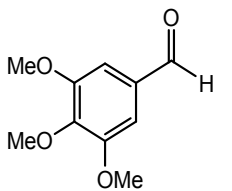
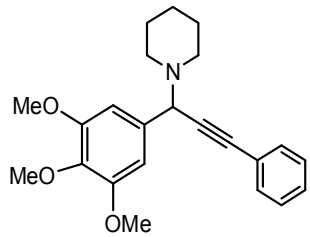
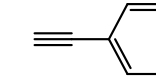
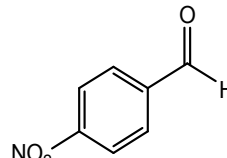
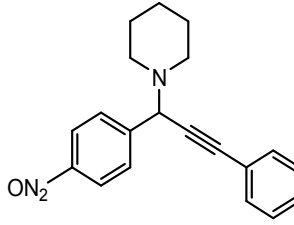
14

		(1) 	 ag1 (97%)
		(2) 	 ag2 (94%)
		(5) 	 ag5 (95%)
		(6) 	 ag6 (97%)
		(7) 	 ag7 (98%)
		(8) 	 ag8 (85%)

15

 <chem>C#Cc1ccccc1F</chem> (a_4)	 <chem>HCHO</chem> (g)	(2)  <chem>C1CCNCC1</chem>	 <chem>C#CCN1CCOCC1c2ccccc2F</chem> a_4g2 (85%)
 <chem>C#Cc1ccc(C)cc1</chem> (a_3)	 <chem>HCHO</chem> (g)	(1)  <chem>C1CCNCC1</chem>	 <chem>C#CCN1CCCCC1c2ccc(C)cc2</chem> a_3g1 (93%)
 <chem>CCCCCCCC#C</chem> (a_5)	 <chem>HCHO</chem> (g)	(5)  <chem>c1ccc(cc1)CN(c2ccccc2)c3ccccc3</chem>	 <chem>CCCCCCCC#CCN(c1ccccc1)C(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> a_5g5 (92%)
 <chem>CCCCCCCC#C</chem> (a_5)	 <chem>HCHO</chem> (g)	(8)  <chem>CNc1ccccc1</chem>	 <chem>CCCCCCCC#CCNc1ccccc1</chem> a_5g8 (85%)
 <chem>C#Cc1ccc(Br)cc1</chem> (a_1)	 <chem>HCHO</chem> (g)	(3)  <chem>CCN(CC)CC</chem>	 <chem>CCN(CC)CC#Cc1ccc(Br)cc1</chem> a_1g3 (84%)

16

		(1) 	 ah1 (89%)
		(2) 	 ai2 (72%)
		(2) 	 ak2 (86%)
		(2) 	 al2 (65%)
		(1) 	 aj1 (86%)
		(1) 	 ai1 (56%)

17

Cette réaction à trois composants (réaction A3) a été réalisée en présence de catalyseurs métalliques. Elle fait intervenir l'addition d'un métal-alcyne sur l'imine qui est l'intermédiaire produit par la réaction de l'amine avec l'aldéhyde⁹. Ces étapes sont figurées dans le mécanisme ci-dessus.

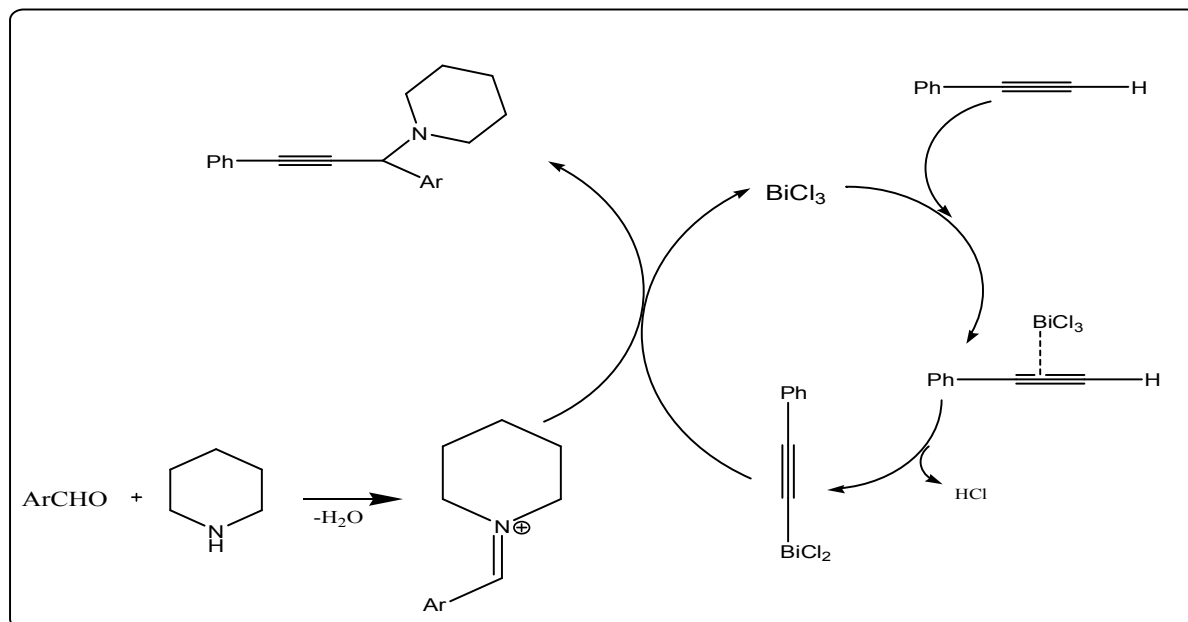


Schéma 4: Mécanisme de Couplage A3 catalysé par BiCl_3 ¹⁸.

II.2. Couplage KA2:

La deuxième méthode de synthèse de propargylamines par couplage en « one pot » de trois composants est similaire au couplage A3, la différence consiste à remplacer la source du méthylène (aldéhyde dans le cas du couplage A3) par une cétone. Ce couplage est communément appelé KA2. Le schéma 5 montre le couplage de la cyclohexanone, du pipéridine, et du phénylacétylène.

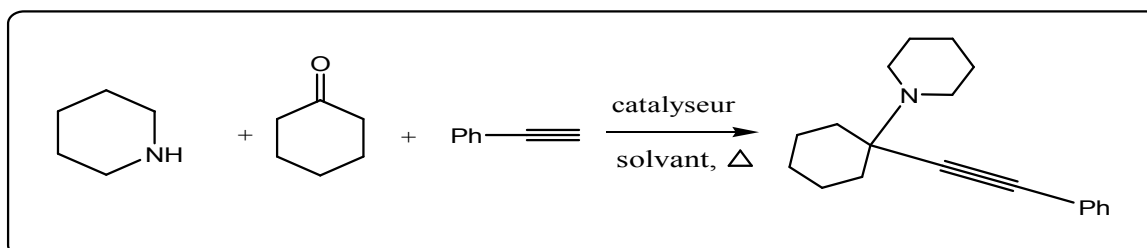
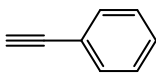
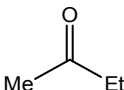
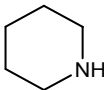
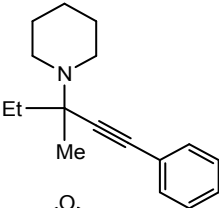
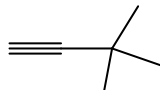
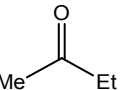
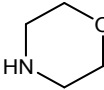
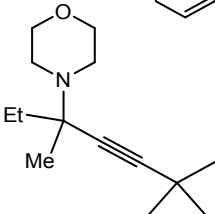
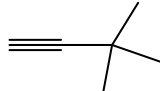
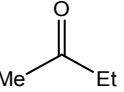
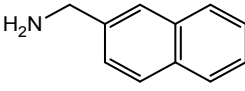
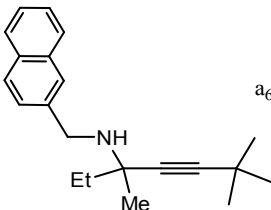
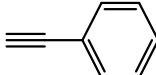
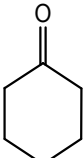
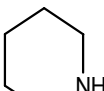
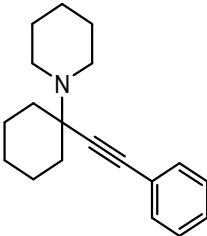
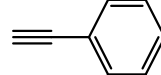
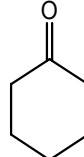
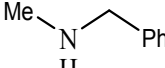
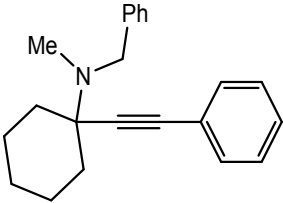
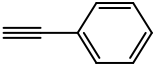
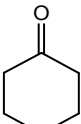
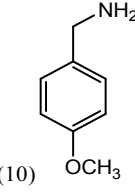
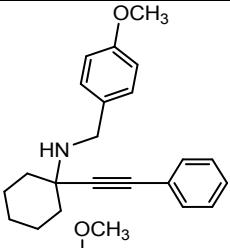
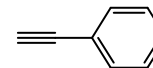
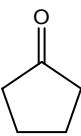
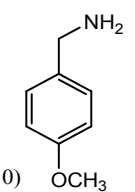
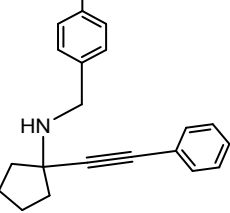
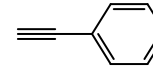
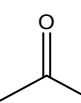
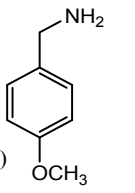
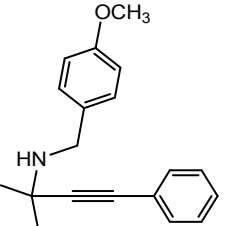
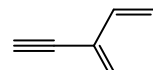
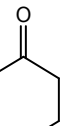
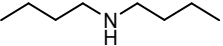
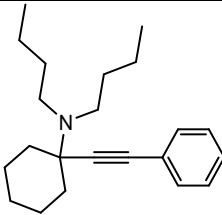
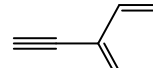
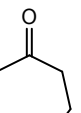
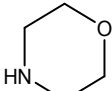
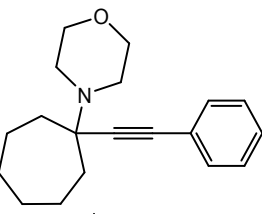
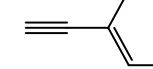
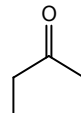
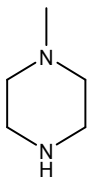
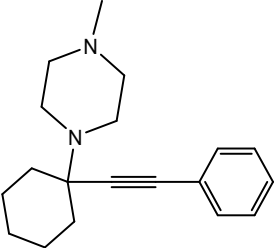
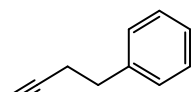
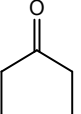
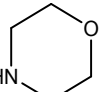
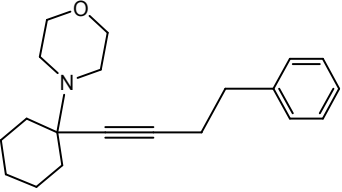


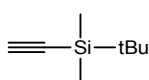
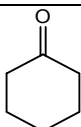
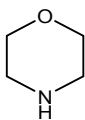
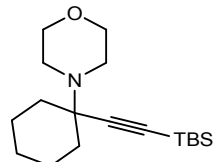
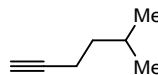
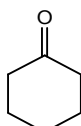
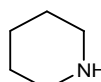
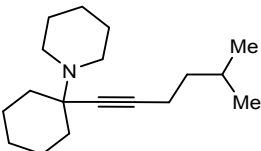
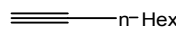
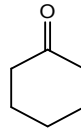
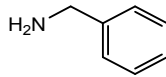
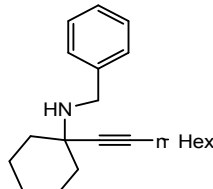
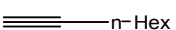
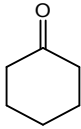
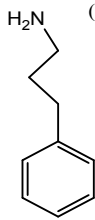
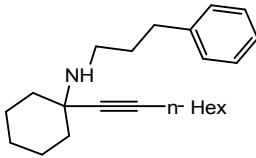
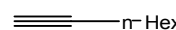
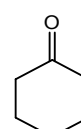
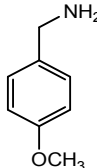
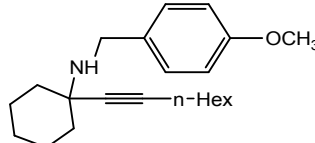
Schéma 5: Couplage KA2 d'une cétone, d'une amine et un alcyne.

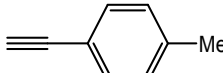
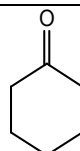
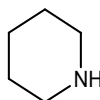
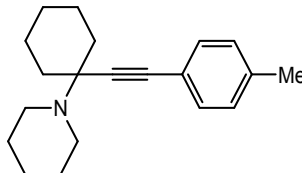
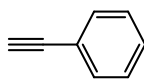
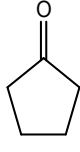
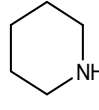
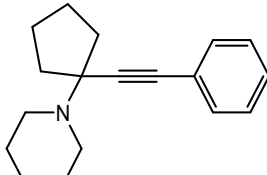
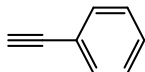
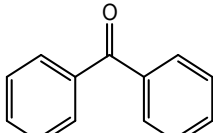
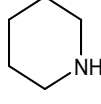
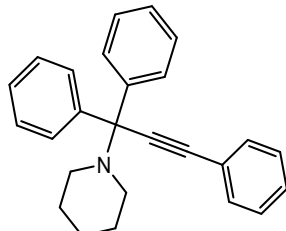
Peu d'études rapportent l'utilisation de ce type de couplage. Le tableau 2 regroupe les catalyseurs qui sont utilisés.

Tableau 2 : Les catalyseurs utilisé dans le couplage KA2.

Catalyseurs	Alcyne	cétone	amine	propargylamine	Rdt (%)
CuCl ₂ - Ti(OEt) ₄ ¹⁹	 (a)	 (B)	 (1)		aB1: 70
	 (a ₆)	 (B)	 (2)		a ₆ B2: 91
	 (a ₆)	 (B)	 (9)		a ₆ B9: 73
CuNPs/ TiO ₂ ²⁰	 (a)	 (C)	 (1)		aC1: 77
	 (a)	 (C)	 (11)		aC11: 60

CuI ²¹	    aC10: 76     aD10: 21     aE10: 30
AuBr₃ ²²	    aC3: 52     aF2: 63     aC12: 64     a₇C2: 39

CuCl_2 ^{19, 23}	 (a₈)  (C)  (2)  a₈C2: 91
	 (a₉)  (C)  (1)  a₉C: 92
	 (a₁₀)  (C)  (11)  a₁₀C11: 91
	 (a₁₀)  (C)  (12)  a₁₀C12: 82
	 (a₁₀)  (C)  (10)  a₁₀C10:87

$\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}$ ²⁴	 (a₁₁)  (C)  (1)  a₁₁C1: 90
	 (a)  (D)  (1)  aD1: 90
	 (a)  (G)  (1)  aG1: 0

II.3. Couplage AHA:

La troisième variante connue des méthodes de synthèse de propargylamines par couplage C-C consiste à utiliser les halo-alcanes comme source de méthylène (Schéma 6)¹⁰.

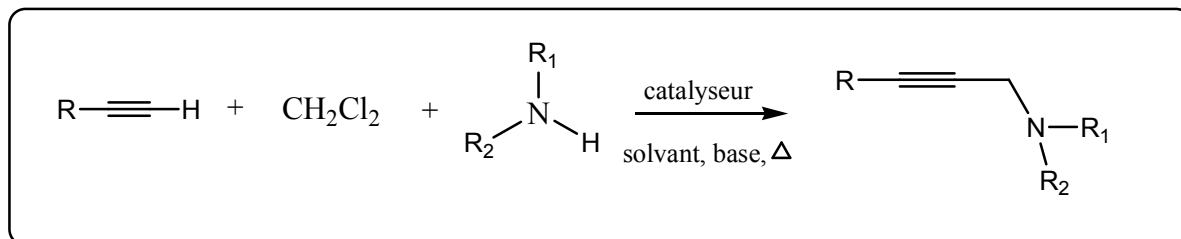
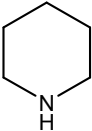
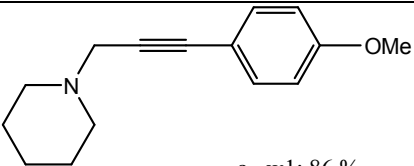
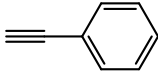
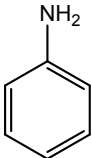
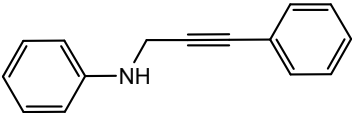
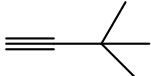
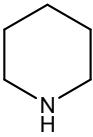
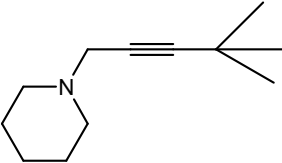
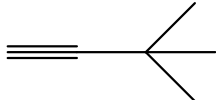
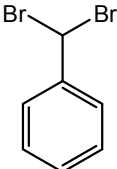
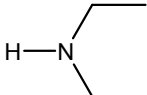
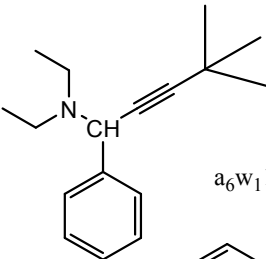
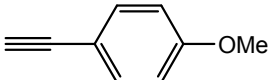
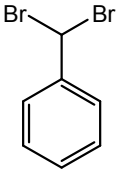
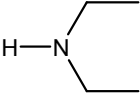
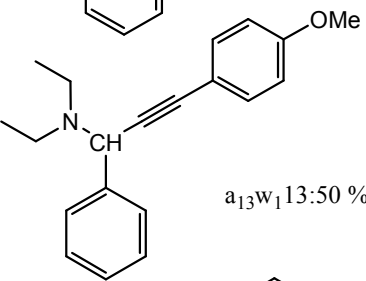
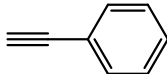
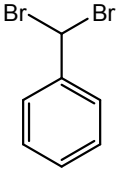
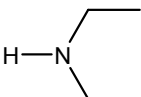
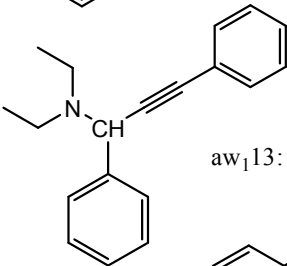
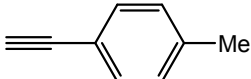
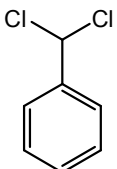
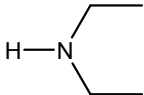
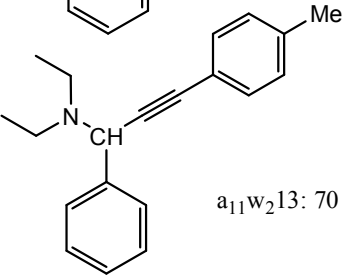


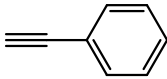
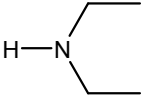
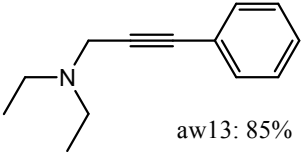
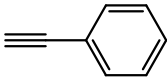
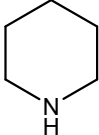
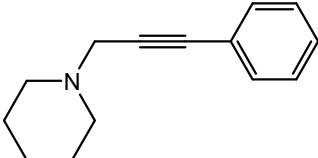
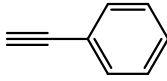
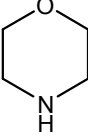
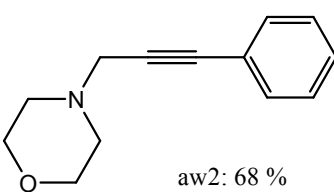
Schéma 6: Couplage AHA d'une amine, un haloalcane et un alcyne.

Dans cette méthode les liaisons C-Cl de l'halo-alcane et C-H sont activées par un métal. Le tableau 3 résume les molécules de départ et les propargylamines produites par le couplage AHA.

Tableau 3 : Certain propargylamines issus de couplage AHA.

Alcyne	Halo-alcane	Amine	Propargylamine	Réf
 (a ₁₁)	CH ₂ Cl ₂ (w)	 (1)	 a ₁₁ w1: 64%	25
 (a ₁₂)	CH ₂ Cl ₂ (w)	 (1)	 a ₁₂ w1: 78 %	
 (a)	CH ₂ Cl ₂ (w)	 (14)	 aw14: 50%	

 (a₁₃)	CH₂Cl₂ (w)	 (1)	 a₁₃w₁: 86 %	26
 (a)	CH₂Cl₂ (w)	 (4)	 aw₄: 0	
 (a₆)	CH₂Cl₂ (w)	 (1)	 a₆w₁: 0	
 (a₆)	 (w₁)	 (13)	 a₆w₁13: 93%	27
 (a₁₃)	 (w₁)	 (13)	 a₁₃w₁13: 50 %	
 (a)	 (w₁)	 (13)	 aw₁13: 22 %	
 (a₁₁)	 (w₂)	 (13)	 a₁₁w₂13: 70 %	

	CH_2Cl_2 (w) CH_2I_2 (w')	 (13)	 aw13: 85%	28
	CH_2Cl_2 (a) (w)	 (1)	 aw1: 92 %	
	CH_2Cl_2 (a) (w)	 (2)	 aw2: 68 %	

III. Catalyseurs utilisés pour les synthèses de propargylamines :

Différents catalyseurs ont été utilisés pour le couplage de trois composés. Les études effectuées sur les couplages A3 et AHA en homogène et hétérogène sera décrite par la suite, et les catalyseurs utilisés dans le couplage KA2 sont tous résumés dans le tableau 2.

III.1. Catalyseurs homogènes :

III.1.1. Couplage A3 :

Plusieurs métaux ont été utilisés pour catalyser la synthèse de propargylamines par couplage A3 dans des conditions homogènes.

Le cuivre est le métal le plus envisagé pour le couplage A3. En effet, $\text{Fe-I}_2\text{-CuBr}$ ²⁹, CuCl ³⁰⁻³², CuI ^{14, 33}, CuBr ³⁴⁻³⁶, ainsi que différents complexes de cuivre³⁷⁻⁴⁵ ont montré de bonnes activités.

Le Zinc a été utilisé sous forme de ZnCl_2 ^{46, 47}, Me_2Zn ⁴⁸, ZnI_2 ⁴⁹.

Un double couplage A3 a été effectué avec le Cu et le ruthénium⁵⁰ pour donner le dipropargylamine comme produit final. Ce couplage a donné des résultats satisfaisants essentiellement avec les amines primaires.

En utilisant le catalyseur CuI, Lim et al.⁵¹ ont remplacé l'alcyne terminal par l'acide phénylpropiolique, ils ont obtenu un rendement de 92%.

Des catalyseurs à base de fer comme FeCl₃^{52, 53}, Fe(HSO₄)₃⁵⁴ ont été aussi utilisés pour ce type de couplage.

D'autres métaux ont été cités comme catalyseurs en phase homogène des couplages A3. Nous pouvons citer InCl₃⁵⁵, InBr₃⁵⁶, les complexes d'argent⁵⁷, BiCl₃¹⁸, NiCl₂¹³, AgI⁵⁸, Les complexes d'Iridium⁵⁹.

III.1.2. Couplage AHA :

Dans le couplage d'une amine, un halo-alcane et un alcyne terminal (AHA), des catalyseurs homogènes à base de cuivre^{25, 27}, de cobalt²⁸ et de fer⁶⁰ sont rapportés dans la littérature .

Par ailleurs, Chen et al.⁶¹ ont utilisé AgOAc pour catalyser la réaction de couplage d'une amine tertiaire (Et₃N), un alcyne et CH₂Cl₂ sans ajout de base. Ils rapportent que l'amine joue le rôle d'une base et du troisième réactif dans le couplage.

D'autre part, Lanke et al.⁶² ont examiné l'influences des quantités de CH₂Cl₂ et de l'amine en réaction de couplage AHA en présence d'un complexe de Nickel (Ni(py)₄Cl₂/bipyridine) comme catalyseur. Les auteurs rapportent aussi que parmi les différentes bases organiques et inorganiques, le TMG (1,1,3,3-tetramethylguanidine) permet d'atteindre les meilleurs rendements parce qu'elle a un PK_a élevé, une bonne solubilité et forte basicité.

Le tableau 4 résume les conditions optimales de couplage AHA catalysé en phase homogène, les rendements présentés varient selon la nature des amines et des alcynes utilisés.

Tableau 4 : Le couplage AHA en homogène.

Catalyseur	Conditions opératoires	Rdt (%)	Réf
K [AuCl ₄]	CH ₂ Cl ₂ , 50°C, 24h.	15-78	¹⁰
Ni(py) ₄ Cl ₂ /bipyridine	CH ₃ CN, TMG ,70°C, 36h	50-95	⁶²
Nano In ₂ O ₃	DMSO, DABCO ,65°C ,16h	65-85	⁶³
CuCl	CH ₃ CN, ET ₃ N, T _{amb} , 36h	0-93	²⁷
CuCl	H ₂ O, DBU ,60°C, 24h	0-95	²⁵
CoCl ₂ , CoBr ₂	CH ₃ CN, DBU, 80°C, 24h	16-94	²⁸
FeCl ₃	CH ₃ CN, TMG ,100°C, 12h	0-67	²⁶
AgOAc	Et ₃ N, dioxane, N ₂ , 120 °C, 12 h	10-96	⁶¹

III.2. Catalyseurs hétérogènes :

III.2.1. Couplage A3 :

Différents métaux ont été utilisés pour le couplage A3 en catalyse hétérogène. Les métaux sont utilisés sous forme d'oxydes, de métaux déposés sur différents supports ou associés à d'autres éléments. Le tableau 5 résume l'essentiel des catalyseurs étudiés.

Tableau 5: Les catalyseurs utilisés dans le couplage A3.

Catalyseur	Conditions de la réaction	Propargylamines	Rdt (%)	Réf
Nafion.NR50	0,25g cat, CH ₃ CN, 70-80 °C, N ₂ atm.	ae1*	96	⁶⁴
CuHAP	100 mg cat, CH ₃ CN, 6h, reflux.	ab2*	80	¹¹
Si(CH ₂) ₃ SO ₃ CuCl	50 mg cat, H ₂ O, 100°C, reflux.	ab1*	95	⁶⁵
silica-CHDA-CuI	40mg cat, 80°C.	a ₁ g3*	84	¹⁶
CuSBA-15	50 mg cat, toluène, 1,5 h, 100°C, 6h.	ah1*	83	⁶⁶
IRMOF-3-GI-CuI	20 mg cat, 40 °C, 6 h.	ag6 *	87	⁶⁷
Cu(I)MOF	0,0125 mmol cat, 80°C.	ae1	90	⁶⁸

[Cu(N ₂ S ₂)]Cl/Y-zeolite	DCE, 680 mg, 70°C.	ae2*	90	⁶⁹
Cu-MOFs	1, 4-dioxane (1mL), 1mol % de Cu, 80°C, 4h, N ₂ .	aw1**	60	⁷⁰
CuO NPs	Toluène (4mL), 10mol % de CuO, 90°C.	ab2	78	^{71, 72}
CuNPs/MagSilica	10 mg cat, 100 °C, 1 h.	ak2*	76	⁷³
Cu/Al	Toluène, 0,12mmol Cu, 100 °C, 22 h.	ai1*	88	⁷⁴
Cu/C	2 mol% cat, H ₂ O, T _{amb} , 3 h.	aw2 **	91	⁷⁵
Cu/CNTs	25 mg cat, THF, 70 °C, 4–6 h.	ae1	85	⁷⁶
Cu(OH) _x -Fe ₃ O ₄	0,1 mol % cat, toluène, 120 °C, 3 h.	ae1	99	⁷⁷
Cu/MCM-41	40 mg cat, 90-100 °C, 6 h.	ae1	85	⁷⁸
Cu ⁰ / Mont	20 mg cat, toluène, 110 °C, 6 h.	aw ₁₃ **	82	⁷⁹
Cu(II)/ Polystyrene	30 mg cat, toluène (5mL), 110 °C, 6 h.	ak2	66	⁸⁰
CuFe ₂ O ₄ NPs	Phenylacetylene/ aniline (Z), TBHP , DMA, 140°C, 3 h.	Z	70	⁸¹
Cu ₂ O/NPs CuFe ₂ O ₄	0,01 g, 90 °C, 60 min.	aw ₁₃	75	⁸²
Cu-Ni	20W % cat, 90°C.	ak2	83	⁸³
AgY zeolite	0,1 g cat, 100°C, 15h.	ac1*	72	⁸⁴
PS-NHC-Ag(I)	0,1 mol% cat, CH ₂ Cl ₂ , T _{amb} , 24 h.	ab2	92	⁸⁵
PS-NHC-Ag(I)	2 mol% cat, T _{amb} , 24 h.	ag5*	95	¹⁵
Ag NPs	1% cat, 100 °C, PEG (2ml), 20h.	ae1	77	⁸⁶

Ag/Ni-MOF	cat, CH ₃ CN, 95 °C, N ₂	aw ₁₃	92	⁸⁷
Ag/SBA15	5 mol% cat, glycol, 100°C, N ₂ , 30 min.	aw ₁₃	95	⁸⁸
ZnO-IL/Ag NPs	20 mg cat, H ₂ O, reflux.	ac ₁	78	⁸⁹
ZnO NPs	10 mol%, 90°C, CH ₃ CN, reflux.	ac ₁	96	⁹⁰
Chitosan/Zn(NO ₃) ₂	8 mol%, 115°C, toluène, 14h, reflux.	ae ₂	96	⁹¹
ZnS NPs	10 mol%, 115°C, CH ₃ CN, 4-6h, reflux.	ae ₁	94	⁹²
Zn.TiO ₂	5 mol % cat, H ₂ O, 100 °C.	ae ₁	93	⁹³
Nano-Co ₃ O ₄	10 mol % cat, toluène, 130 °C, 15 h.	ae ₁₄ *	70	⁹⁴
Nano Fe ₃ O ₄	20 mol % cat, toluène, 80 °C, 16 h.	ab ₂	80	^{95, 96}
Fe/TiO ₂	100 mg cat, MW , 245 W, 15–20 min.	ac ₁	87	⁹⁷
Fe ₃ O ₄ /SBA-15	5 mol % cat, toluène, 110 °C, 8 h.	aw ₁	93	⁹⁸
Ag/ k10	100°C, 20 h.	ae ₁₄	85	⁹⁹
In/SiO ₂	0,05 mg cat, 70°C, 12 h.	ae ₁	62	¹⁰⁰
MNPs/BiimCu(I)	10 mg cat, H ₂ O, 1,5 h, Reflux.	ae ₁	99	¹⁰¹

*Tableau 1, ** Tableau 3,

CuHAP : Cuivre échangé avec hydroxyapatite.

MNPs/BiimCu(I): nanoparticules de Fe₂O₃ magnétique supportées sur le complexe biimidazole de cuivre.

silica-CHDA-CuI : Cuivre immobilisé sur matériel hybridé organique-inorganique.

Cu(I)-MOF: Cu supporté sur un solide de structure organométallique, (Metal–organic frameworks (MOFs)).

IRMOF-3-Gl-CuI : Cuivre -glyoxal-amine-fonctionnalisé sur un solide organométallique de structure cubique 3D.

MagSilica : silice recouvert de nanoparticules magnétiques.

[Cu(N₂S₂)]Cl/Y-zeolite: zeolite contenant le complexe bis[2-(phenylthio)benzylidene]-1,2-ethylenediamine cuivre(I).

IL: liquide ionique.

PS–NHC–Ag(I) : Complexes d'Argent-N-heterocyclic carbonés supportés sur le polystyrène.

Cat: catalyseur.

CNTs : Nanotube de carbone.

Le tableau 5 montre que les catalyseurs utilisés sont essentiellement à base de Cu, d'Ag et de Zn. Néanmoins, notons que les catalyseurs à base de Au ne sont pas reportés sur le tableau 5 car ils seront discutés avec plus de détails dans le paragraphe IV.

Par ailleurs, la majorité des études concernant le couplage A3 d'une amine, d'un alcyne et d'un aldéhyde, catalysé par un métal proposent un chemin réactionnel comme celui reporté sur le schéma 7.

Le mécanisme proposé suggère la synthèse des propargylamines selon deux chemins parallèles :

- i. formation d'un intermédiaire iminium produit par la réaction de l'amine sur le carbonyle de l'aldéhyde.
- ii. Activation de l'alcyne sur le catalyseur et libération d'un proton H^+ .
- iii. La condensation de l'iminium avec l'alcyne activé par le métal conduit au produit final avec formation d'une molécule d' H_2O .

L'addition d'un catalyseur métallique est nécessaire pour la formation d'un complexe π entre le métal et la triple liaison afin d'activer l'alcyne et le déprotonner plus facilement.

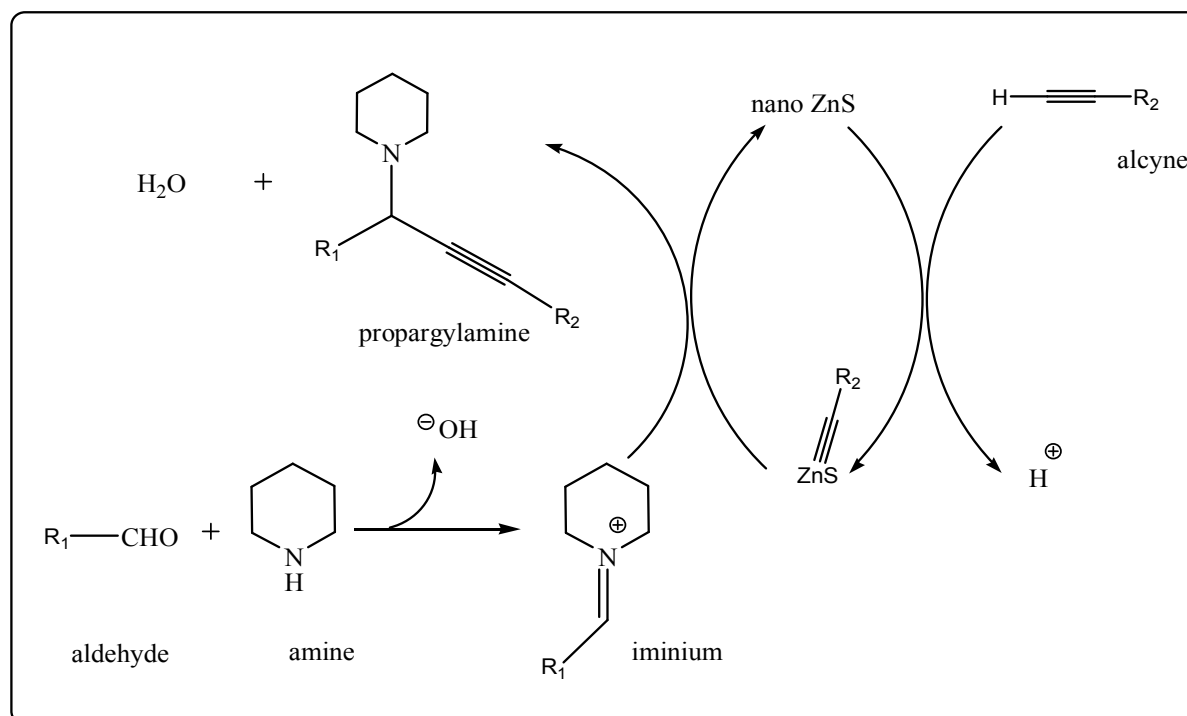


Schéma 7: Mécanisme proposé pour le couplage A3 d'un aldéhyde, une amine et un alcyne sur un catalyseur nano ZnS⁹².

III.2.2. Couplage AHA :

Peu d'études rapportent l'utilisation d'un catalyseur hétérogène pour les réactions de couplages. En fait, une seule étude très récente réalisée par Sharma et al.¹⁰² décrit la synthèse de propargylamines par couplage AHA en utilisant un catalyseur à base de fer supporté sur des nano-sphère de silice. Ils annoncent un rendement de 98% pour le couplage de diéthylamine, CH_2Cl_2 et phénylacétylène à 70°C en présence de CH_3CN comme solvant et DBU comme base. Les auteurs proposent le mécanisme reporté sur le schéma 8.

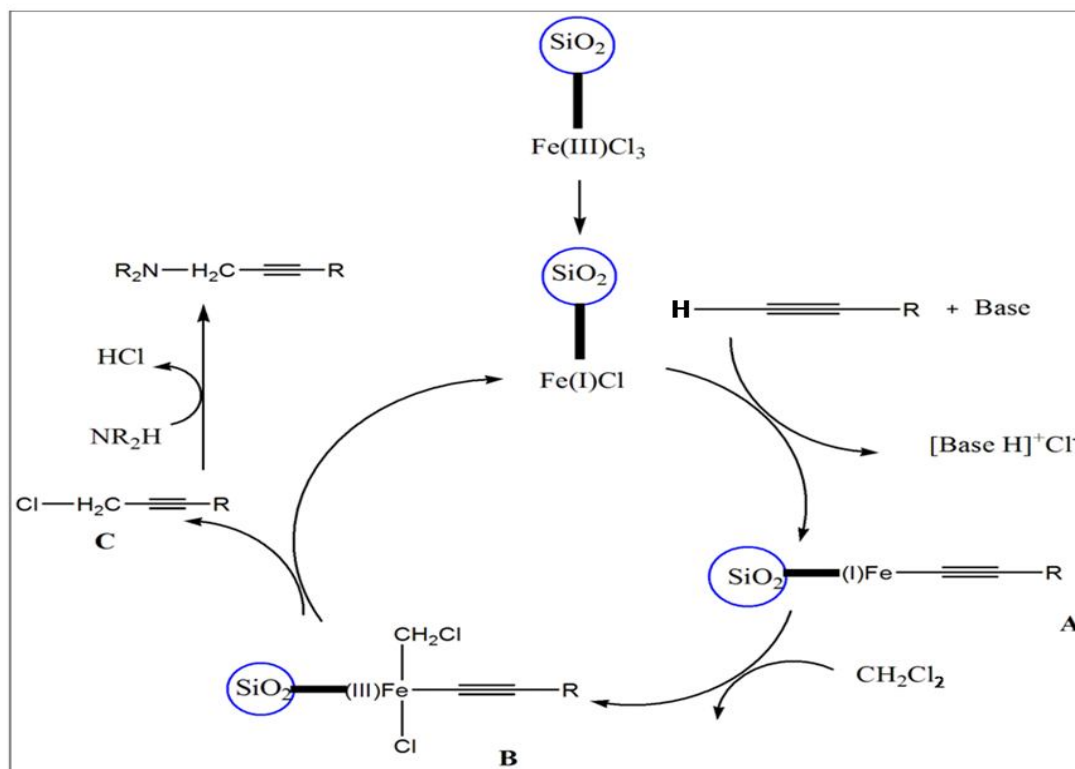


Schéma 8: Mécanisme proposé pour le couplage AHA de sur un catalyseur Fe/SiO₂.¹⁰²

La première étape consiste à réduire le Fe³⁺ déposé sur les nanosphères en Fe⁺. Cette réduction se fait en présence d'un alcyne et une base. A la fin de cette étape il y'a une régénération de fer-alcyne par activation de la liaison C-H.

L'intermédiaire qui se forme dans la première étape a une capacité nucléophile (A) où il peut réagir avec le CH₂Cl₂ pour former Fe³⁺ et le propargylchlorhydrique (C) qui sera ensuite condensé avec l'amine pour donner la propargylamine et l'acide chlorhydrique (schéma 8).

IV. Activité des catalyseurs à base d'or dans les réactions de couplages :

Dans la chimie moderne l'or a été longtemps considérée comme un métal chimiquement inerte^{103, 104}. Néanmoins, cette approche a commencé à changer à partir des années 70, lorsque de nombreux succès dans le domaine de la catalyse hétérogène ont modifié fondamentalement cette perception et surtout lorsque l'or est utilisé sous forme de nanoparticules. Ainsi, il a été utilisé comme catalyseur dans diverses applications telles que l'hydrogénation des aldéhydes et les alcynes¹⁰⁵, ou l'oxydation du monoxyde de carbone par les nanoparticules (NPs) supportées sur différents oxydes^{106, 107}.

En chimie organique l'or a souvent été utilisé sous forme de complexe pour catalyser des réaction faisant intervenir l'activation de la liaison C-H¹⁰⁸ ou l'homo-couplage des alcynes terminaux^{109, 110}. Il a été aussi utilisé sous forme de NPs supportées sur différents supports pour les réactions de formation d'une nouvelle liaison C-C¹¹¹.

R. Skouta et al.¹¹² ont utilisé l'or en homogène dans les réactions de couplage. Il a expliqué l'effet catalytique de l'or par sa forte coordination, ce qui facilite la libération du H⁺ acide de l'alcyne aboutissant ainsi à la formation de l'or acétylique. L'or est aussi remarquable pour l'addition sur les alcynes¹¹³.

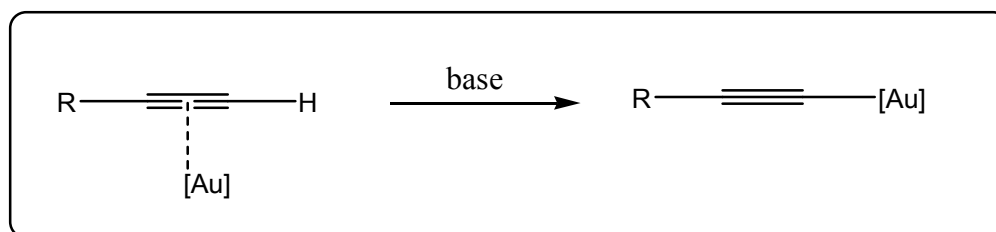


Schéma 9: Formation de l'or acétylique.

L'or est souvent utilisé comme catalyseur dans ces types de réactions, soit dans les conditions homogènes¹¹² ou hétérogènes¹¹⁴. Sous forme de sel, il agit comme un acide de Lewis en formant une interaction avec l'alcyne. Il a été remarqué que l'activité de ces catalyseurs serait liée aux espèces Au⁺ et Au³⁺¹¹⁵.

IV.1. Facteurs influençant l'activité catalytique des espèces d'or:

IV.1.1. Effet du support :

Willis et al.¹¹⁰ ont étudié l'effet du support sur la réaction d'homo-couplage de l'acide phénylboronique. Ainsi, de l'or a été déposé par dépôt précipitation sur différents oxydes CeO₂, TiO₂, ZrO₂ et SiO₂. L'utilisation de ces supports donne des rendements de 75% à 100 %.

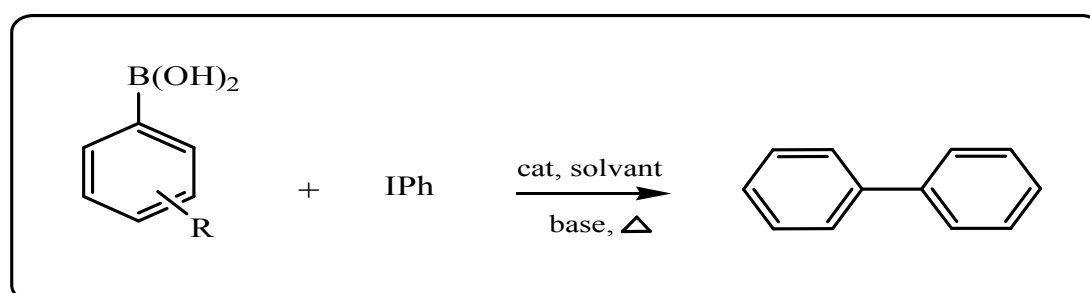


Schéma 10: Homo-couplage de l'acide phénylboronique¹¹⁰.

Par ailleurs, une étude comparative entre les Au-CNP (nanoparticules de carbone) et Au-chitosane a été effectuée pour la même réaction de couplage¹¹⁶. Les auteurs ont rapporté que le premier catalyseur était plus actif que le deuxième. Ils ont attribué cela à la surface du CNP qui serait plus riche en électrons, ce qui aurait facilité l'oxydation des NPs d'Au.

Speziali et al.¹¹⁷ ont comparé l'activité des NPs d'or déposées sur MCM-41 ou SiO₂ en réaction de couplage suzuki-Miyuara (Schéma 11). Ils ont aussi comparé les activités des catalyseurs Au-Pd/ MCM-41 et Au-Pd/ SiO₂. Ils constaté que les catalyseurs monométallique ou bimétallique ayant la MCM-41 comme support étaient toujours plus actifs que ceux ayant la silice comme support. L'ordre d'activité suivant a été rapporté Au-Pd/MCM-41>Pd/MCM-41>Au-Pd/SiO₂>Pd/SiO₂. Ils ont relié ça à la grande surface du MCM-41 comparée à celle de SiO₂, ce qui favoriserait la dispersion des métaux. Notons que les supports ont été préparés par voie sol-gel.

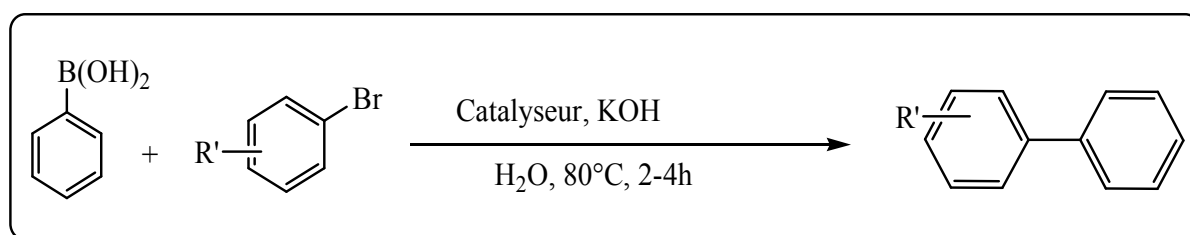


Schéma 11: Le couplage de suzuki-Miyuara cross

Dans une autre étude, des catalyseurs à base d'or préparés par DPU sur différents oxydes (MgO, CaO, Fe₂O₃, ZrO₂, CuO, ZnO....)¹¹⁸ ont été testés en réaction de couplage de suzuki-Miyuara. Le choix des oxydes a été fait selon la nature de l'oxyde métallique (propriété acide ou basique). Il a été constaté que les catalyseurs ayants des supports à caractère basique (MgO, CaO, BaO, SrO) étaient plus actifs que ceux qui avaient un caractère acide (Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃). Cela voudrait dire que le support peut soit influencer sur la nature des sites métalliques en raison des interactions métal-support ou participer directement dans le mécanisme réactionnel en tant que base.

G. Li et al.¹¹⁹ ont montré que parmi différents oxydes de terres rares (CeO₂, TiO₂, MgO, et SiO₂), utilisés comme support pour des NPs d'or (schéma 12), la cerine CeO₂ donnait les meilleurs rendement en réaction de couplage sonogashira de l'iodobenzene et du phénylacétylène. Ceci a été attribué à la forte interaction métal-support entre Au et CeO₂ stabilisant ainsi l'or dans des états d'oxydation positifs. Un rendement de 96% a été atteint.

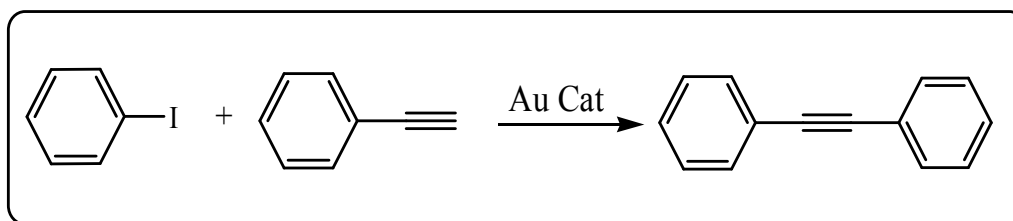


Schéma 12: Couplage sonogashira cross d'iodobenzène et phénylacétylène.

IV.1.2. Effet des tailles des NPs :

Y. Li et al.¹²⁰ ont testé des NPs de taille 2-3 nm et 7 nm supportées sur carbone, les rendements de produit issu de couplage d'iodobenzène et l'acide phénylboronique sont de 76 % et 59 % respectivement. Ceci a été relié à la taille des NPs.

Par ailleurs, G. Li et al.¹¹⁹ ont montré aussi que les nano-clusters d'or déposés sur CeO₂ sont très actifs dans le couplage sonogashira.

IV.1.3. État d'oxydation des nanoparticules d'or :

D'une façon générale, certains auteurs rapportent que les espèces chargées positivement (Au⁺ et Au³⁺) sont plus actifs que Au⁰ dans les réactions de couplage faisant intervenir un alcyne terminal. Ces espèces permettent de former l'or-alcyne par activation de la liaison C-H de la triple liaison. C'est ce qui est décrit dans la synthèse de la quinoléine en présence Au/TiO₂¹²¹ ou encore dans des réactions d'homo-couplage¹⁰⁹.

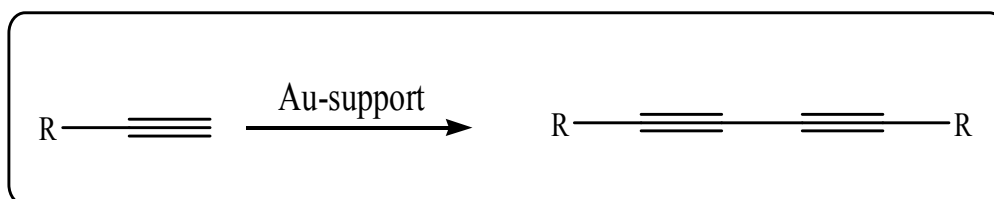


Schéma 13: Homocouplage d'alcyne terminal par les catalyseurs à base d'or.

IV.1.4. Conditions de prétraitements :

Lors de la préparation des catalyseurs, l'or est déposé sur le support à des états d'oxydation positifs. Un traitement thermique ultérieur, qu'il soit sous atmosphère d'oxygène ou d'hydrogène mène souvent au grossissement des NPs ou à la réduction des Au^{δ+} en Au⁰. Ainsi, il est prévisible que les traitements thermiques rendent les catalyseurs à base d'or moins actifs en réactions de couplages. Ceci a été confirmé par Dumber et al.¹¹⁸ qui ont

constaté que la calcination de Au/MgO diminuait son activité en réaction de synthèse du biphenyle (produit issu du couplage de Suzuki-Miyaura cross).

IV.1.5. Teneur en or :

La teneur en or a une grande importance dans l'activité des catalyseurs en réaction de couplage. Ainsi, il a été montré que l'activité des catalyseurs Au/Carbone¹²² (différent type de carbone) en réaction d'hydroamination du phénylacétylène avec l'aniline augmente avec la teneur d'or jusqu'à un maximum correspondant à Au/C=1 puis diminue pour des rapports supérieurs.

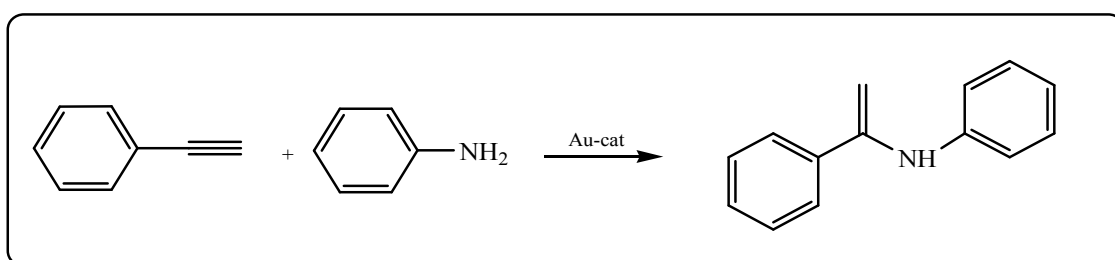


Schéma 13: Hydroamination de phénylacétylène avec l'aniline.

Ceci a été aussi remarqué dans le cas d'un couplage A3 avec NAP-Mg-Au(0)¹²³.

IV.1.6. Conditions Opératoires :

Pour avoir des rendements élevés dans les réactions, il faut optimiser les conditions opératoires et notamment le mode d'activation. Ainsi, de plus en plus d'études font appel à une activation par micro-onde.

- *Synthèse par activation physique sous micro-onde :*

La synthèse organique assistée par micro-ondes a connu un essor considérable ces dernières années. Les irradiations micro-ondes ont un effet bénéfique sur certaines réactions qui nécessitent des températures élevées et des temps de réactions importantes¹²⁴. En effet, en raison du fait que l'apport d'énergie est localisé au niveau des molécules et non pas par convection, comme c'est le cas du chauffage classique, des températures très élevées et une excellente homogénéité dans le mélange réactionnel peuvent être atteintes. Cela permet, très souvent, d'atteindre une grande pureté des produits finaux avec de très bon rendements, et ce dans des temps de réactions plus réduits comparativement aux méthodes de chauffages conventionnelles¹²⁵.

Les effets des micro-ondes sont attribués à la combinaison de deux facteurs :

- *Les effets thermiques*, résultant de l'agitation moléculaire causée par l'inversion des dipôles avec les alternances du champ électrique.
- *Les effets spécifiques des ondes*, d'origine électrostatique. Il s'agit d'une interaction dipôle-dipôle entre les molécules polaires et le champ électrique. Ces effets qui sont à l'origine de la différence de résultat avec des conditions uniquement thermiques à la même température¹²⁶.

L'utilisation des micro-ondes en réactions multi composantes comme la synthèse des propargylamines¹²⁵ connaît un grand développement.

Nous pouvons cité à titre d'exemple les travaux d'Alonso et al.¹²⁷ qui ont obtenu de très bon résultats dans le cas du couplage Suzuki-Miyaura. Récemment, Dipen et al.¹²⁸ ont utilisé ce mode d'activation pour le couplage entre l'acide phenylboronique et les aryles en présence de NPs d'or déposées sur la résine (Amberlite XAD-4 : polymer adsorbant).

V. Utilisation des catalyseurs à base d'or dans les synthèses de propargylamines :

V.1. Couplage A3 :

Comme le cuivre l'or a été largement utilisé pour les couplages A3 qu'il s'agisse de catalyse homogène ou hétérogène. Ainsi, des complexes d'or Au(III)^{129, 130}, ou de sels d'or métallique AuCl₃/CuBr¹³¹, et AuBr₃¹³² se sont révélés très actifs dans ce type de réactions.

Price et al.¹³³ ont étudié l'effet du solvant sur l'activité de complexes d'or dans les conditions de chauffage classique et par micro-onde. Ils concluent que le TFE (2,2,2-trifluoroéthanol) permettait d'avoir de bons rendements en raison de sa grande polarité et son acidité comparé à d'autres alcools.

Les premiers travaux utilisant l'or en catalyse hétérogène pour les réactions de couplage A3 remontent à 2007. En effet, Kidwai et al.¹³⁴ ont étudié l'influence de la taille des nanoparticules (NPs) d'or utilisés en réaction de couplage A3 de phénylacétylène, de pipéridine et de benzaldéhyde. Ils ont rapporté que les NPs d'or avec une taille de 20 nm sont plus actifs que ceux qui ont des tailles plus petites.

Néanmoins, ces conclusions ont été largement mises en cause par d'autres auteurs qui ont démontré que des NPs d'or avec des tailles de particules entre 7nm et 12 nm étaient très actifs^{123, 135-138}.

Corma et al.^{139, 140} ont utilisé l'or supporté sur différents oxydes CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , comme catalyseurs pour la réaction de couplage A3 de benzaldéhyde, de pipéridine et de phénylacétylène. Les catalyseurs ont été préparés par dépôt précipitation et imprégnation. Des rendements de 16% à 95% ont été obtenus avec Au/ZrO_2 , et même 100% avec Au/CeO_2 . Les auteurs ont montré, par analyses XPS, que les espèces actifs de l'or sont Au^+ et Au^{3+} .

Ces conclusions ont été confirmées par les travaux de Chng et al.¹⁴¹ qui ont utilisé des semi-conducteurs de Au nano-composites CdS-Au , CdSe-Au et PbS-Au comme catalyseurs pour la réaction de couplage A3 de benzaldéhyde, de pipéridine et de phénylacétylène. Ils ont rapporté que PbS-Au était plus actif que CdSe-Au et CdS-Au et cela bien que les trois matériaux présentaient des teneurs en or équivalentes et des tailles des NPs d'or similaires. Une caractérisation par XPS a permis aux auteurs de conclure que la bonne activité catalytique PbS-Au serait liée à la présence d'espèces d'or oxydées Au^+ . En effet, les analyses ont montré la présence d'espèces Au^0 et Au^+ pour PbS-Au alors que CdSe-Au et CdS-Au ne présentaient que les espèces Au^0 .

D'autres travaux par la suite sont allés dans le même sens, c'est-à-dire que les espèces oxydées d'or Au^+ et Au^{3+} étaient plus actifs que l'espèce réduite Au^0 . Ainsi, Karimi et al.¹⁴² ont étudié l'activité de Au/PMO-IL (periodic mesoporous organosilica with alkylimidazolium framework). Ils ont montré que la réduction du catalyseur par NaBH_4 diminuait son activité de presque 10 fois. Le rendement passait de 99% pour un catalyseur non réduit à 15 % une fois réduit au NaBH_4 . Liu et al.¹³⁶ ont abouti aux mêmes conclusions en utilisant le catalyseur Au/IRMOF-3 (metal-organic frameworks).

Shabbir et al.¹⁴³ ont déposé les NPs d'or sur poly (NIPAM-Co-4-VP). Ils ont montré par analyse XPS que l'auto-réduction de l'or complexé pendant la préparation était faible. Ainsi, des complexes Au(III) fixés sur un support solide se sont montrés actifs dans les réactions de couplage A3.

Cependant, Layek et al.¹²³ ont rapporté que dans le cas du NAP-Mg-Au (active Oxyde Nano Magnésium Plus), les espèces Au^0 étaient très actifs. En effet, la réduction totale des espèces d'or par NaBH_4 permettait d'avoir des espèces Au^0 avec des tailles de 10–12 nm très actifs. D'autre part, Borah et al.¹³⁸ ont montré que les NPs de Au^0 déposées sur montmorillonite activée par acide étaient très actifs elles aussi.

Notons que différents supports ont été utilisés pour disperser les NPs d'or. En effet, en plus des travaux cités préalablement, certaines publications ont rapporté des comportements particuliers en présence de certains supports.

Ainsi, Villaverde et al.¹⁴⁴ ont déposé différents complexes d'or sur MCM-41. Ils ont constaté l'existence d'une réaction secondaire qui consiste en un homo-couplage d'alcynes. Cela a pour effet de diminuer le rendement en propargylamine.

Anand et al.¹³⁷ ont testé les nanoparticules d'or immobilisées sur l'acide lipoic fonctionnalisé sur SBA-15(SBA-LAG) dans le couplage A3 de benzaldéhyde, de pipéridine et de phénylacétylène. Ils ont constaté qu'il existe une diminution significative dans la conversion avec l'augmentation de la taille des pores du support.

Le mécanisme des réactions de couplage A3 pour les synthèses de propargylamines en présence de catalyseurs à base d'or a été largement étudié^{123, 137}. Il semble qu'il existe un consensus sur le mécanisme qui serait semblable à celui proposé pour d'autres catalyseurs hétérogènes déjà reporté sur le schéma 7.

Abahmane et al.¹⁴⁵ ont particulièrement montré le rôle de l'or dans l'activation de l'alcyne. Pour cela ils ont utilisé deux catalyseurs différents. Le premier catalyseur est un acide de Lewis Montmorillonite K-10 utilisé juste pour la condensation de l'aldéhyde avec l'amine pour former l'imine, alors que le deuxième Au/Al₂O₃ a servi à l'activation de l'alcyne terminale. Notons que le catalyseur Au/Al₂O₃ présentait une taille de 2 nm et qu'il n'a subi aucun traitement de calcination ou de réduction. Les deux catalyseurs ont été utilisés comme un lit tassé dans un réacteur capillaire (PBCR) assemblés dans un système (bench-top). PBCR1 a été rempli avec MM K-10, et PBCR2 a été rempli avec Au/ Al₂O₃, le meilleur rendement (98%) a été obtenu à 80°C avec une teneur de 2,5 % en Au.

Beaucoup de chercheurs se sont intéressés à l'étude de la stabilité des catalyseurs.

Ainsi, un catalyseur à base de NPs d'or déposé sur le poly(NIPAM-Co-4-VP) a été recyclé durant 10 cycles (90%)¹⁴³. De même Ko et al.¹⁴⁶ ont utilisé le complexe Bis-cyclometallated Au(III) comme catalyseur recyclable pour le couplage A3, ce complexe été recyclé pendant 11 cycles avec un rendement de 80%. Enfin, Huang et al.¹⁴⁷ ont catalysé le couplage A3 du benzaldéhyde, de la pipéridine et de phénylacétylène par les nanocristallins de cellulose décorés par les NPs d'or (Au@HS-CNC). Ce catalyseur a été recyclé 11 fois avec un rendement élevé (98%) sans désactivation des sites actifs.

D'une façon générale, l'énergie nécessaire à l'activation du processus réactionnel est apportée par chauffage classique, néanmoins très récemment, des travaux publiés par Gonzalez et al.¹⁴⁸ ont montré que l'excitation de la surface plasmon de Au/ZnO par la lumière LED en présence d'aldéhyde, d'une amine et d'un alcyne terminal est sélective pour la formation de propargylamine. Notons que l'utilisation d'or supporté sur ZnO, Al₂O₃, TiO₂ sans excitation LED ne donne pas des rendements aussi importants qu'avec excitation bien que ces supports soient des semi-conducteurs.

Dans le mécanisme proposé, les nanoparticules supportées sur ZnO sont activées par la lumière dans la première étape.

Enfin, certaines études se sont intéressées à l'influence de la nature des réactifs sur les rendements des réactions. Ainsi, Chng et al.¹⁴¹ ont rapporté que l'utilisation des alcynes avec des substituants attracteurs d'électrons (F, Cl, Br) sont plus réactifs que les alcynes avec des substituants donneurs d'électrons. De même que les alcynes qui ont une température d'ébullition élevée ($\geq 100^\circ\text{C}$) donnent de meilleurs rendements que les alcynes qui ont une température d'ébullition basse ($33-70^\circ\text{C}$). Par ailleurs, Layek et al.¹²³ ont montré que les di-alcynes rendaient la réaction plus lente. D'autre part les aldéhydes aromatiques contenant des groupes attracteurs d'électrons donnaient de meilleurs rendements que ceux qui avaient des groupes donneurs d'électrons. Enfin, les amines aliphatiques étaient très peu réactives.

V.2.Couplage AHA :

Peu d'études ont décrit la synthèse de propargylamines via un couplage AHA d'amines, d'alcynes et de dichlorométhane en utilisant des catalyseurs hétérogènes. En effet, c'est une méthode très récente. Ainsi, des cations Au³⁺ (AuCl₃, K [AuCl₄]) ont été utilisés dans des conditions de catalyse homogène¹⁰. Un rendement de 60% a été obtenu en réaction de couplage AHA d'une amine secondaire, la pipéridine, CH₂Cl₂, et de phénylacétylène. Dans cette étude, ils voulaient faire l'hydroamination de Bu₂NH avec alcyne terminal dans différents solvants. Néanmoins en utilisant le dichlorométhane, ils ont constaté qu'il avait un méthylène actif ce qui leur a permis de synthétiser la propargylamine correspondante.

Ils ont remarqué que les espèces responsables de l'activation de la liaison C-H de l'alcyne terminal et la liaison C-Cl du dichlorométhane sont les cations Au³⁺ et Au⁺.

Ils ont proposé un mécanisme réactionnel qui est présenté dans le schéma 14.

Ce mécanisme passe par les étapes suivantes:

- i. Réduction des cations Au^{3+} en Au^+ et Au^0 par l'amine.
- ii. Addition de l'alcyne et formation de Au^+ -alcyne.
- iii. Réaction entre Au^+ acétylique et CH_2Cl_2 par activation de la liaison C-Cl et régénération de Au^{3+} pour former le complexe or/méthylène actif.
- iv. Formation de propargylchloridrique et Au^+ dans la quatrième étape.
- v. Dans la dernière étape la formation de propargylamine issu de la réaction de propargylchloridrique avec l'amine et régénération de Au^+ et Au^{3+} .

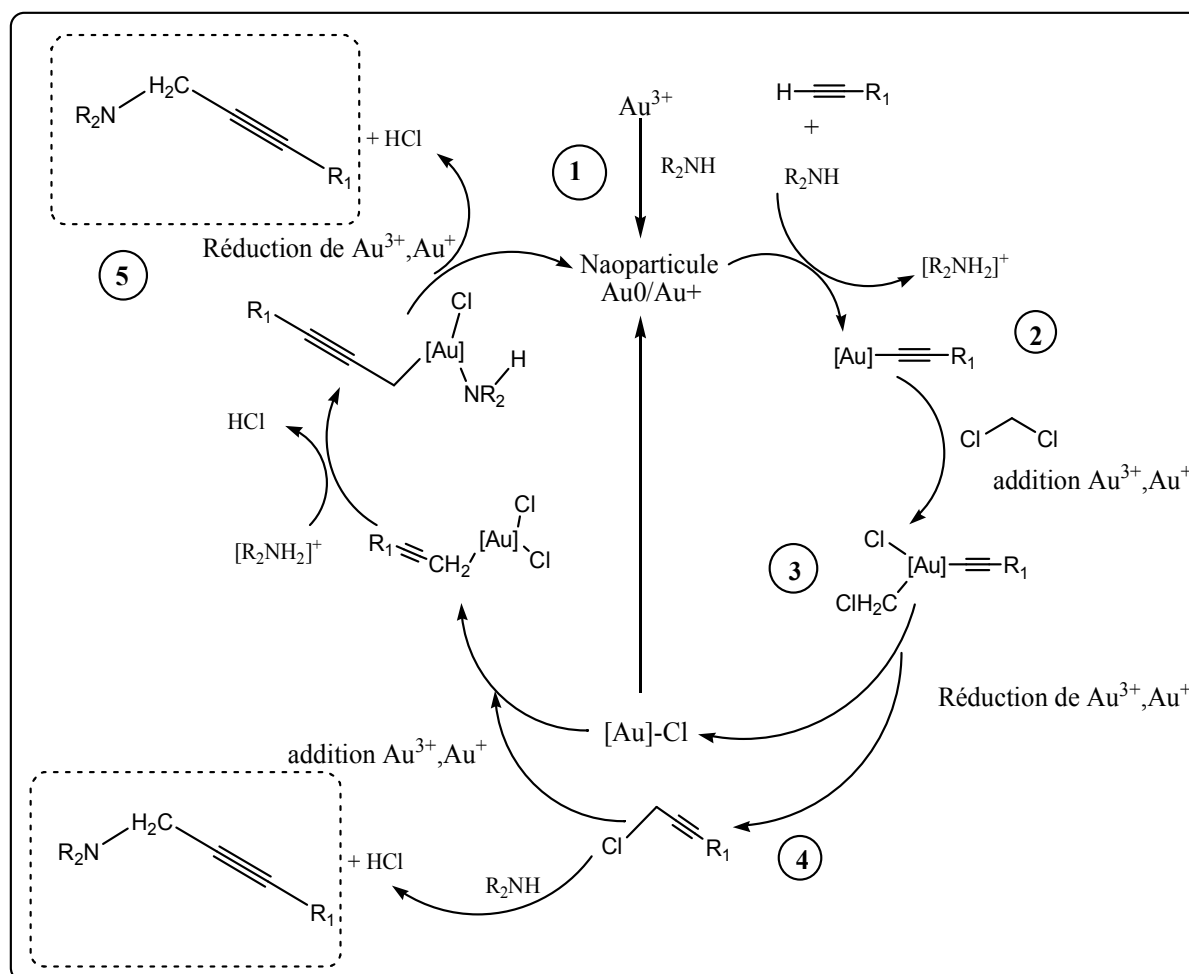


Schéma 14: Mécanisme proposé pour le couplage AHA catalysé par les complexes d'or¹⁰.

VI. Méthodes de préparation des catalyseurs monométalliques :

Le point clé pour avoir des catalyseurs à base d'or performants est l'obtention de nanoparticules très bien dispersées. Pour cela, différentes méthodes de préparation ont été utilisées par plusieurs groupes de recherches.

VI.1. Imprégnation :

Dans un premier temps, les NPs d'or ont été préparées par imprégnation (IMP) d'un précurseur d'or sur différents supports MgO^{149} , $\text{Al}_2\text{O}_3^{150}$, SiO_2^{151} , ZSM-5^{152} $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3^{153}$.

Les préparations par imprégnation permettent d'avoir un taux de dépôt presque total mais conduisent à la formation de grosses particules d'or de 10 à 35 nm possédants en général de faibles activités catalytiques¹⁵⁴. Par ailleurs, il a été prouvé par analyse XPS¹⁵² que l'or se dépose initialement à des états d'oxydation positifs et que des traitements thermiques sous flux d'oxygène ou d'hydrogène permettaient d'avoir des Au^0 .

VI.2. Co-précipitation :

En 1987 de petites particules ont été obtenues par cette méthode (COPPT), qui consiste à l'addition de carbonate de sodium aux solutions aqueuses de HAuCl_4 et les nitrates du métal qui vont conduire à la production du support¹⁵⁵. Les précurseurs métalliques sont transformés après calcination (550 K) à l'or métallique fortement attaché à la surface cristalline de l'oxyde¹⁵⁶.

Des nanoparticules d'or déposées sur ZnO de tailles 2-5 nm ont été ainsi préparées par cette méthode¹⁵⁷.

VI.3. Dépôt des nanoparticules d'or par adsorption :

Dans cette méthode le support est mis en contact avec la solution du précurseur d'or. Sous forme d'un complexe chargé positivement, ce précurseur d'or, interagira avec les groupements chargés négativement à la surface du support. Le pH de la solution doit être supérieur au pH_{PCN} du support dans ce cas on appelle ce dépôt adsorption cationique. Dans le cas où le précurseur d'or est chargé négativement il interagira avec les groupements chargés positivement à la surface du support. Le pH de la solution doit pour cela être inférieur au pH_{PCN} du support, on parle d'adsorption anionique¹⁵⁴.

Avec l'augmentation du pH, un échange des ions Cl^- par OH^- se produit dans le complexe $[\text{AuCl}_4]^-$ pour former les complexes hydroxychlororrique (III) $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$. Cette réaction d'hydrolyse est influencée par la concentration de Au et Cl dans le milieu; à $\text{pH} > 9$ il ya aussi formation de $\text{Au}(\text{OH})_3^{158, 159}$.

La présence d'une grande quantité de chlore dans les solutions de lavage de CeO_2 par rapport au ZrO_2 et TiO_2 a été expliquée par l'incorporation des ions de chlore du précurseur d'or dans le réseau de CeO_2 en occupant des lacunes d'oxygène ou par un échange avec l'hydroxyle OH^- de surface¹⁶⁰. Par contre la taille des nanoparticules obtenues avec CeO_2 est plus petite.

Dans le cas de la surface chargée négativement comme SiO_2 , l'adsorption des espèces $[\text{AuCl}_4]^-$ et $[\text{Au}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}]^-$ à la surface est faible. Ces espèces sont nécessaires pour former et stabiliser les nanoparticules¹⁶¹, dans ce cas l'or se trouve sous forme de $\text{AuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

D'autre part, il a été démontré que la présence des chlorures en quantités importantes favorise l'agglomération des NPs d'or durant l'étape d'activation thermique¹⁶².

En fait, la valeur du pH de préparation dépend fortement de la nature du support et en particulier de son point de charge nulle (PCN). La surface de certains supports devient chargée positivement quand les supports sont en suspension en solution aqueuse à une valeur de pH au-dessous de leur PCN. La présence de grandes concentrations en protons ou hydroxydes en milieu aqueux peut protoner ou déprotoner la surface du solide. A pH du point isoélectrique ou point de charge nulle, la surface du support est neutre.

Le PCN des oxydes métalliques est généralement déterminé, pour classer les supports selon leurs acidités. Le tableau 6^{160, 161, 163} regroupe les PCN de quelques oxydes.

Tableau 6 : Valeurs du point de charge nulle pour quelques oxydes métalliques.

Support	PCN
TiO_2	6
Al_2O_3	7,5
ZrO_2	6,7
SiO_2	2
CeO_2	6
MgO	12 ,1-12 ,7
ZnO	9-10
Fe_3O_4	6,5
Co_3O_4	7,5
Charbon xérogel	9,4
WO_3	1

VI.4. Dépôt précipitation :

Dans Cette méthode l'hydroxyde du métal va précipiter sur le support. Cette méthode a été largement utilisée avec différents supports¹⁶³. Une solution aqueuse d' HAuCl_4 est préparée. Le pH de cette solution est ensuite ajusté à une valeur de pH comprise entre 6 et 10 par ajout d'une base (NaOH , Na_2CO_3 , NH_4OH ...) avant ou après l'ajout du support à la solution. Le mélange support/précurseur est maintenu sous agitation avec ou sans chauffage

de la solution. Puis, le solide récupéré est lavé à l'eau et séché. Enfin le solide est calciné ou réduit. Notons que pour cette méthode le contrôle de la valeur du pH est très important car il influe sur la taille finale des nanoparticules d'or¹⁶⁴.

Cette méthode est souvent utilisée avec des supports qui ont un pH au point de charge nulle (pH_{PCN}) supérieur à 5 comme : TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 ¹⁶⁵.

VI.5. Dépôt-précipitation par l'urée (DPU):

Elle a le même principe que la méthode (DP) décrite auparavant mais elle utilise l'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) comme une base de précipitation¹⁶⁶.

L'augmentation du pH est due à la production des OH^- . Tout l'or en solution est déposé durant la première heure du dépôt, c.à.d. quand le pH est encore acide ($\text{pH} \approx 3$). Ce n'est qu'après 4h que le pH atteint la valeur 7¹⁶⁷.

Des teneurs d'or compris entre 1% et 8% avec de petites tailles de nanoparticules pouvant être inférieure à 2 nm ont été déposées par cette méthode sur différents oxydes TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 et CeO_2 ^{168, 169 170, 171 172}.

VI.6. Voie colloïdale :

Cette méthode consiste à préparer des solutions d'or colloïdales stabilisées dont les nanoparticules seront adsorbées à la surface du support après ajout de celui-ci dans le milieu. Différents support ont été utilisés SiO_2 ¹⁷³, TiO_2 ¹⁷⁴, ZnO ¹⁷⁵ pour adsorber les solution colloïdales. Généralement, les colloïdes d'or sont préparés par réduction d'un précurseur d'or par un agent réducteur comme le tétrahydroborate de sodium (NaBH_4) en présence d'un stabilisant pour protéger les particules d'or formées. Ce stabilisant peut être un polymère comme le polyvinylpyrrolidone (PVP) ou un hydrocarbure aminé à longue chaîne comme le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)^{154, 176, 177}. Les colloïdes qui ont une taille de 5 nm peuvent s'adsorber directement sur le support mais au moment d'adsorption il y a une agglomération de ces colloïdes formants des tailles de l'ordre 50 nm¹⁷⁷.

Oumahi et al.¹⁷⁸ ont préparé le catalyseur Au/ TiO_2 en utilisant une solution colloïdale en utilisant (les liquides ioniques de imidazolium (LI), deep-eutectic (DES)) comme solvants. Suivant le liquide ionique utilisé, différentes tailles de nanoparticules ont été obtenues. La réduction des Au^{3+} est lente si DES est utilisé, cela induit une agrégation des nanoparticules. Par contre, l'utilisation du (PVP) permet d'avoir des tailles réduites (5–6 nm).

VII. Méthodes de préparation des catalyseurs bimétalliques :

Plusieurs méthodes permettent de préparer des catalyseurs bimétalliques supportés. Selon la méthode utilisée, différentes répartitions des deux métaux l'un par rapport à l'autre peuvent être envisagé.

- Répartition correspondant à la structure cœur-coquille (core-shell) ou l'un des deux métaux va couvrir la surface de l'autre comme c'est le cas de l'or et du palladium.
- Répartition où les deux métaux se déposent d'une façon séparée sur le support ou ségrégés au sein de la même particule, chaque métal forme des agrégats d'un même métal et il n'y a pas d'interaction entre les deux métaux.
- Répartition correspondant au type alliage où les deux métaux sont parfaitement mélangés par exemple le système bimétallique Fe-Métal¹⁷⁹⁻¹⁸¹.

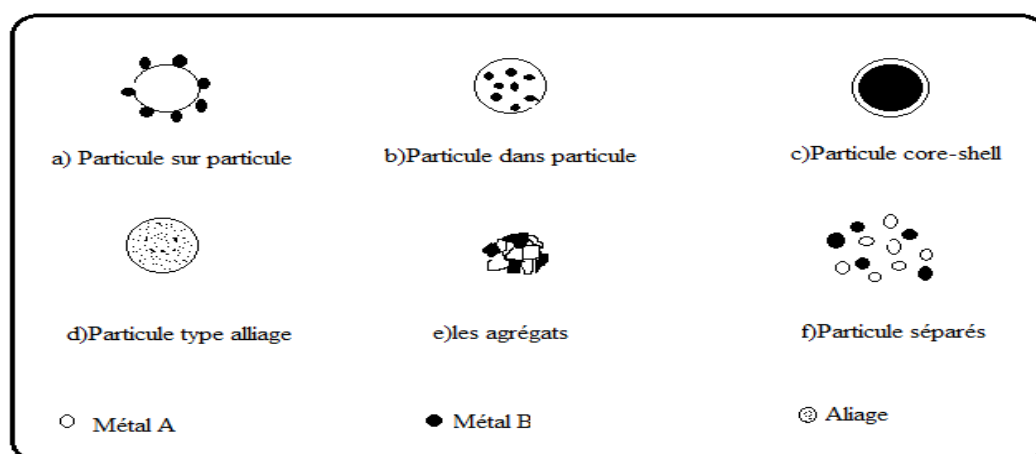


Figure 3: Représentation de répartition des deux métaux

VII.1. Co-imprégnation (Co-IMP):

Cette méthode repose sur la mise en contact des deux précurseurs métalliques avec le support en présence d'un solvant, ce dernier est ensuite éliminé par filtration et/ou centrifugation et/ou séchage¹⁸².

Le système bimétallique 1% Au-Pd/MgO¹⁸³ a été préparé par Co-imprégnation en utilisant les deux précurseurs PdCl₂ et HAuCl₄.3H₂O, les nanoparticules obtenues ont une taille de 4,4-4,8 nm. Ils ont une distribution homogène de forme alliage AuPd.

VII.2. Co-dépôt précipitation (Co-DP) :

Elle repose sur la précipitation des deux sels métalliques qui sont en contact avec le support, tout en augmentant le pH de la solution par l'ajout d'une base, plusieurs supports ont été utilisés.

Belin et al.¹⁸⁴ ont préparé Au-Cu/SiO₂ par deux méthodes: Co-Imp et Co-DP. La préparation de ces matériaux par Co-Imp a abouti à la formation de larges particules d'or (micron) et du cuivre à l'état oxydé avec une faible interaction entre les deux métaux. Par contre, les matériaux préparés par Co-DP a abouti à la formation d'une phase Au-Cu bien dispersée sur le support avec des tailles de particules d'or et du Cuivre oxydé de l'ordre de 5-10 nm.

VII.3. Co-dépôt précipitation à l'urée (Co-DPU) :

Cette méthode est basée sur le même principe de préparation des catalyseurs monométalliques par dépôt précipitation à l'urée (DPU), sauf qu'on doit mélanger les deux sels précurseurs des deux métaux en même temps¹⁸⁵.

Sandovala et al.¹⁸⁶ ont préparé le système bimétallique Au-Cu/TiO₂ avec différentes teneurs des deux métaux. Ils ont montré par TPR qu'après séchage les deux métaux sont à des états oxydation positifs et qu'ils sont réduits après un traitement thermique à 120 °C. Par ailleurs, il a été constaté que l'augmentation de la température de traitement thermique sous air entraîne une augmentation de la taille des NPs.

VII.4. Sol-immobilisation :

Le principe de cette méthode c'est un contact direct d'un précurseur métallique qui sera stabilisé par le PVA et le précurseur d'or qui est réduit par l'ajout d'un réducteur comme le NaBH₄. Ainsi, dans le cas du système bimétallique Au-Pd/graphite¹⁸⁷, des particules métalliques possédants des tailles autour de 4 à 7 nm ont été obtenues.

Références bibliographiques:

1. I. Bolea, A. Gella and M. Unzeta, *J. Neural Transm.*, 2013, 120, 893-902.
2. I. Matsuda, J. Sakakibara and H. Nagashima, *Tetrahedron Lett.*, 1991, 32, 7431-7434.
3. M. Löhle and H. Reichmann, *J. Neurol.Sci.*, 2010, 289, 104-114.
4. M. B. H. Youdim, L. Kupersmidt, T. Amit and O. Weinreb, *Parkinsonism Relat. Disord.*, 2014, 20, Supplement 1, S132-S136.
5. M. A. Huffman, N. Yasuda, A. E. DeCamp and E. J. J. Grabowski, *J. Org. Chem.*, 1995, 60, 1590-1594.
6. N. L. Olivi, P. Spruyt, J. F. Peyrat, M. Alami and J. D. Brion, *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 2607-2610.
7. L. Zani and C. Bolm, *Chem. Commun.*, 2006, 4263-4275.
8. M. Syamala, *Org. Prep. Proced. Int.*, 2009, 41, 1-68.
9. V. A. Peshkov, O. P. Pereshivko and E. V. Van der Eycken, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 3790-3807.
10. D. Aguilar, M. Contel and E. P. Urriolabeitia, *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 9287-9296.
11. B. M. Choudary, C. Sridhar, M. L. Kantam and B. Sreedhar, *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 7319-7321.
12. F. Colombo, M. Benaglia, S. Orlandi and F. Uselli, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 260, 128-134.
13. S. Samai, G. C. Nandi and M. S. Singh, *Tetrahedron Lett.*, 2010, 51, 5555-5558.
14. B. Sreedhar, P. S. Reddy, B. V. Prakash and A. Ravindra, *Tetrahedron Lett.*, 2005, 46, 7019-7022.
15. P. Li, L. Wang, Y. Zhang and M. Wang, *Tetrahedron Lett.*, 2008, 49, 6650-6654.
16. P. Li and L. Wang, *Tetrahedron*, 2007, 63, 5455-5459.
17. E. Ramu, R. Varala, N. Sreelatha and S. R. Adapa, *Tetrahedron Lett.*, 2007, 48, 7184-7190.
18. A. Teimouri, A. N. Chermahini and M. Narimani, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2012, 33, 1556-1560.
19. C. J. Pierce, M. Nguyen and C. H. Larsen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 12289-12292.
20. M. J. Albaladejo, F. Alonso, Y. Moglie and M. Yus, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, 2012, 3093-3104.
21. O. P. Pereshivko, V. A. Peshkov and E. V. Van der Eycken, *Org. Lett.*, 2010, 12, 2638-2641.
22. 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.
23. Z. L. Palchak, D. J. Lussier, C. J. Pierce and C. H. Larsen, *Green Chem.*, 2015, 17, 1802-1810.
24. M. Hosseini-Sarvari and F. Moeini, *New J. Chem.*, 2014, 38, 624-635.
25. D. Yu and Y. Zhang, *Adv. Synth. Catal.*, 2011, 353, 163-169.
26. J. Gao, Q. W. Song, L. N. He, Z. Z. Yang and X. Y. Dou, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 2024-2026.
27. Z. Lin, D. Yu and Y. Zhang, *Tetrahedron Lett.*, 2011, 52, 4967-4970.
28. Y. Tang, T. Xiao and L. Zhou, *Tetrahedron Lett.*, 2012, 53, 6199-6201.
29. K. Zhang, Y. Huang and R. Chen, *Tetrahedron Lett.*, 2010, 51, 5463-5465.
30. W. Q. Du, J. M. Zhang, R. Wu, Q. Liang and S. Z. Zhu, *J. Fluorine Chem.*, 2008, 129, 695-700.
31. S. Mishra, B. Naskar and R. Ghosh, *Tetrahedron Lett.*, 2012, 53, 5483-5487.
32. E. P. Wendler and A. A. D. Santos, *Quim. Nova*, 2013, 36, 1155-1159.
33. L. Shi, Y. Q. Tu, M. Wang, F. M. Zhang and C. A. Fan, *Org. Lett.*, 2004, 6, 1001-1003.
34. N. Gommermann and P. Knochel, *Chem. Commun.*, 2005, DOI: 10.1039/b507810e, 4175-4177.
35. N. Gommermann and P. Knochel, *Tetrahedron*, 2005, 61, 11418-11426.
36. N. Gommermann, X. Koradin, K. Polborn and P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 5763-5766.
37. N. Guo and J.-X. Ji, *Tetrahedron Lett.*, 2012, 53, 4797-4801.
38. W. Fan and S. Ma, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 10175-10177.
39. A. Bisai and V. K. Singh, *Tetrahedron*, 2012, 68, 3480-3486.

40. H. Sharghi, A. Khoshnood and R. Khalifeh, *Iran. J. Sci. Technol. A.*, 2012, 36, 25-35.
41. M. F. Mahmood Tajbaksh, Hamid Reza Mardani, Rahman Hossein zadeh, Yaghoub Sarrafi, *Chin. J. Catal.*, 2013, 34, 2217-2222.
42. S. Nakamura, M. Ohara, Y. Nakamura, N. Shibata and T. Toru, *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 2360-2362.
43. A. Bisai and V. K. Singh, *Org. Lett.*, 2006, 8, 2405-2408.
44. A. Fodor, A. Kiss, N. Debreczeni, Z. Hell and I. Gresits, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, 8, 4575-4581.
45. K. Balaraman, R. Vasanthan and V. Kesavan, *Tetrahedron Lett.*, 2013, 54, 3613-3616.
46. R. V. Enugala Ramu, Nuvula Sreelatha and Srinivas R. Adapa, *Tetrahedron Lett.*, 2007, 48, 7184-7190.
47. M. L. Kantam, V. Balasubrahmanyam, K. B. S. Kumar and G. T. Venkanna, *Tetrahedron Lett.*, 2007, 48, 7332-7334.
48. L. Zani, T. Eichhorn and C. Bolm, *Chem. Eur. J.*, 2007, 13, 2587-2600.
49. R. Gurubrahamam and M. Periasamy, *J. Org. Chem.*, 2013, 78, 1463-1470.
50. E. R. Bonfield and C.-J. Li, *Org. Biomol. Chem.*, 2007, 5, 435-437.
51. J. Lim, K. Park, A. Byeun and S. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 2014, 55, 4875-4878.
52. W. W. Chen, R. V. Nguyen and C. J. Li, *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50, 2895-2898.
53. P. Li, Y. Zhang and L. Wang, *Chem. Eur. J.*, 2009, 15, 2045-2049.
54. H. Eshghi, G. H. Zohuri and S. Damavandi, 2011, 2011, 2.
55. Y. Zhang, P. Li, M. Wang and L. Wang, *J. Org. Chem.*, 2009, 74, 4364-4367.
56. J. S. Yadav, B. V. Subba Reddy, A. V. Hara Gopal and K. S. Patil, *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50, 3493-3496.
57. 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.
58. C. W. Zigang Li, Liang Chen, Rajender S. Varmab and Chao-Jun Li, *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 2443-2446.
59. S. Sakaguchi, T. Mizuta, M. Furuwan, T. Kubo and Y. Ishii, *Chem. Commun.*, 2004, 10, 1638-1639.
60. J. Gao, Q. W. Song, L. N. He, Z. Z. Yang and X. Y. Dou, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 2024-2026.
61. X. Chen, T. Chen, Y. Zhou, C. T. Au, L. B. Han and S. F. Yin, *Org. Biomol. Chem.*, 2014, 12, 247-250.
62. S. R. Lanke and B. M. Bhanage, *Appl. Organomet. Chem.*, 2013, 27, 729-733.
63. M. Rahman, A. K. Bagdi, A. Majee and A. Hajra, *Tetrahedron Lett.*, 2011, 52, 4437-4439.
64. M. Kidwai and A. Jahan, *JICS*, 2011, 8, 462-469.
65. B. Sreedhar, P. S. Reddy, C. S. V. Krishna and P. V. Babu, *Tetrahedron Lett.*, 2007, 48, 7882-7886.
66. M. Srinivas, P. Srinivasu, S. K. Bhargava and M. L. Kantam, *Catal. Today*, 2013, 208, 66-71.
67. J. Yang, P. Li and L. Wang, *Catal. Commun.*, 2012, 27, 58-62.
68. P. Li, S. Regati, H. C. Huang, H. D. Arman, B. L. Chen and J. C. G. Zhao, *Chin. Chem. Lett.*, 2014.
69. H. Naeimi and M. Moradian, *Appl. Catal., A*, 2013, 467, 400-406.
70. I. Luz, F. X. Liabres Xamena and A. Corma, *J. Catal.*, 2012, 285, 285-291.
71. M. L. Kantam, S. Laha, J. Yadav and S. Bhargava, *Tetrahedron Lett.*, 2008, 49, 3083-3086.
72. R. Srivastava, M. U. Anu Prathap and R. Kore, *Colloids Surf. A. Physico.chem. Eng. Asp.*, 2011, 392, 271-282.
73. F. Nador, M. A. Volpe, F. Alonso, A. Feldhoff, A. Kirschning and G. Radivoy, *Appl. Catal., A*, 2013, 455, 39-45.
74. J. Dulle, K. Thirunavukkarasu, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, D. V. Andreeva, N. R. Shiju and G. Rothenberg, *Green Chem.*, 2013, 15, 1238-1243.
75. H. Sharghi, R. Khalifeh, F. Moeini, M. H. Beyzavi, A. S. Beni and M. M. Doroodmand, *J. Iran. Chem. Soc.*, 2011, 8, S89-S103.

76. V. G. Ramu, A. Bordoloi, T. C. Nagaiah, W. Schuhmann, M. Muhler and C. Cabrele, *Appl. Catal., A*, 2012, 431–432, 88–94.
77. M. J. Aliaga, D. J. Ramon and M. Yus, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, 8, 43–46.
78. M. Abdollahi-Alibeik and A. Moaddeli, *RSC. Adv.*, 2014, 4, 39759–39766.
79. B. J. Borah, S. J. Borah, L. Saikia and D. K. Dutta, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4, 1047–1054.
80. B. Kodicherla, P. C. Perumgani and M. R. Mandapati, *Appl. Organomet. Chem.*, 2014, 28, 756–759.
81. A. T. Nguyen, L. T. Pham, N. T. S. Phan and T. Truong, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4, 4281–4288.
82. F. Nemat, A. Elhampour, H. Farrokhi and M. Bagheri Natanzi, *Catal. Commun.*, 2015, 66, 15–20.
83. S. V. Katkar and R. V. Jayaram, *RSC. Adv.*, 2014, 4, 47958–47964.
84. R. Maggi, A. Bello, C. Oro, G. Sartori and L. Soldi, *Tetrahedron*, 2008, 64, 1435–1439.
85. Y. He, M.-f. Lv and C. Cai, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 12428–12433.
86. W. Yan, R. Wang, Z. Xu, J. Xu, L. Lin, Z. Shen and Y. Zhou, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 255, 81–85.
87. S. Wang, X. He, L. Song and Z. Wang, *Synlett*, 2009, 2009, 447–450.
88. G. P. Yong, D. Tian, H. W. Tong and S. M. Liu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2010, 323, 40–44.
89. F. Movahedi, H. Masrouri and M. Z. Kassaee, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2014, 395, 52–57.
90. K. V. V. Satyanarayana, P. A. Ramaiah, Y. L. N. Murty, M. R. Chandra and S. V. N. Pammi, *Catal. Commun.*, 2012, 25, 50–53.
91. Y. Qiu, Y. Qin, Z. Ma and W. Xia, *Chem. Lett.*, 2014, 43, 1284–1286.
92. N. P. Eagalapati, A. Rajack and Y. L. N. Murthy, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2014, 381, 126–131.
93. C. Mukhopadhyay and S. Rana, *Catal. Commun.*, 2009, 11, 285–289.
94. K. D. Bhatte, D. N. Sawant, K. M. Deshmukh and B. M. Bhanage, *Catal. Commun.*, 2011, 16, 114–119.
95. B. Sreedhar, A. S. Kumar and P. S. Reddy, *Tetrahedron Lett.*, 2010, 51, 1891–1895.
96. W. W. C. Tieqiang Zeng, Ciprian M. Cirtiu, Audrey Moores, Gonghua Song and C. J. Li, *Green Chem.*, 2010, 12, 570–573.
97. D. A. Kotadia and S. S. Soni, *Appl. Catal., A*, 2014, 488, 231–238.
98. D. Bhuyan, M. Saikia and L. Saikia, *Catal. Commun.*, 2015, 58, 158–163.
99. B. S. Kumar, A. Dhakshinamoorthy and K. Pitchumani, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4, 2378–2396.
100. T. L. d. Silva, R. S. Rambo, D. d. S. Rampon, C. S. Radatz, E. V. Benvenutti, D. Russowsky and P. H. Schneider, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2015, 399, 71–78.
101. M. Tajbakhsh, M. Farhang, S. M. Baghbanian, R. Hosseinzadeh and M. Tajbakhsh, *New J. Chem.*, 2015, 39, 1827–1839.
102. R. K. Sharma, S. Sharma and G. Gaba, *RSC. Adv.*, 2014, 4, 49198–49211.
103. P. Y. T. Genin, P. Marie, S. Antonioti, C. Brancour, J.P. Genet, V. Michelet, E., *Arkivoc*, 2007, 67–78.
104. B. B. Chen, C. Shi, M. Crocker, Y. Wang and A. M. Zhu, *Appl. Catal., B*, 2013, 132–133, 245–255.
105. H. Ramsurn and R. B. Gupta, in *New and Future Developments in Catalysis*, ed. S. L. Suib, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 347–374.
106. S. A. C. Carabineiro, N. Bogdanchikova, P. B. Tavares and J. L. Figueiredo, *RSC. Adv.*, 2012, 2, 2957–2965.
107. R. Grisel, K. J. Weststrate, A. Gluhoi and B. Nieuwenhuys, *Gold Bull.*, 2002, 35, 39–45.
108. A. S. K. Hashmi, R. Salathé, T. M. Frost, L. Schwarz and J. H. Choi, *Appl. Catal., A*, 2005, 291, 238–246.
109. M. Boronat, S. Laursen, A. Leyva-Pérez, J. Oliver-Meseguer, D. Combata and A. Corma, *J. Catal.*, 2014, 315, 6–14.
110. N. G. Willis and J. Guzman, *Appl. Catal., A*, 2008, 339, 68–75.
111. W. Z. Liang Wang, Dang Sheng Su, Xiangju Meng and Feng-Shou Xiao, *Chem. Commun* 2012, 48, 5476–5478.

112. R. Skouta and C. J. Li, *Tetrahedron*, 2008, 64, 4917-4938.
113. Y. F. Yu, C. Shu, C. H. Shen, T. Y. Li and L. W. Ye, *Chem. Asian J.*, 2013, 8, 2920-2924.
114. A. Primo and F. Quignard, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 5593-5595.
115. T. C. Boorman and I. Larrosa, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 1910-1925.
116. M. P. Sk, C. K. Jana and A. Chattopadhyay, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 8235-8237.
117. M. G. Speziali, A. G. Marques da Silva, D. M. Vaz de Miranda, A. L. Monteiro and P. A. Robles-Dutenhefner, *Appl. Catal., A*, 2013, 462, 39-45.
118. D. K. Dumbre, P. N. Yadav, S. K. Bhargava and V. R. Choudhary, *J. Catal.*, 2013, 301, 134-140.
119. G. Li, D. e. Jiang, C. Liu, C. Yu and R. Jin, *J. Catal.*, 2013, 306, 177-183.
120. Y. Li, X. Fan, J. Qi, J. Ji, S. Wang, G. Zhang and F. Zhang, *Mater. Res. Bull.*, 2010, 45, 1413-1418.
121. T. S. Symeonidis, I. N. Lykakis and K. E. Litinas, *Tetrahedron*, 2013, 69, 4612-4616.
122. A. Seral Ascaso, A. Luquin, M. Jesus Lazaro, G. F. de la Fuente, M. Laguna and E. Munoz, *Appl. Catal., A*, 2013, 456, 88-95.
123. K. Layek, R. Chakravarti, M. L. Kantam, H. Maheswaran and A. Vinu, *Green Chem.*, 2011, 13, 2878-2887.
124. J. Panda, B. M. Sahoo, N. K. Mishra, S. K. Padhi and J. Mishra, *J. Nano Mat.*, 2013, 2013, 8.
125. A. Togninelli, H. Gevariya, M. Alongi and M. Botta, *Tetrahedron Lett.*, 2007, 48, 4801-4803.
126. P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey and J. Westman, *Tetrahedron*, 2001, 57, 9225-9283.
127. F. Alonso, I. P. Beletskaya and M. Yus, *Tetrahedron*, 2008, 64, 3047-3101.
128. H. K. Dipen Shah, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2014, 381, 70-76.
129. V. K. Y. Lo, K. K. Y. Kung, M. K. Wong and C. M. Che, *J. Organomet. Chem.*, 2009, 694, 583-591.
130. K. K. Y. Kung, G. L. Li, L. Zou, H. C. Chong, Y. C. Leung, K. H. Wong, V. K. Y. Lo, C. M. Che and M. K. Wong, *Org. Biomol. Chem.*, 2012, 10, 925-930.
131. Y. C. Fengping Xiao, Yu Liu, Jianbo Wang, *Tetrahedron* 2008, 64, 2755-2761.
132. M. K. Venu Srinivas, *Tetrahedron* 2013, 69, 8025-8033.
133. G. A. Price, A. K. Brisdon, K. R. Flower, R. G. Pritchard and P. Quayle, *Tetrahedron Lett.*, 2014, 55, 151-154.
134. V. B. Mazaahir Kidwai, Ajeet Kumar and Subho Mozumdar, *Green Chem*, 2007, 9, 742-745.
135. K. K. R. Datta, B. V. S. Reddy, K. Ariga and A. Vinu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 5961-5965.
136. L. Liu, X. Zhang, J. Gao and C. Xu, *Green Chem.*, 2012, 14, 1710-1720.
137. N. Anand, P. Ramudu, K. H. P. Reddy, K. S. R. Rao, B. Jagadeesh, V. S. P. Babu and D. R. Burri, *Appl. Catal., A*, 2013, 454, 119-126.
138. B. J. Borah, S. J. Borah, K. Saikia and D. K. Dutta, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4, 4001-4009.
139. X. Zhang and A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 4358-4361.
140. M. Jose Climent, A. Corma and S. Iborra, *RSC Adv.*, 2012, 2, 16-58.
141. L. L. Chng, J. Yang, Y. Wei and J. Y. Ying, *Adv. Synth. Catal.*, 2009, 351, 2887-2896.
142. B. Karimi, M. Gholinejad and M. Khorasani, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 8961-8963.
143. S. Shabbir, Y. Lee and H. Rhee, *J. Catal.*, 2015, 322, 104-108.
144. G. Villaverde, A. Corma, M. Iglesias and F. Sánchez, *ACS Catalysis*, 2012, 2, 399-406.
145. L. Abahmane, J. M. Koehler and G. A. Gross, *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, 3005-3010.
146. H. M. Ko, K. K. Y. Kung, J. F. Cui and M. K. Wong, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 8869-8871.
147. J. L. Huang, D. G. Gray and C. J. Li, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2013, 9, 1388-1396.
148. M. Gonzalez Bejar, K. Peters, G. L. Hallett Tapley, M. Grenier and J. C. Scaiano, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 1732-1734.
149. M. Conte, X. Liu, D. M. Murphy, K. Whiston and G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 16279-16285.
150. N. Pasupulety, K. Gunda, Y. Liu, G. L. Rempel and F. T. T. Ng, *Appl. Catal., A*, 2013, 452, 189-202.
151. M. Bonarowska, J. Pielaszek, W. Juszczuk and Z. Karpiński, *J. Catal.*, 2000, 195, 304-315.

152. C. Hammond, J. A. Lopez-Sanchez, M. H. Ab Rahim, N. Dimitratos, R. L. Jenkins, A. F. Carley, Q. He, C. J. Kiely, D. W. Knight and G. J. Hutchings, *Dalton Transactions*, 2011, 40, 3927-3937.
153. A. M. Visco, F. Neri, G. Neri, A. Donato, C. Milone and S. Galvagno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, 2869-2873.
154. T.N. Dung, *Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1*, 2006.
155. C. Milone, R. Ingoglia and S. Galvagno, *Gold Bull.*, 2006, 39, 54-65.
156. M. Haruta, *Gold Bull.*, 2004, 37, 27-36.
157. J. E. Bailie, H. A. Abdullah, J. A. Anderson, C. H. Rochester, N. V. Richardson, N. Hodge, J.-G. Zhang, A. Burrows, C. J. Kiely and G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, 4113-4121.
158. A. Corma and H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 2096-2126.
159. I. V. Mironov and E. V. Makotchenko, *J. Solution. Chem.*, 2009, 38, 725-737.
160. S. Ivanova, V. Pitchon and C. Petit, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 256, 278-283.
161. A. Wolf and F. Schüth, *Appl. Catal., A*, 2002, 226, 1-13.
162. P. Mäki Arvela and D. Y. Murzin, *Appl. Catal., A*, 2013, 451, 251-281.
163. F. Solymosi, T. Bánsági and T. S. Zakar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5, 4724-4730.
164. F. Moreau, G. C. Bond, R. Hughes, J. A. Moulijn, M. Makkee, K. Krishna and B. A. A. Silberova, *Gold Bull.*, 2007, 40, 291-294.
165. D. Andreeva, *Gold Bulletin* 2002, 35, 82-88.
166. N. Ameur, S. Bedrane, R. Bachir and A. Choukchou-Braham, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, 374, 1-6.
167. A. S. K. Hashmi and G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 7896-7936.
168. A. Hugon, N. El Kolli and C. Louis, *J. Catal.*, 2010, 274, 239-250.
169. N. D. Tran, M. Besson and C. Descorme, *New J. Chem.*, 2011, 35, 2095-2104.
170. A. Hugon, L. Delannoy and C. Louis, *Gold Bull.*, 2008, 41, 127-138.
171. A. Hugon, L. Delannoy and C. Louis, *Gold Bull.*, 2009, 42, 310-320.
172. C. Milone, M. Trapani, R. Zanella, E. Piperopolulos and S. Galvagno, *Mater. Res. Bull.*, 2010, 45, 1925-1933.
173. N. Linares, C. Canlas, J. Garcia-Martinez and T. J. Pinnavaia, *Catal. Commun.*, 2014, 44, 50-53.
174. C. J. Liu, T. Y. Yang, C. H. Wang, C. C. Chien, S. T. Chen, C. L. Wang, W. H. Leng, Y. Hwu, H. M. Lin and Y. C. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 117, 74-79.
175. H. Wu, L. Wang, J. Zhang, Z. Shen and J. Zhao, *Catal. Commun.*, 2011, 12, 859-865.
176. F. Chen, G. Q. Xu and T. A. Hor, *Mater. Lett.*, 2003, 57, 3282-3286.
177. P. Beltrame, M. Comotti, C. Della Pina and M. Rossi, *Appl. Catal., A*, 2006, 297, 1-7.
178. C. Oumahi, J. Lombard, S. Casale, C. Calers, L. Delannoy, C. Louis and X. Carrier, *Catal Today*, 2014, 235, 58-71.
179. D. Astruc, F. Lu and J. R. Aranzas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 7852-7872.
180. Y. L. Fang, J. T. Miller, N. Guo, K. N. Heck, P. J. Alvarez and M. S. Wong, *Catal Today*, 2011, 160, 96-102.
181. W. J. Liu, T. T. Qian and H. Jiang, *Chem. Eng. J.*, 2014, 236, 448-463.
182. A. M. Venezia, R. Murania, G. Pantaleo and G. Deganello, *Gold Bull.*, 2007, 40, 130-134.
183. M. H. Ab Rahim, Q. He, J. A. Lopez-Sanchez, C. Hammond, N. Dimitratos, M. Sankar, A. F. Carley, C. J. Kiely, D. W. Knight and G. J. Hutchings, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 1914-1924.
184. S. Belin, C. L. Bracey, V. Briois, P. R. Ellis, G. J. Hutchings, T. I. Hyde and G. Sankar, *Catal. Sci. Technol.*, 2013, 3, 2944-2957.
185. N. E. Kolli, L. Delannoy and C. Louis, *J. Catal.*, 2013, 297, 79-92.
186. A. Sandoval, C. Louis and R. Zanella, *Appl. Catal., B*, 2013, 140-141, 363-377.
187. H. Alshammari, P. J. Miedziak, D. W. Knight, D. J. Willock and G. J. Hutchings, *Catal. Sci. Technol.*, 2013, 3, 1531-1539.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Introduction :

Dans ce chapitre nous présenterons les produits qui ont été utilisés dans cette étude, ainsi que les méthodes de préparation des matériaux employés. Nous aborderons par la suite les méthodes de caractérisations qui ont été utilisées dans le cadre de ce travail.

Enfin, nous décrirons la réaction de couplage C-C et les conditions qui nous avons utilisé.

I. Produits chimiques utilisés au cours de l'étude :**I.1. Sels précurseurs :**

Le précurseur d'or utilisé pour la synthèse des catalyseurs à base d'or est l'acide tetrachloroaurique tri hydraté, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 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.

Le sel précurseur d'oxydes de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est fourni par BIOCHEM.

I.2. Oxydes supports:

L'oxyde de cérium « CeO_2 » se présente sous forme de nano poudres possédants des tailles inférieures à 20 nm il est fourni par "ALDRICH". Les autres oxydes sont classés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Les oxydes utilisés pour la préparation des catalyseurs.

Produits et formule chimique	Fournisseur	Pureté (%)	Propriétés
TiO_2	Sigma-Aldrich	99	$M = 79,87 \text{ g/mol}$
MgO	Aldrich	98	$M = 40,31 \text{ g/mol}$, $d = 3,58$
CaO	Aldrich	95	$M = 56,07 \text{ g/mol}$
ZnO	Aldrich	/	$M = 81,408 \text{ g/mol}$
Fe_2O_3	Aldrich	/	Taille des particules $\leq 50 \text{ nm}$

CuO	Fluka	98	M= 79,54 g/mol
Al ₂ O ₃	Fluka	/	M= 101,96 g/mol
SiO ₂	Aldrich	98	M= 60,0843 g/mol
ZrO ₂	Prolabo	/	M= 123,218 g/mol

I.3. Autres produits:

Tableau 2 : Produits utilisés

Produits et formule chimique	Fournisseur	Pureté (%)	Propriétés
NaBH ₄	Riedel-de Haen	95	-
AgNO ₃	FLUKA	≥ 99	-
Urée (CH ₄ ON ₂)	Biochem	99	M=60g/mol
Pipéridine	Aldrich	99	M=85,14g/mol, T _{eb} : 106°C.
Pyrrolidine	Aldrich	99,5	M=71,12g/mol, T _{eb} : 89°C.
Diethylamine	FLUKA	99	M=73,14g/mol
Morpholine	Aldrich	99	M=87,12g/mol, T _{eb} : 129°C
phénylacétylène	Aldrich	98	M=102,13g/mol, T _{eb} : 142°C
Aniline	Riedel-de Haen	99,5	M=93,12g/mol, T _{eb} : 184,1°C
butylamine	Sigma-Aldrich	99,5	M=73,14g/mol, T _{eb} : 78°C
DABCO	Sigma-Aldrich	99	M=112,17g/mol, T _{eb} :174°C
DBU	Sigma-Aldrich	99	M=152,2g/mol, T _{eb} :80
K ₂ CO ₃	Sigma-Aldrich	99	M=138,2g/mol

CH ₃ COO-NH ₄ ⁺	Sigma-Aldrich	99	M=77,08g/mol
CH ₂ Cl ₂	Sigma-Aldrich	99	M=84,9g/mol, T _{eb} :39,6°C, d=1,33
DMSO	Sigma-Aldrich	99,9	M=78,13g/mol, T _{eb} : 190,95°C
CH ₃ CN	Sigma-Aldrich	99,5	M=41,05g/mol, T _{eb} : 82°C
DMF	Aldrich	99	M=73,09g/mol, T _{eb} : 153°C
1,4-Dioxane	PROLABO	99	M=88,11 g/mol, T _{eb} : 101°C
éthane-1,2-diamine	Sigma-Aldrich	99	M=60,10g/mol
Acétate d'éthyle	Sigma-Aldrich	99,5	M=88,11 g/mol, T _{eb} :76,5-77,5°C
Hexane	Sigma-Aldrich	95	M=86,17g/mol, T _{eb} : 68,73°C

II. Préparation des catalyseurs à base d'or :

II.1. Préparation des catalyseurs à base d'or par dépôt précipitation à l'urée (DPU) :

Les oxydes commerciaux utilisés pour supporter les particules métalliques sont : SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, MgO, CeO₂, CaO, ZnO, ZrO₂ et CuO.

Pour préparer 2g de catalyseur à base d'or à une teneur de 2% en poids par un dépôt précipitation à l'urée (DPU), on utilise un réacteur à double parois en absence de la lumière afin d'éviter la décomposition d'or présent en solution.

Les étapes de préparation sont :

- Dans un réacteur à double parois une suspension du support (1,97g) soumis sous agitation pendant 15 min, on ajoute 250 mL d'eau distillée et on chauffe à 80°C (Schéma 1).
- Après, 8 mL d'une solution de sel d'or, HAuCl₄.3H₂O, de couleur jaune et de concentration de 10⁻²M est ajoutée dans le mélange. 1,2 mg d'urée est ensuite introduite dans le réacteur, le tout est soumis à une agitation pendant 16 h.

- Le mélange est ensuite filtré par centrifugation, on récupère le solide qui sera lavé avec l'eau distillée plusieurs fois (pour éliminer les chlorures) et séché pendant une nuit dans une étuve à 120°C.

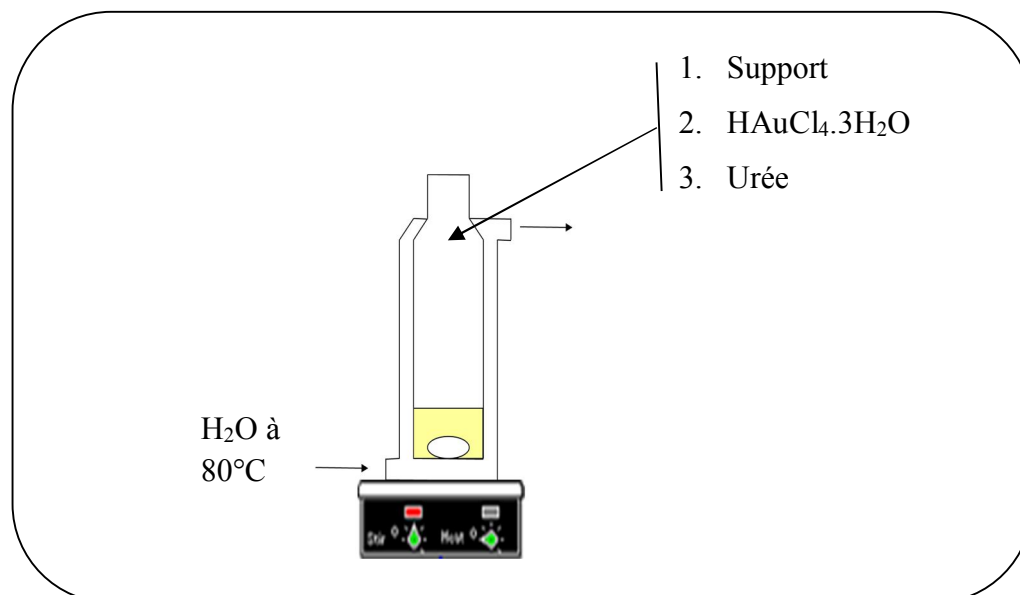


Schéma 1: Préparation des catalyseurs à base d'or par DPU.

-Les pH des filtrats obtenus sont regroupés dans le tableau 3 ci-dessous :

-Les solutions récupérées dans l'étape de centrifugation ; ainsi que les solutions de lavages, sont testées avec AgNO_3 pour vérifier la présence des chlorures. Nous avons remarqué que le test a été négatif après la deuxième étape de lavage. Un second test a été également fait afin de vérifier les pertes en phase métallique (Au^0) avec un agent réducteur (NaBH_4). Ce dernier réduit les espèces Au(III) en Au^0 qui a une couleur rose à violet selon sa concentration.

Tableau 3 : Les valeurs de PH de filtrat après dépôt d'or.

<i>Catalyseur</i>	<i>pH</i>
Au/SiO ₂	7,60
Au/Al ₂ O ₃	9,00
Au/TiO ₂	7,80
Au/Fe ₂ O ₃	8,50
Au/MgO	9,12
Au/CeO ₂	8,00
Au/CaO	12,30

Au/ZnO	9,00
Au/ZrO ₂	8,50
Au/CuO	8,00

II.2. Préparation des catalyseurs bimétalliques à base d'or par Co-dépôt précipitation à l'urée (Co- DPU) :

Elle passe par les mêmes étapes de préparation que le DPU mais seulement il faut ajouter la quantité nécessaire de la solution de nitrate du métal correspondant (cobalt). Par exemple pour préparer 2g de catalyseur bimétallique à 1% en cobalt, il suffit de préparer une solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10^{-2}M et prélever 9,88 mL de cette solution. Le tableau 4 résume la quantité de chaque précurseur employé pour préparer 2 gramme de catalyseur.

Pour calculer la teneur de métal déposée sur le support on utilise la relation suivante ¹ :

$$\text{wt\% Au} = [m_{\text{Au}} / (m_{\text{Au}} + m_{\text{support}})] \times 100$$

Où m : la masse de métal en grammes.

Tableau 4 : Quantité de précurseur utilisé pour la préparation des catalyseurs bimétalliques :

Précurseur de métal	Teneur (%)	Volume (mL)
$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2%	8,00
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1%	9,88

III. Techniques de caractérisations :

Les méthodes de caractérisations utilisées dans cette étude sont :

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

III.1. Microscopie Electronique à Transmission (MET) :**III.1.1.Principe :**

La microscopie électronique est utilisée pour déterminer la taille, la forme et la composition des particules supportées². La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon ultra-mince. Elle est comme un microscope optique dont les lentilles optiques ont été remplacées par ceux électromagnétiques³.

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. Cet effet de contraste d'amplitude nous oblige à prendre des précautions lors de l'interprétation des images de microscopie électronique à transmission⁴.

III.1.2.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 1, l'observation faite à 80kw. L'analyse été réalisée à l'université LAVAL-Québec.



Figure1: Appareil de la microscopie électronique en transmission.

III.2. Diffraction des Rayons X (DRX) :

Cette méthode peut donner des informations structurales sur l'échantillon ; leur taille, l'orientation dans le plan et les différentes phases cristallines présentes. Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et du rayonnement incident par la loi de Bragg : $2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$.

L'identification des phases cristallines se fait par comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les données de la littérature⁵

La taille moyenne des particules peut être déterminée en utilisant l'équation de Scherrer⁶

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

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.

III.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 ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement $K\beta$ et de la fluorescence éventuelle (Figure 2).

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 modifiées (domaine de l'angle d'incidence des rayons X, pas et durée d'acquisition) 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 2: Diffractomètre D5005 (Bruker).

III.3. Spectroscopie Ultraviolet-Visible en réflexion diffuse (DRUV-Vis) :

La spectroscopie électronique concerne les sauts des électrons de valence des ions entre orbitales moléculaires. Les valeurs de l'énergie des niveaux électroniques d'une espèce chimique A quelconque sont quantifiées par l'équation de Schrödinger :

$$\mathbf{H|\Psi\rangle=E|\Psi\rangle} \quad (1)$$

Elles forment une suite ordonnée $E_0, E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$. L'espèce A doit absorber de l'énergie pour passer de l'état E_n à l'état E_{n+1} . L'émission a lieu sous forme d'énergie électromagnétique

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu \quad (2)$$

L'envoi d'un photon de fréquence ν pourra provoquer la variation de l'état d'énergie de l'espèce chimique. L'énergie totale de l'espèce comprend plusieurs termes :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{translation}} + E_{\text{rotation}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{électronique}} \quad (3)$$

De part les valeurs mises en jeu ($50\,000 - 3\,000\text{ cm}^{-1}$) les niveaux d'énergie électronique se situent dans la partie UV - visible du spectre électromagnétique. Pour cette raison, la spectroscopie électronique est appelée spectroscopie UV – visible. Elle correspond aux changements dans la répartition des électrons de valence (les électrons moins liés) et ces sauts entre diverses orbitales moléculaires. Elle ne concerne pas les électrons des couches internes trop fortement liés et pour lesquels des énergies très grandes sont nécessaires pour provoquer un changement dans leur répartition. Les unités de longueur d'onde λ sont les nanomètres (nm).

Les transitions électroniques peuvent être classées en plusieurs groupes, selon la nature des sauts électroniques.

- Les transitions $d - d$ se rencontrent dans le cas des ions des métaux de transition
- Les transferts de charge impliquent un transfert d'électrons d'une orbitale occupée à une orbitale non occupée.
- Les transitions $\pi - n^*$ et $n - \pi^*$ impliquent les sauts d'électrons π ou d'électrons neutre orbitales moléculaires des molécules organiques⁷.

Donc

Absorption = Atome fondamental + $h\nu$ absorbé $\longrightarrow$ Atome excité

III.3.1. Appareillage et modes opératoires :

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 variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchi i doit être comparée à l'intensité incidente i_0 pour toutes les fréquences (double faisceau).



Figure 3: Appareil de la spectroscopie ultraviolet-visible.

III.3.2. Réflexion diffuse :

La réflexion diffuse sert à la mesure des spectres de réflexion diffuse pour des échantillons sous forme de poudres ou de pâtes (car position horizontale du porte échantillon).

La réflexion est constituée de deux composantes : spéculaire et diffuse. La réflectance spéculaire (R_s) est la réflexion-miroir de la surface de l'échantillon. La réflectance diffuse (R_d) a lieu lorsque la surface réfléchit la lumière dans plusieurs directions, donnant à la surface un aspect mat⁸.

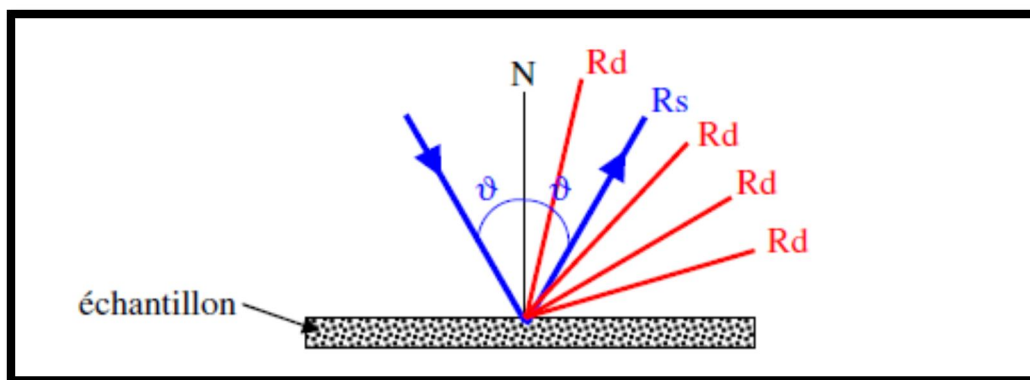


Figure 4: Les deux composantes de réflexion :spéculaire(R_s) et diffuse (R_d).

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 du chemin optique de la mante religieuse :

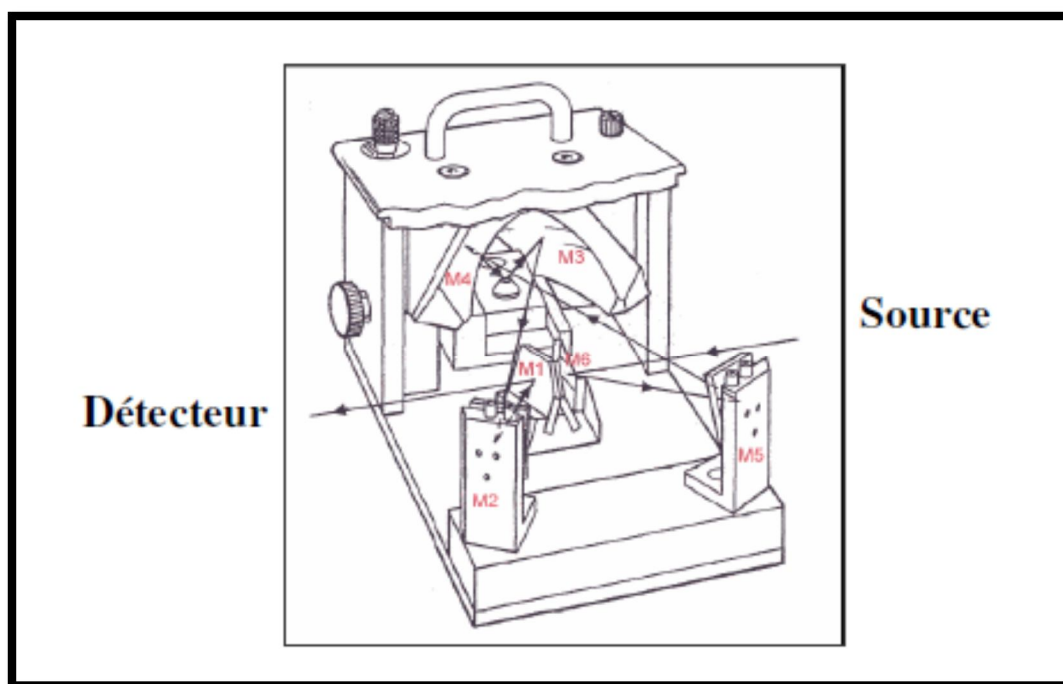


Figure 5: Schéma du système utilisant la réflexion diffuse.

Le faisceau est envoyé d'abord sur les deux miroirs plats M1 puis M2, puis sur un des miroirs elliptique (M3) (Figure 5) qui le focalise sur l'échantillon. La seconde ellipse collecte alors la réflexion diffuse de l'échantillon. Les deux ellipses étant décalées, la partie spéculaire est réfléchi derrière l'ellipse collectrice⁸.

Puis le faisceau est réfléchi sur les deux autres miroirs plats M5 puis M6 et envoyé sur le détecteur.

Comme référence nous avons utilisé BaSO_4 qui est un matériau hautement diffusant et un peu absorbant, réfléchit la lumière diffusée et permet d'augmenter la fraction de I arrivant au détecteur. Le pourcentage de réflexion de l'échantillon est comparé à celui du composé standard, blanc dans un grand domaine de longueur.

Les mesures ont été réalisées au LCSCO sur un spectrophotomètre « Lambda 800 UV/VIS Spectrometer » entre 200 et 800 nm avec un temps d'intégration de 0,96 s, une vitesse de balayage de 60 nm/min et une fente de 2 nm.

III.3.3. Déconvolution :

Le logiciel commercial, PEAKFIT, a été acquis pour adapter les bandes spectrales qui se trouvent dans le spectre expérimental

Il mène a détecté, séparé et a quantifié les pics présents sur chaque spectre. Ce logiciel donne les intensités, les aires, les centres et également la largeur de chaque pic. Cependant, il existe plusieurs méthodes pour la déconvolution des spectres, nous avons choisi l'logiciel avec la fonction Gaussian⁹

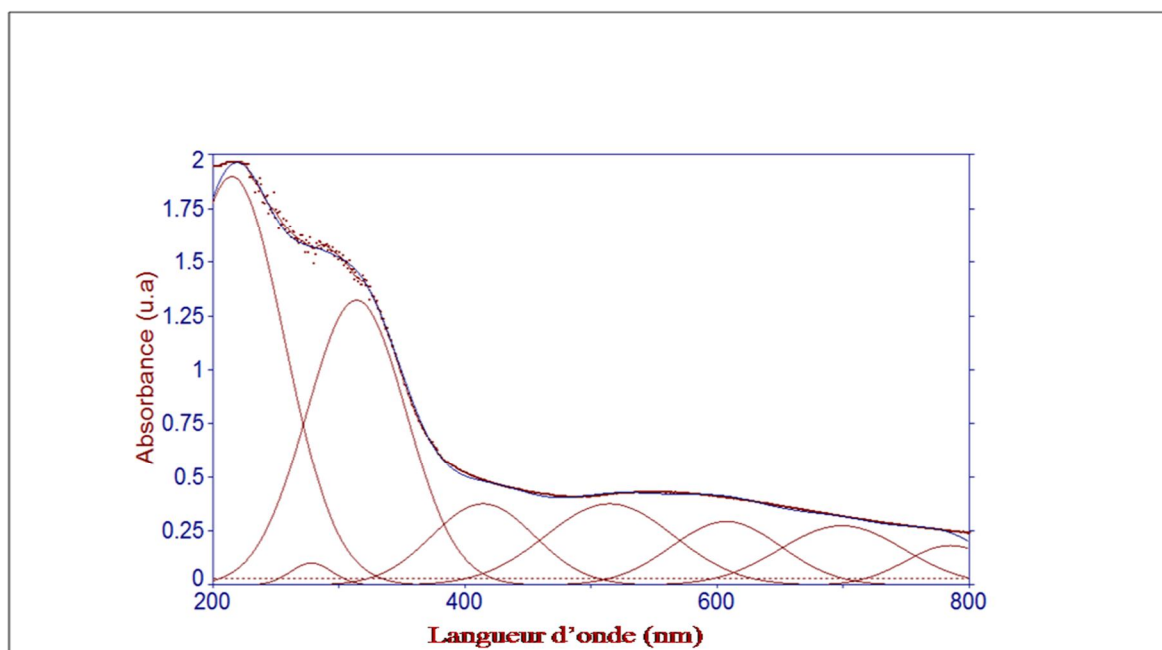


Figure 6: Déconvolution du spectre DRUV-vis de catalyseur 1%Au-1%Co/CeO₂.

III.4. Spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est le type de spectroscopie qui a eu le plus d'incidence sur la détermination de la structure des composés organiques.

Les noyaux sont chargés et une charge électrique en rotation engendre un champ magnétique, ces noyaux en rotation se comportent comme de petits aimants. Les noyaux les plus importants pour déterminer la structure moléculaire sont le ¹H et le ¹³C, un isotope stable et non radioactif du carbone^{10, 11}.

III.4.1. Conditions de mesures :

Les mesures ont été effectuées au niveau de laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique -Caen, France.

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés à 250 MHz, à l'aide d'un appareil Bruker DPX 250 et à 400 MHz sur une appareil Bruker AC 400. Les produits ont été analysés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) et TMS comme référence interne. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et les constantes de couplage J en Hz, les signaux sont distingués par les abréviations suivantes : s, singulet ; d, doublet ; t, triplet ; q, quadruplet ; m, massif ou multiplet.

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés à 62,9 MHz avec découplage ^1H en large bande à l'aide d'un appareil Bruker DPX 250 et à 100,6 MHz avec découplage ^1H en large bande. Les produits ont été analysés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) et TMS comme référence interne. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm.

III.5. Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (GC/MS) :

La chromatographie est une méthode séparative qui sert à isoler les composés présents dans un mélange. Sans cette étape de séparation, l'analyse d'un mélange complexe serait impossible.

La spectrométrie de masse (SM) repose sur la détermination des masses des espèces atomiques ou moléculaires individuelles. Elle permet de recueillir des informations sur la nature, la composition et la structure des espèces présentes dans l'échantillon analysé.

Le spectre de masse est obtenu en bombardant la substance avec des électrons dont l'énergie est de l'ordre de 70 eV. Dans ces conditions, chaque molécule se brise et de nombreux fragments ioniques sont formés. La représentation graphique des abondances relatives de ces fragments ioniques en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) constitue le spectre de masse du composé introduit dans la chambre d'ionisation¹².

III.5.1. Conditions de mesures :

Les analyses GC/MS ont été effectuées au niveau de laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique –Caen (France), sur un appareil QTOF Micro (waters), ionisation par électrospray positif (ESI), lockspray PEG, introduction (5 mL / min), température de la source 80 °C, température de désolvatation 120 °C et sur un appareil VARIAN GC/MS/MS équipé des modules CP 3800 (GC) et Saturn 2000 (MS/MS). Les intensités relatives des principaux pics (m/z), obtenus en impact électronique à 70 eV, sont données en pourcentage.

III.6. Chromatographie sur colonne et couche mince :

La chromatographie sur couche mince a pour but d'identifier les différents composants d'un mélange; elle est basée sur les différences d'affinité des substances à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe (plaque de silice), l'autre mobile l'éluant. Les taches correspondantes à chaque produit sont révélées sous une lampe UV.

Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique de la substance, que l'on appelle rapport frontal ou rétention frontale (Rf) :

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

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

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

Produits	Rf (AcOEt/Hexane, 1 :1)
N, N-Diethyl-3-phenylprop-2-yn-1-amine	0,5
4-(3-phenylprop-2-ynyl) morpholine	0,27
1-(3-phenylprop-2-ynyl)pyrrolidine	0,19
1-(3-phenylprop-2-ynyl)piperidine	0,4

III.6.1. Conditions de mesures :

La chromatographie sur couche mince a été effectuée sur les plaques de silice Merck 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).

IV. Synthèses des propargylamines :

La synthèse de propargylamine a été effectuée à partir d'une réaction de couplage d'un alcyne terminale, CH_2Cl_2 et une amine dans un ballon pour un chauffage classique et un flacon en verre fermé dans le cas d'activation sous micro-ondes.

IV.1. Réactions sous activation thermique:

Dans un ballon mono-col muni d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté, on introduit en « one-pot » 2 mmol d'un alcyne terminal, 2,2 mmol d'une amine, 23,5 mmol de dichlorométhane, 2 mmol d'une base et une masse de catalyseur préparé dans 3 mL de solvant sous reflux (schéma 2). Au bout d'un certain temps de réaction (16h à 48h) 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 sous pression réduite dans un évaporateur rotatif muni d'une pompe à vide. Le résidu obtenu est purifié ensuite séparé par chromatographie sur colonne.

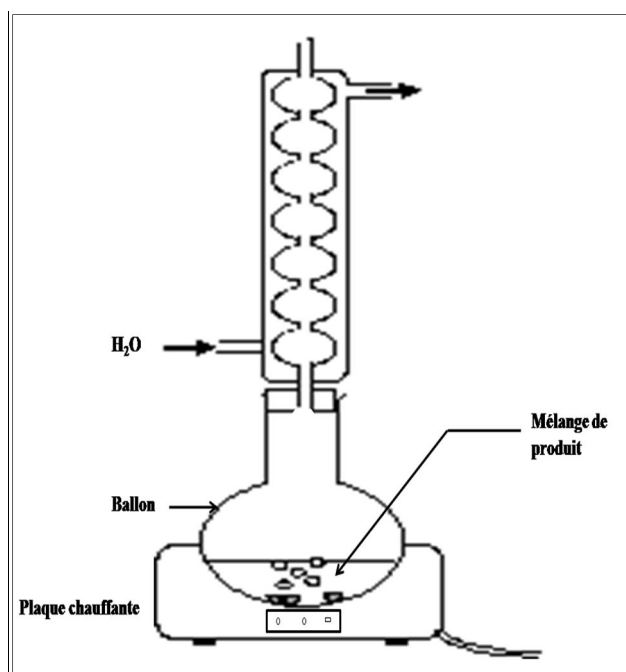


Schéma 2: Montage de la réaction de couplage AHA.

IV.2. Réactions sous activation Micro-ondes :

Dans un flacon en verre fermé, on mélange le phénylacétylène, l'amine, le dichlorométhane et une masse de catalyseur. Le tout est irradié sous micro-ondes domestique à une puissance de 180 watt pendant un temps approprié.

La quantité de CH_2Cl_2 et de l'amine a été ajoutée en proportion continue. C'est-à-dire on mélange au début 2 mmol du phénylacétylène, 2,2 mmol de diéthylamine avec 1,5 mL de CH_2Cl_2 , le tout est irradié sous micro-ondes pendant 3 x 2 minutes; ensuite on ajoute au mélange les mêmes quantités d'amine et CH_2Cl_2 et on irradié pendant 3x2 min; puis on verse les mêmes quantités précédentes pour la deuxième fois et on termine par une irradiation pendant 5x2 min à la même puissance.

Le résidu obtenu est directement filtré sur un papier filtre (pour enlever le catalyseur), ensuite purifié et séparé par chromatographie sur colonne.

Références bibliographiques:

1. A. Hugon, L. Delannoy and C. Louis, *Gold Bull.*, 2009, 42, 310-320.
2. G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Bordiga and A. Zecchina, *Catal Today*, 1997, 34, 307-327.
3. R. Sarip, *Thèse de Doctorat, University College London*, 2013.
4. J. Moreau, *Thèse de Doctorat, Université de Claude Bernard -Lyon 1*, 2012.
5. L. Deghedi, *Thèse de Doctorat, Université de Claude Bernard- Lyon 1*, 2006.
6. S. Forteath, *Mémoire Master, Université Rhodes*, 2011.
7. S. Ivanova, *Thèse de Doctorat, Université de Louis Pasteur*, 2004, 1-201.
8. N. Ameer, *Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen* 2014.
9. C. S. Yang, M. S. Shih and F. Y. Chang, *New J. Chem.*, 2006, 30, 729-735.
10. Spectroscopie, *Les Éditions de la Chenelière inc*, 2008.
11. E. Maes, *Livre, Université des Sciences et Technologies de Lille*, 2009.
12. V. Jacob, *document de IUT de Chimie de Grenoble*, 2010.

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Introduction :

Dans l'objectif de corréler l'activité catalytique des matériaux aux différents sites présents, nous avons procédé à leurs caractérisations par spectroscopie UV visible en réflexion diffuse (DRUV-vis), par microscopie électronique à transmission (MET) et par diffraction des rayons X (DRX).

Ce chapitre se présente en deux grandes parties :

- ✓ Caractérisation des catalyseurs monométalliques.
- ✓ Caractérisation des catalyseurs bimétalliques.

I. Caractérisation des catalyseurs monométalliques :

Dans cette partie, nous présenterons les résultats de la caractérisation des catalyseurs monométalliques à base d'or déposé sur différents oxydes commerciaux. Une attention particulière est portée pour les catalyseurs Au/CeO₂ et Au/TiO₂.

D'un autre côté nous présenterons aussi les caractérisations des catalyseurs Co/CeO₂ et Co/TiO₂ pour pouvoir les comparer avec les catalyseurs bimétalliques.

I.1. Caractérisation des catalyseurs monométalliques à base d'or :***I.1.1. Caractérisation par DRUV-Vis:***

La caractérisation des solides préparés par DRUV-Vis nous permet de confirmer la présence de nanoparticules d'or et d'identifier les états d'oxydation des espèces présentes sur chaque matériau.

I.1.1.1. Influence de la nature du support :

Dans cette étude, nous avons préparé une série de catalyseurs à 1% en Au déposé sur différents supports, que nous avons caractérisé par DRUV-vis.

Les spectres DRUV-vis des catalyseurs Au/Support (b) sont toujours comparés aux spectres du support seul (a).

La figure 1 représente les spectres DRUV-vis déconvolués de CeO_2 et 1%Au/ CeO_2 . Nous constatons sur le spectre de CeO_2 pure trois bandes centrées à 216 nm, 268 nm et 310 nm, caractéristiques des transitions $4f-5d$ des espèces Ce^{3+1} , et le transfert de charge $\text{Ce}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$, $\text{Ce}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ dans CeO_2 , respectivement^{2,3}.

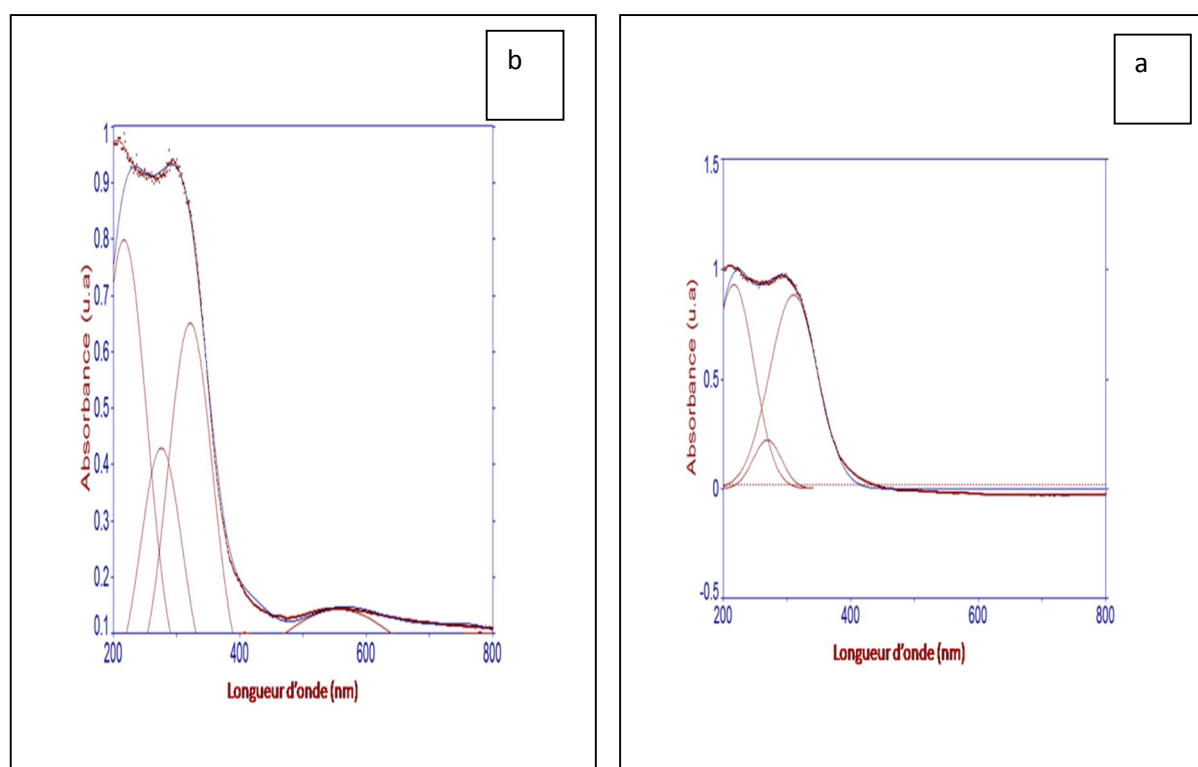


Figure 1: Spectres DR UV-Vis Déconvolués de CeO_2 (a), (b) 1% Au/ CeO_2 .

Par ailleurs, nous remarquons que le dépôt de l'or induit un léger déplacement des bandes caractéristiques de la cérine vers les valeurs supérieures (tableau 1).

Tableau 1: Maximums des bandes obtenus après déconvolution des spectres DRUV-vis de CeO_2 et de 1% Au/CeO_2 .

Catalyseur	Pic	Surface	Centre
CeO_2	1	74	216
	2	12	<u>268</u>
	3	83	<u>310</u>
1% Au/CeO_2	1	72	216
	2	34	<u>275</u>
	3	57	<u>321</u>
	4	36	556

Cela indique la présence d'une interaction entre le métal et l'oxyde CeO_2 qui rapprocherait les niveaux de transition de Ce^{3+} et faciliterait le transfert de charge entre $\text{Ce}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$. Ainsi, nous pouvons dire que l'interaction Au-CeO_2 se traduit par un enrichissement électronique du support et par conséquent par l'appauvrissement électronique de l'or ce qui permettrait de stabiliser les petites particules de $\text{Au}^{\delta+}$ ($0 < \delta \leq +3$). D'un autre le spectre de Au/CeO_2 est caractérisé par l'apparition d'une nouvelle bande centrée à 556 nm, elle est liée à la résonance plasmon des nanoparticules (NPs) d'or métalliques Au^0 .

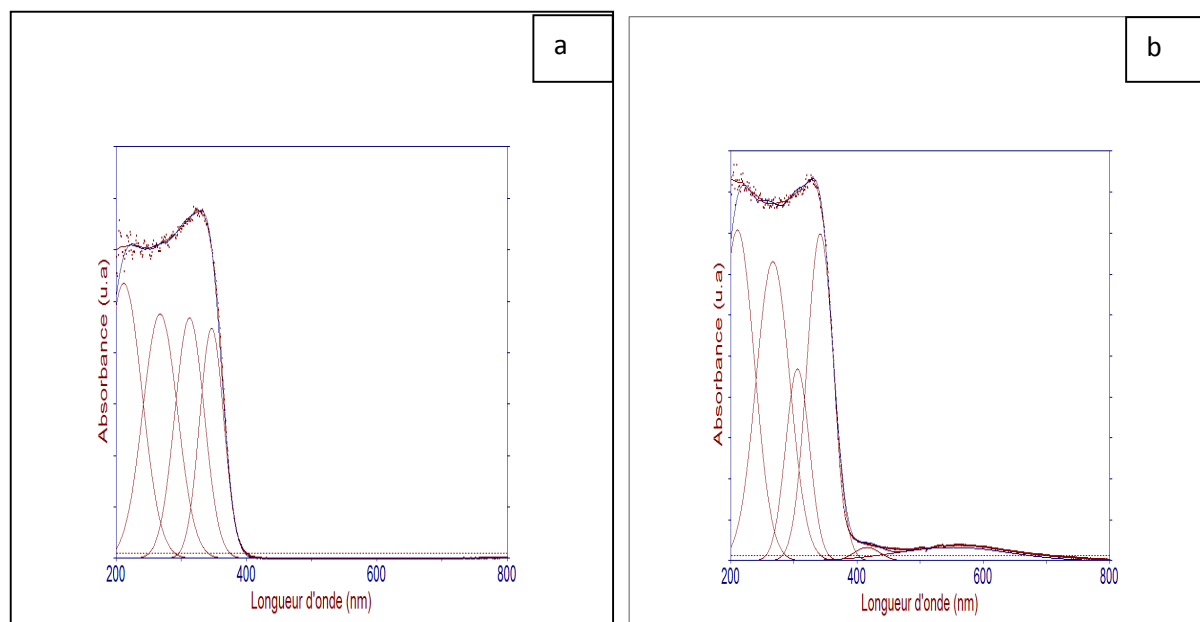


Figure 2: Spectres DRUV-Vis Déconvolués de TiO_2 (a), (b) 1% Au/ TiO_2 .

La figure 2 représente les spectres DRUV-vis déconvolués de TiO_2 et 1% Au/TiO_2 . Le spectre de TiO_2 (figure 2 (a)) présente quatre bandes centrées à 212 nm, 269 nm, 312 nm et 350 nm.

La première bande est liée aux cations Ti^{4+} dans un environnement tétraédrique, et est due au transfert électronique entre Ti^{4+} et des ligands oxygénés comme -O-H, -O-Ti ou H_2O ⁴. La bande située à 269 nm est attribuée aux cations Ti^{4+} dans un environnement octaédrique^{5,6}. La phase rutile montre une bande avec un maximum à 312 nm^{7,8}. La bande à 350 nm est attribuée à la phase anatase de TiO_2 ⁹.

Après ajout de l'or (figure 2 (b)) nous constatons l'apparition d'une petite bande à 415 nm caractéristique de la présence de clusters de $Au^{\delta+}$ ^{10,11} et une autre plus intense à 552 nm caractéristique des NPs Au^0 ¹².

En effet, l'examen des maximums des bandes (tableau 2) caractéristiques de TiO_2 après dépôt d'or indique un shift systématique vers des valeurs plus petites. Cela montre un appauvrissement électronique de TiO_2 facilitant ainsi la réduction de $Au^{\delta+}$ ($0 < \delta < +3$) en Au^0 . Ainsi, nous pouvons dire que les espèces stables sur TiO_2 sont $Au^{\delta+}$ et Au^0 .

Tableau 2: Maximums des bandes obtenus après déconvolution des spectres DRUV-vis de TiO_2 et de 1% Au/TiO_2 .

Catalyseur	Pic	Surface	Centre
TiO_2	1	72	212
	2	17	269
	3	54	312
	4	24	350
1% Au/TiO_2	1	54	210
	2	49	266
	5	22	305
	3	42	341
	6	2	415
	4	7	552

La figure 3 montre les spectres DRUV-vis de Al_2O_3 et 1% Au/Al_2O_3 . Nous constatons, pour Al_2O_3 , la présence d'une bande située à 262 nm caractéristique de l'espèce Al^{3+} . Après dépôt de l'or cette bande est complètement cachée par une bande plus large qui indique la présence de l'or à un état d'oxydation positif. Par ailleurs, nous constatons l'apparition d'une nouvelle bande à 550 nm qui est due à la résonance plasmon des nanoparticules d'or Au^0 ¹³.

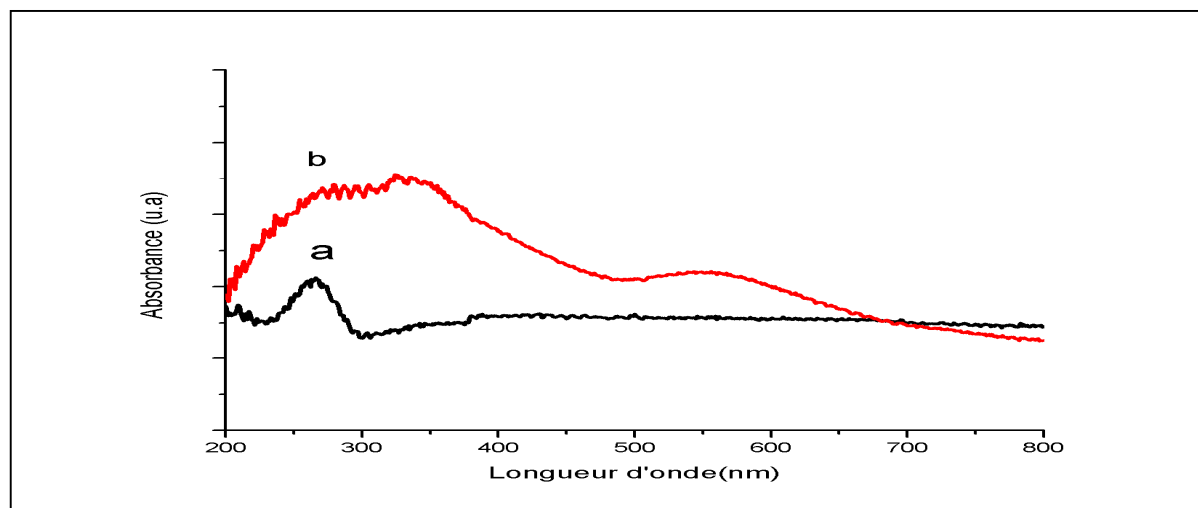


Figure 3: Spectres DRUV-Vis de Al₂O₃ (a) et 1% Au/ Al₂O₃ (b).

La comparaison des spectres de l'oxyde CaO et de Au/CaO (figure 4), montre aussi une grande augmentation de l'intensité d'absorption dans la partie UV du spectre après ajout du de l'or. Ceci est caractéristique de la présence d'or à des états d'oxydation positifs. De même nous constatons l'apparition d'une nouvelle bande à 530 nm après dépôt de l'or. Elle est aussi liée à la résonance plasmon des nanoparticules d'or et indique la présence de Au⁰.

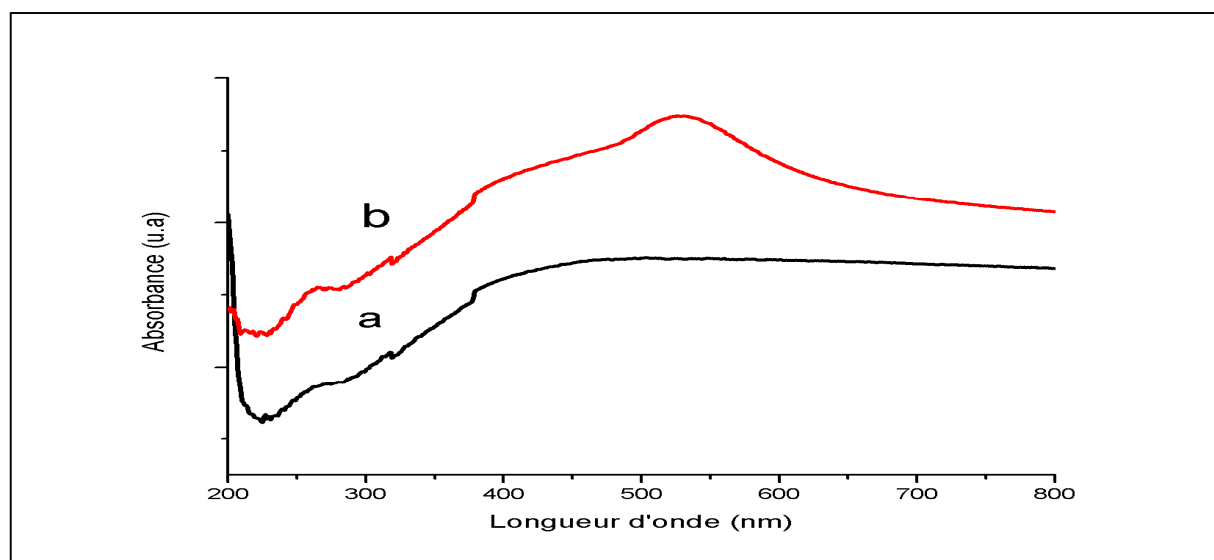


Figure 4: Spectres DRUV-Vis de CaO (a) et 1%Au/ CaO (b).

Les spectres des matériaux Au/SiO₂ (Figure 5), Au/ZrO₂ (Figure 6) et Au/MgO (Figure 7) comparés aux spectres de leur support respectifs présentent des évolutions comparables à celle du Au/CaO. En effet, nous constatons toujours une augmentation de l'intensité

d'absorption dans la partie UV du spectre et l'apparition d'une nouvelle bande entre 500 nm et 650 nm liée à la présence NPs de Au^0 .

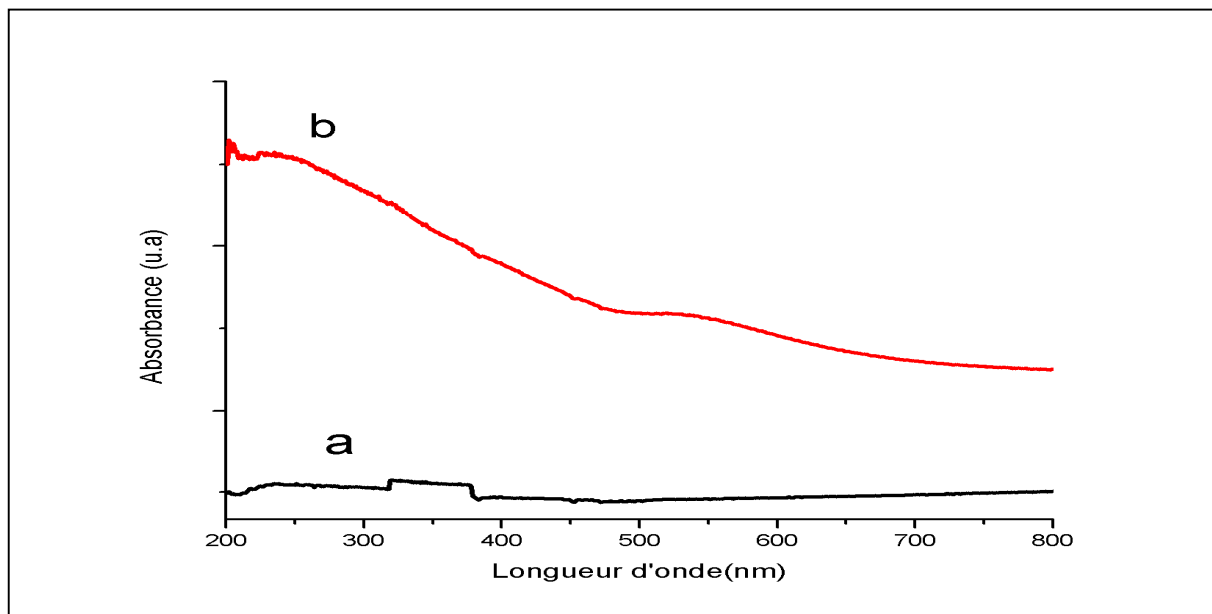


Figure 5: Spectres DRUV-Vis de SiO_2 (a) et 1% Au/SiO_2 (b).

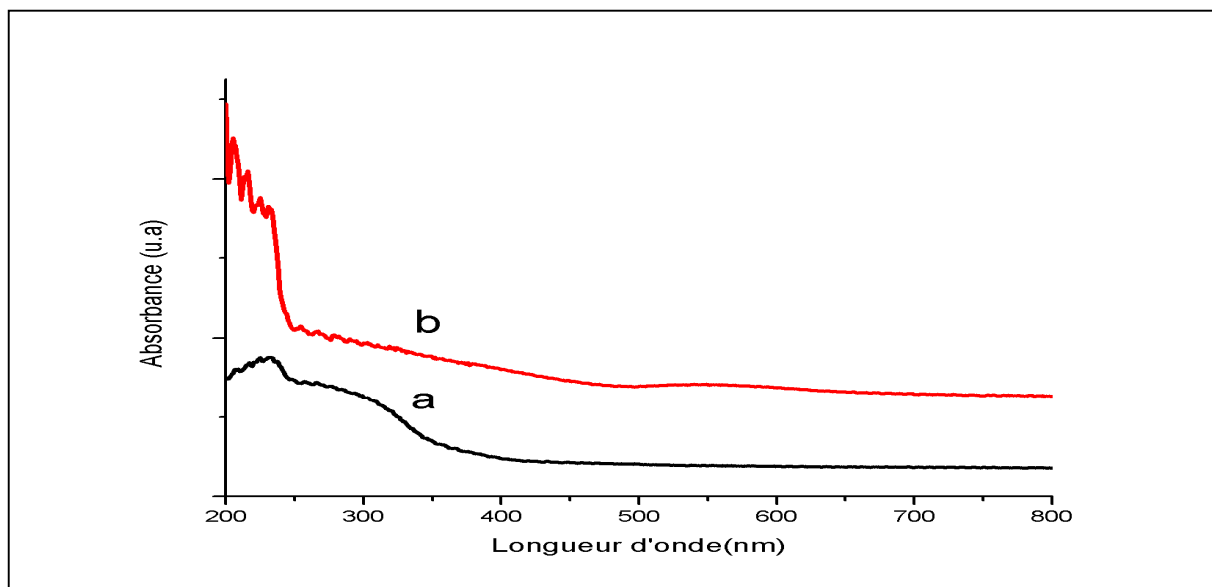


Figure 6: Spectres DRUV-Vis de ZrO_2 (a) et 1%Au/ ZrO_2 (b).

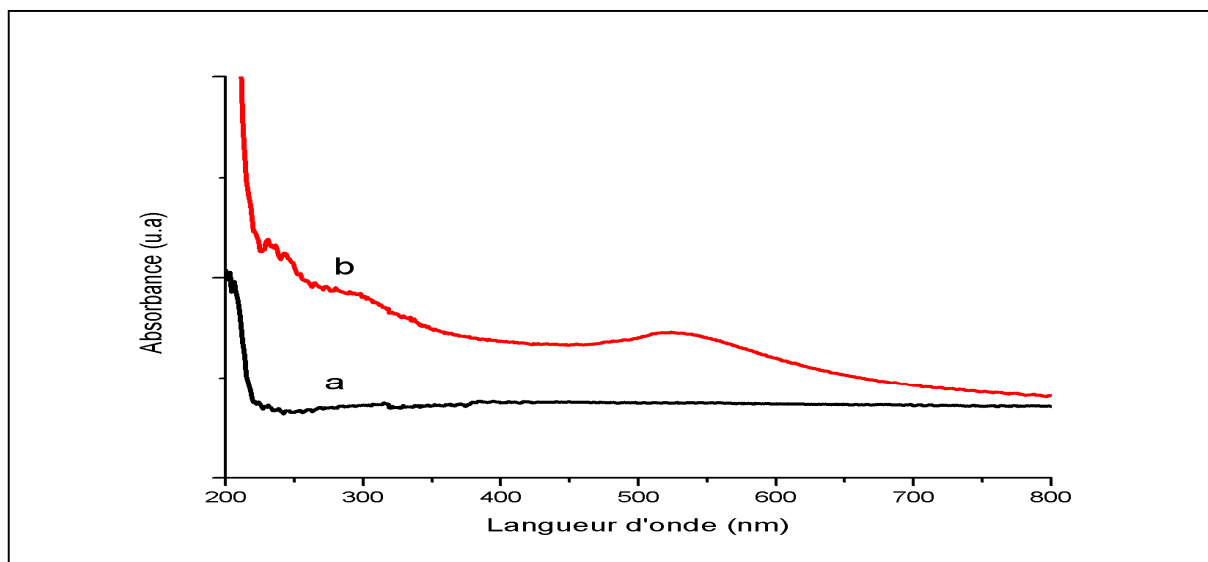


Figure 7: Spectres DRUV-Vis de MgO (a) et 1%Au/MgO (b).

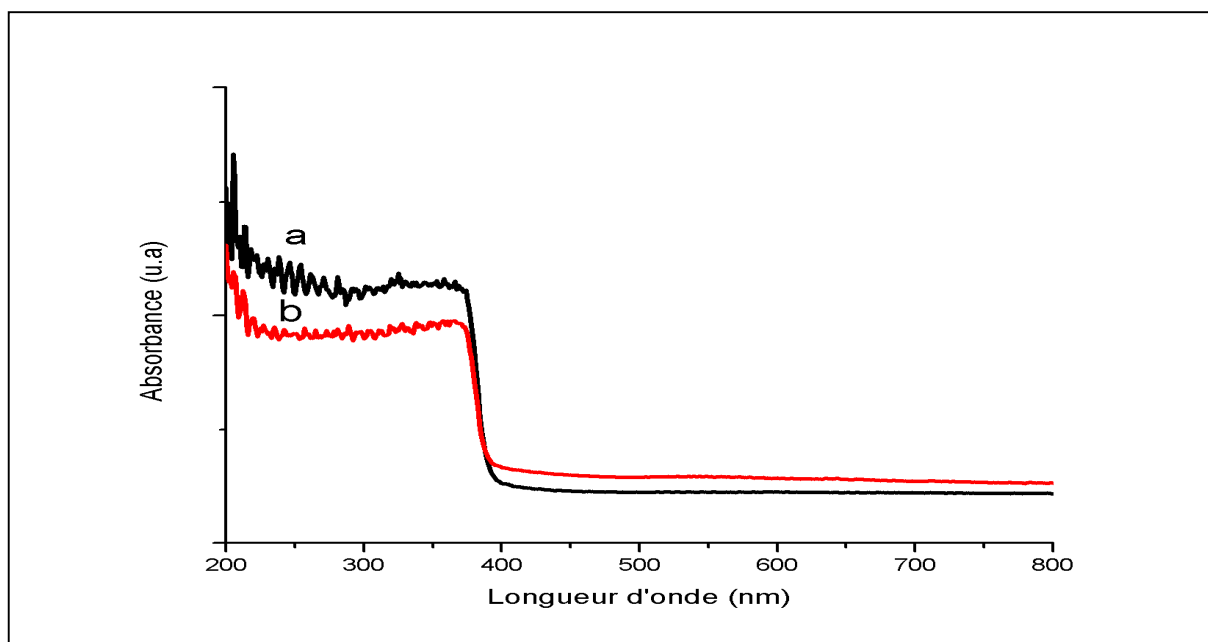


Figure 8: Spectres DRUV-Vis de ZnO (a) et 1%Au/ZnO (b).

La figure 8 représente les spectres DRUV-vis du ZnO avant et après dépôt d'or. Nous constatons que l'intensité de l'absorption ZnO après dépôt d'or, dans la partie UV est diminuée sans modification particulière des transitions. Cependant, nous constatons dans la partie visible du spectre la présence d'une large bande avec une faible intensité qui se situe entre 500-600 nm. Elle correspond aux NPs métalliques Au⁰¹⁴. La faible intensité est probablement liée à un faible taux de réduction des NPs d'or.

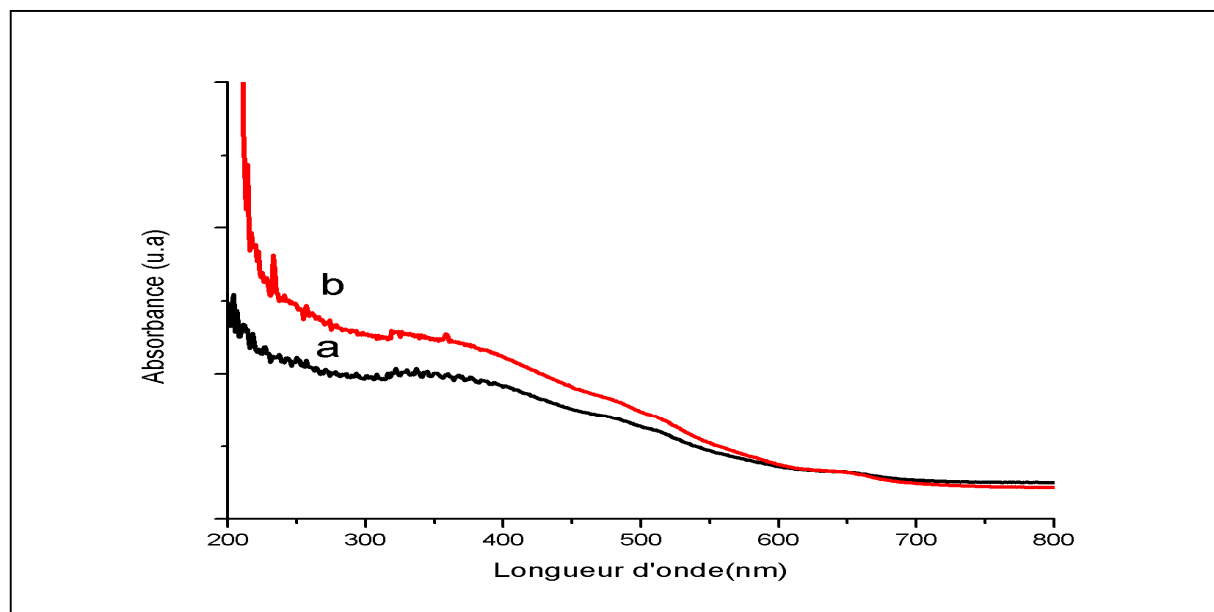


Figure 9: Spectres DRUV-Vis de Fe₂O₃ (a) et 1%Au/ Fe₂O₃ (b).

La figure 9 représentant les spectres de Fe₂O₃ avant et après dépôt d'or montre la présence de bandes à 220 nm et 285 nm caractéristiques des transferts de charges $\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{O}$ pour l'ions Fe dans une coordination tétraédrique et octaédrique, respectivement¹⁵. la bande situé entre 300 nm et 500 nm indique la présence d'une structure bidimensionnel de la surface de FeOx, alors que celle qui se situe entre 500 nm et 700 nm est caractéristique de cristallites tridimensionnels de l'oxyde Fe₂O₃¹⁶.

L'ajout de l'or se manifeste essentiellement par une augmentation de l'intensité d'absorption indiquant encore une fois une interaction entre le métal et le support.

Les mêmes constats peuvent être formulés pour CuO (figure 10).

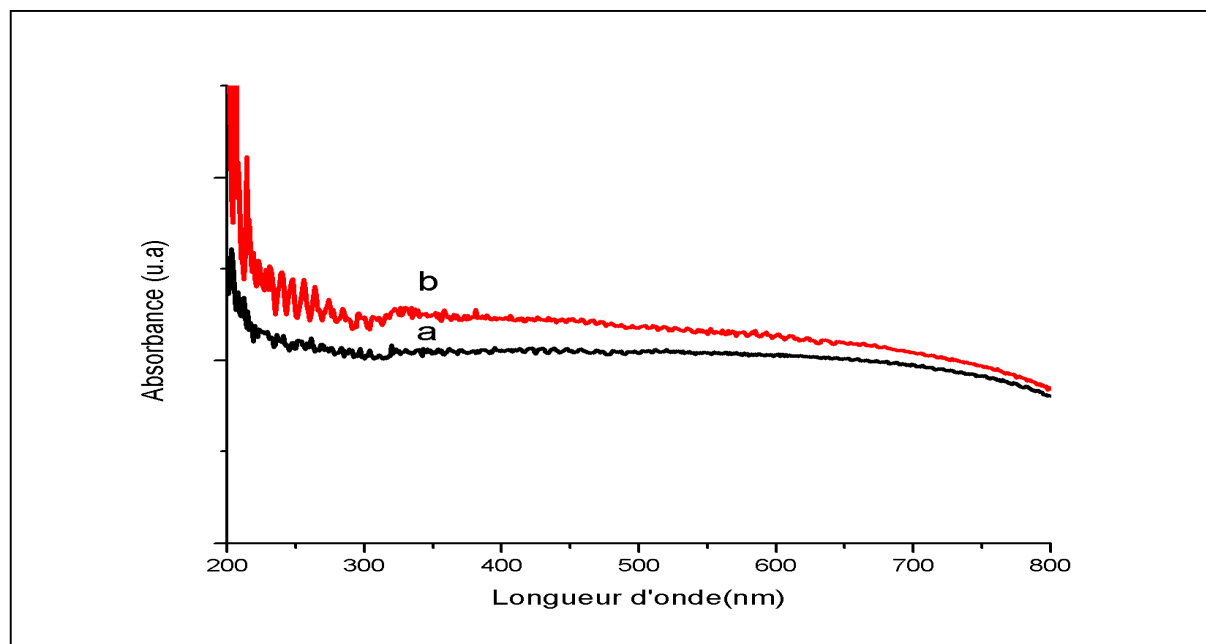


Figure 10: Spectres DRUV-Vis de CuO (a) et 1%Au/ CuO (b).

1.1.1.2. Influence de la teneur d'or :

Cette étude à été réalisée avec les catalyseurs Au/CeO₂ et Au/TiO₂. En effet, nous avons constaté que ces deux oxydes conféraient aux catalyseurs des qualités catalytiques intéressantes, ce qui nous a incités à orienter les travaux dans cette thèse vers ces deux familles de catalyseurs.

i. Influence de la teneur d'or sur les catalyseurs x%Au/CeO₂ :

La figure 11 présente le spectre DRUV-Vis de CeO₂ comparé aux spectres de x%Au/CeO₂ avec différentes teneurs en or. Les parties UV des spectres des x%Au/CeO₂ restent comparables à celle de la cérine seule. Par contre, dans la partie visible nous constatons une augmentation de l'intensité de la bande plasmon caractéristique des NPs de Au⁰.

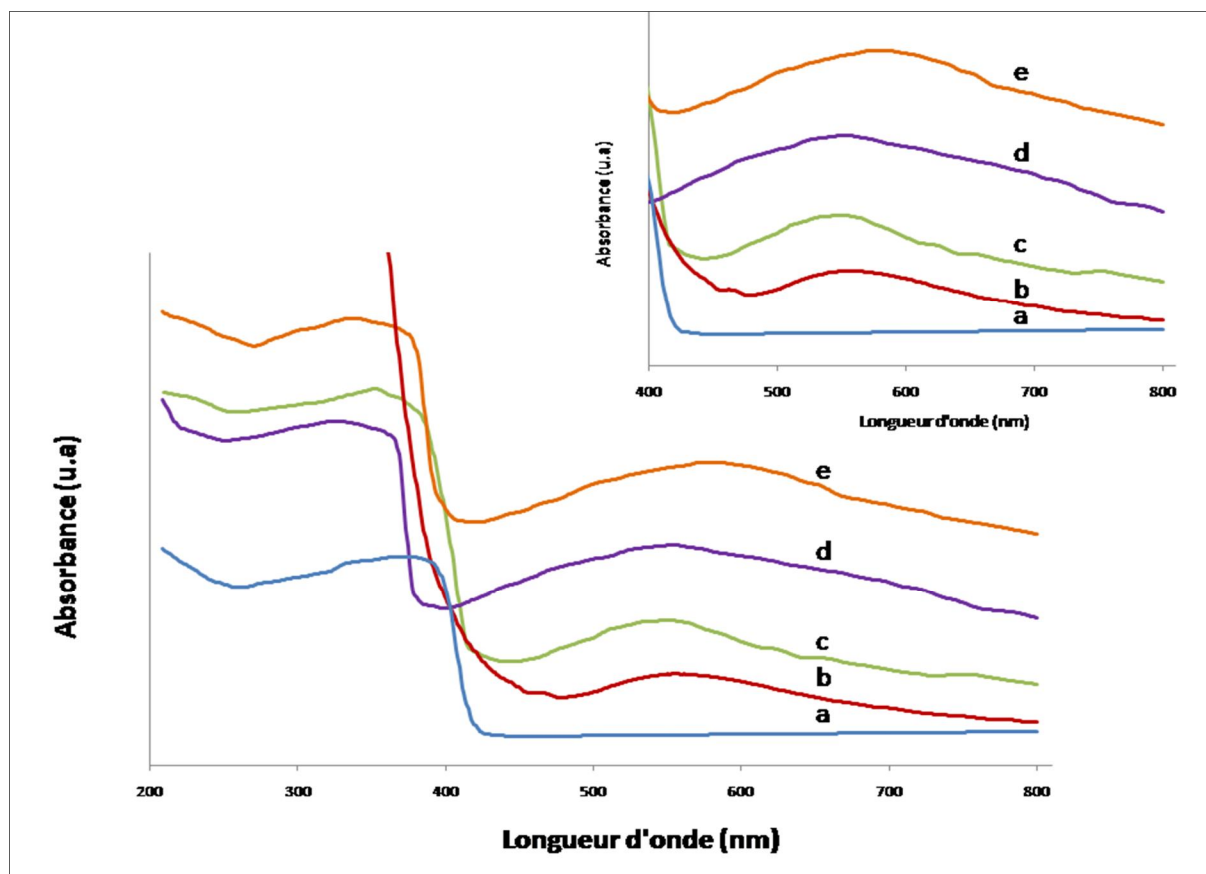


Figure 11: Spectres DRUV-Vis de CeO_2 (a), 1%Au/ CeO_2 (b), 2%Au/ CeO_2 (c), 4% CeO_2 (d), 6%Au/ CeO_2 (e).

ii. Influence de la teneur d'or sur les catalyseurs $x\%\text{Au}/\text{TiO}_2$:

Pour l'oxyde de titane différentes teneurs d'or ont été utilisées. Les spectres DRUV-Vis sont représentés dans la figure 12. Dans tous les spectres nous constatons la présence des bandes caractéristiques de TiO_2 . De plus nous n'avons constaté aucune différence particulière entre les différents spectres dans leur partie UV. Par contre, dans la partie visible nous avons constaté une augmentation et un élargissement de la bande de résonance plasmon des NPs Au^0 .

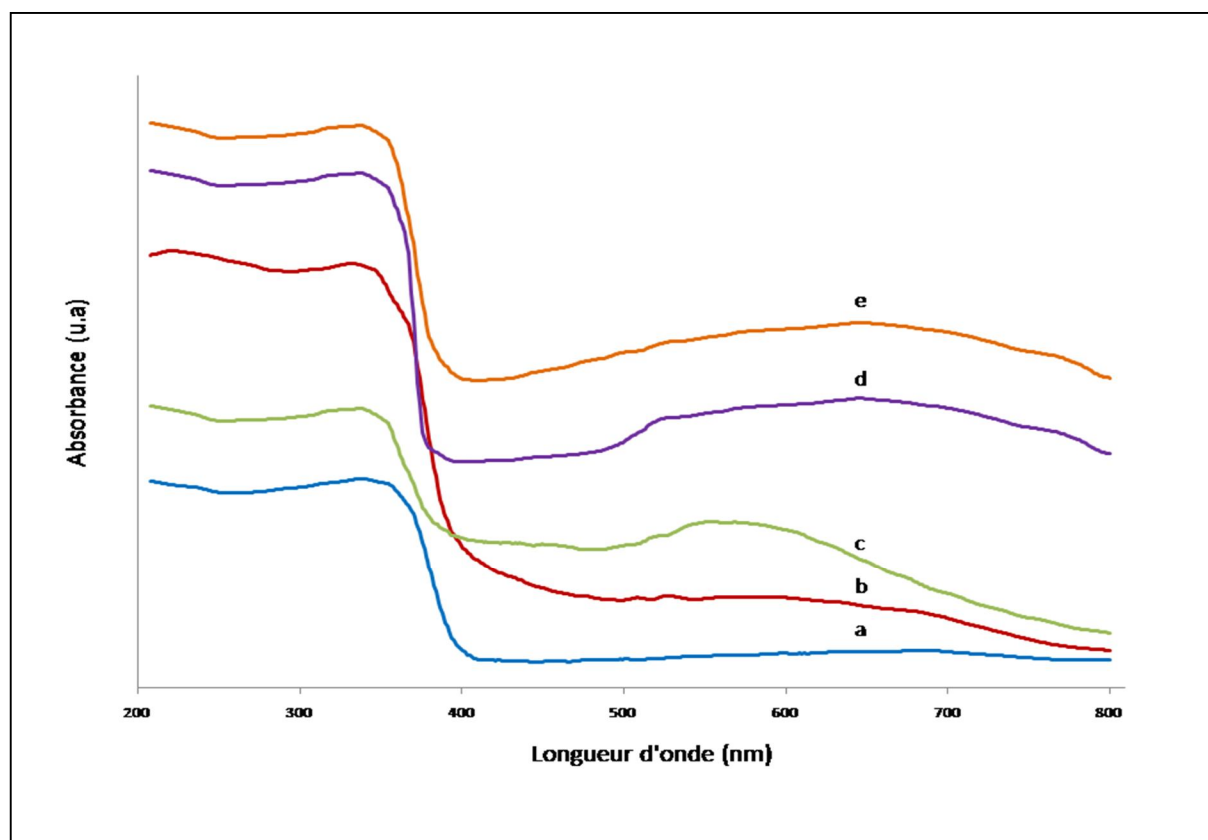


Figure 12: Spectres DRUV-Vis de TiO_2 (a), 1% Au/TiO_2 (b), 2% Au/TiO_2 (c), 4% Au/TiO_2 (d), 6% Au/TiO_2 (e).

1.1.2. Caractérisation par DRX :

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

Dans cette partie, nous avons caractérisé les catalyseurs 2% Au/CeO_2 et 2% Au/TiO_2 comme représentant les familles des catalyseurs pour qui nous avons évalué l'activité catalytique.

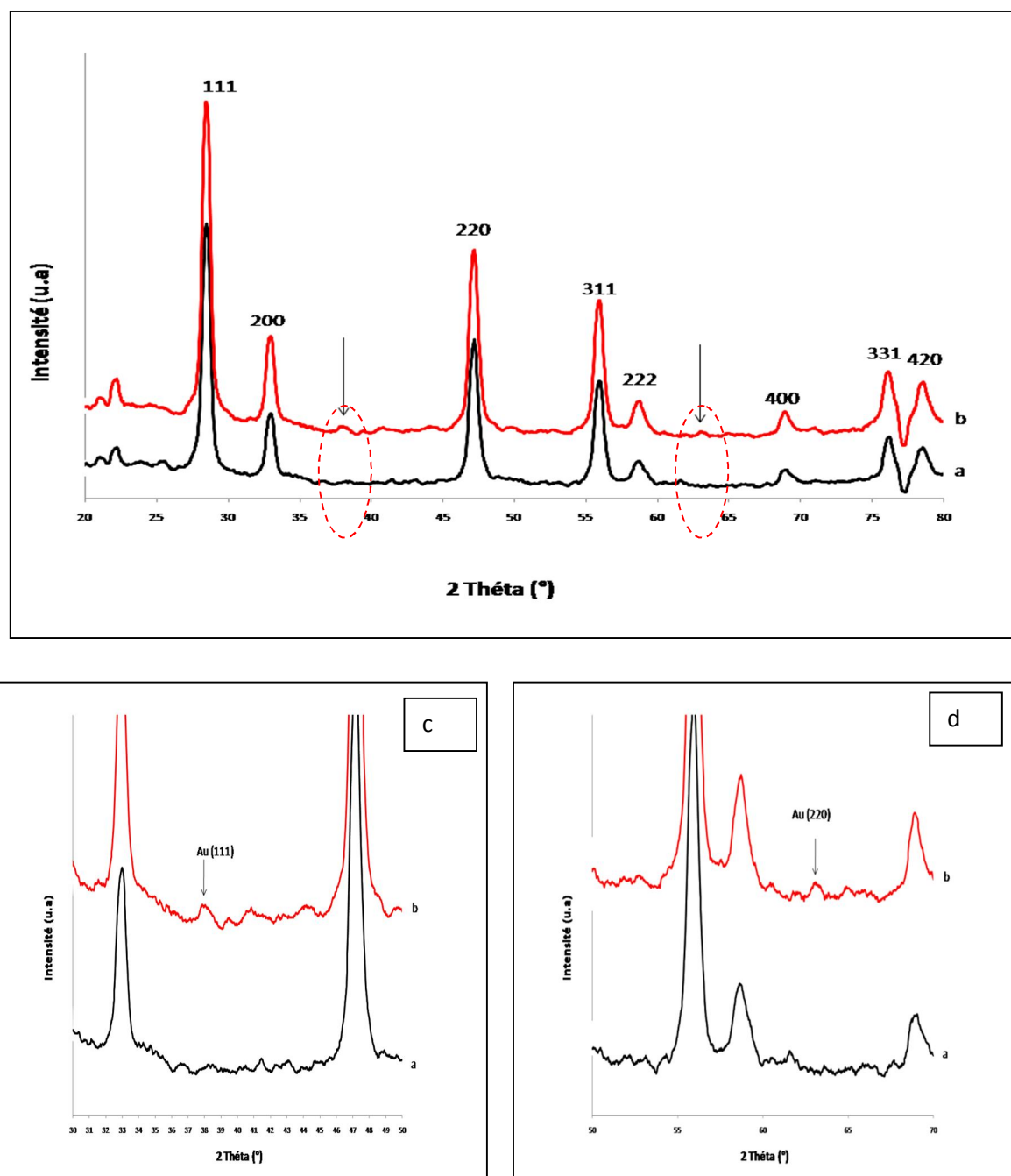


Figure 13: Spectres DRX de CeO_2 (a) et 2% Au/CeO_2 (b), avec zoom sur les pics Au (111) (c) et Au (220) (d).

La figure 13 montre les spectres DRX du support CeO_2 et le catalyseur 2% Au/CeO_2 . Ces spectres présentent les raies caractéristiques de la cérine avec des valeurs de 2θ égale à $28,5^\circ$; $33,1^\circ$; $47,4^\circ$; $56,2^\circ$; $59,0^\circ$ et $69,4^\circ$ représentant les plans 111, 200, 220, 311, 222, 400 respectivement ; ce qui confirme que la cérine a une structure cubique^{17, 18}. Après dépôt d'or nous constatons la présence des raies caractéristiques de la cérine aux mêmes positions. Cela montre que l'or s'est déposé en surface du support sans induire une modification de la structure cristalline de ce dernier. De même, nous avons remarqué l'apparition de deux

nouveaux pics à $2\theta = 38,2^\circ$ et $64,5^\circ$ (Figure 13 c, d). Ces pics sont caractéristiques des nanoparticules d'or et correspondent aux plans Au (111) et Au (220) respectivement¹⁹.

Les intensités des raies caractéristiques de l'or sont faibles. Cela est probablement dû, d'une part, à la faible quantité d'or introduite, et d'autre part aux tailles réduites des particules.

Pour le catalyseur 2%Au/TiO₂ (Figure 14), nous remarquons la présence des raies liées au support TiO₂, à $2\theta = 25,31^\circ$; $37,40^\circ$; $37,76^\circ$; $37,9^\circ$; $48,03^\circ$; $53,93^\circ$; $55,11^\circ$; $62,59^\circ$; $62,62^\circ$; $68,88^\circ$; $70,25^\circ$; $75,10^\circ$ et $76,22^\circ$, correspondants aux plans 101, 103, 004, 112, 200, 105, 211, 213, 204, 116, 220, 215 et 301 respectivement²⁰. Néanmoins, nous n'avons constaté la présence d'aucun pic caractéristique de l'or. Cela est souvent attribué^{17, 21} aux faibles tailles des particules confirmant ainsi la présence de nanoparticules avec des tailles moyennes qui seraient inférieures à 5 nm.

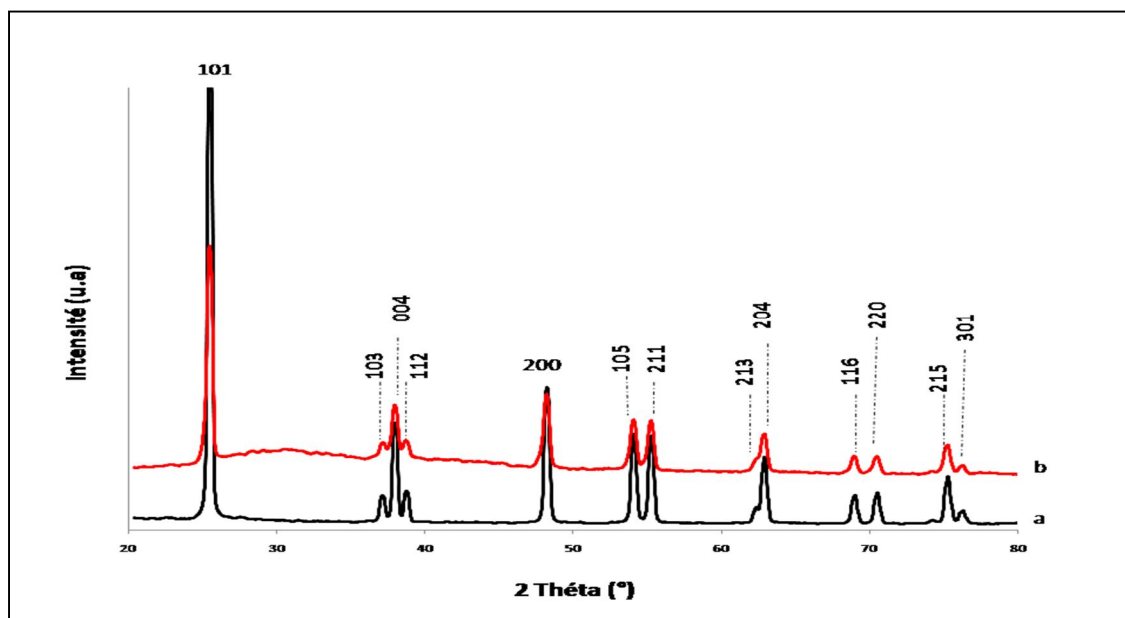


Figure 14: Spectres DRX de TiO₂ (a) et 2%Au/TiO₂ (b).

I.1.3. Caractérisation par MET :

Les caractérisations par DRUV-vis et par DRX laissent penser que l'or déposé sur CeO₂ et TiO₂ serait sous forme de nanoparticules. Afin de confirmer ce constat nous avons procédé à la caractérisation de ces catalyseurs par microscopie électronique à transmission des catalyseurs Au/CeO₂ et Au/TiO₂ avec différentes teneurs.

La figure 15 montre l'image de microscopie électronique à transmission 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.

L'augmentation de la teneur en or induit un élargissement de la plage de distribution des tailles des particules. Ainsi, pour les catalyseurs 4%Au/CeO₂ (Figure 17) et 6%Au/CeO₂ (Figure 18), la distribution des tailles des particules s'étale entre 2 nm et 11 nm.

Le calcul des tailles moyennes des particules d'or (Tableau 3) montre que ces dernières se situent entre 5 nm et 10 nm et qu'elles augmentent avec l'augmentation de la teneur en métal. Ainsi, ces résultats confirment bien que l'or se trouve sous forme de nanoparticules ayant des tailles entre 2 nm et 11 nm et dans certains cas (cas des faibles teneurs en or), même inférieures à 5 nm.

Tableau 3: Tailles moyennes des nanoparticules d'or déposés sur CeO₂ pour différentes teneurs.

catalyseur	Taille (nm)
1% Au/CeO ₂	5
2% Au/CeO ₂	5
4% Au/CeO ₂	9
6% Au/CeO ₂	10

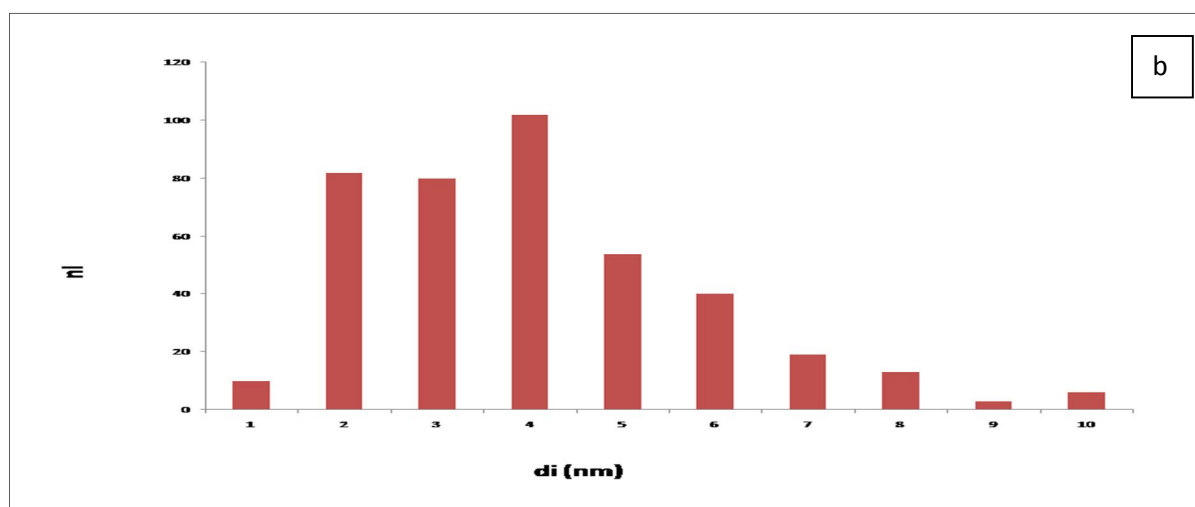
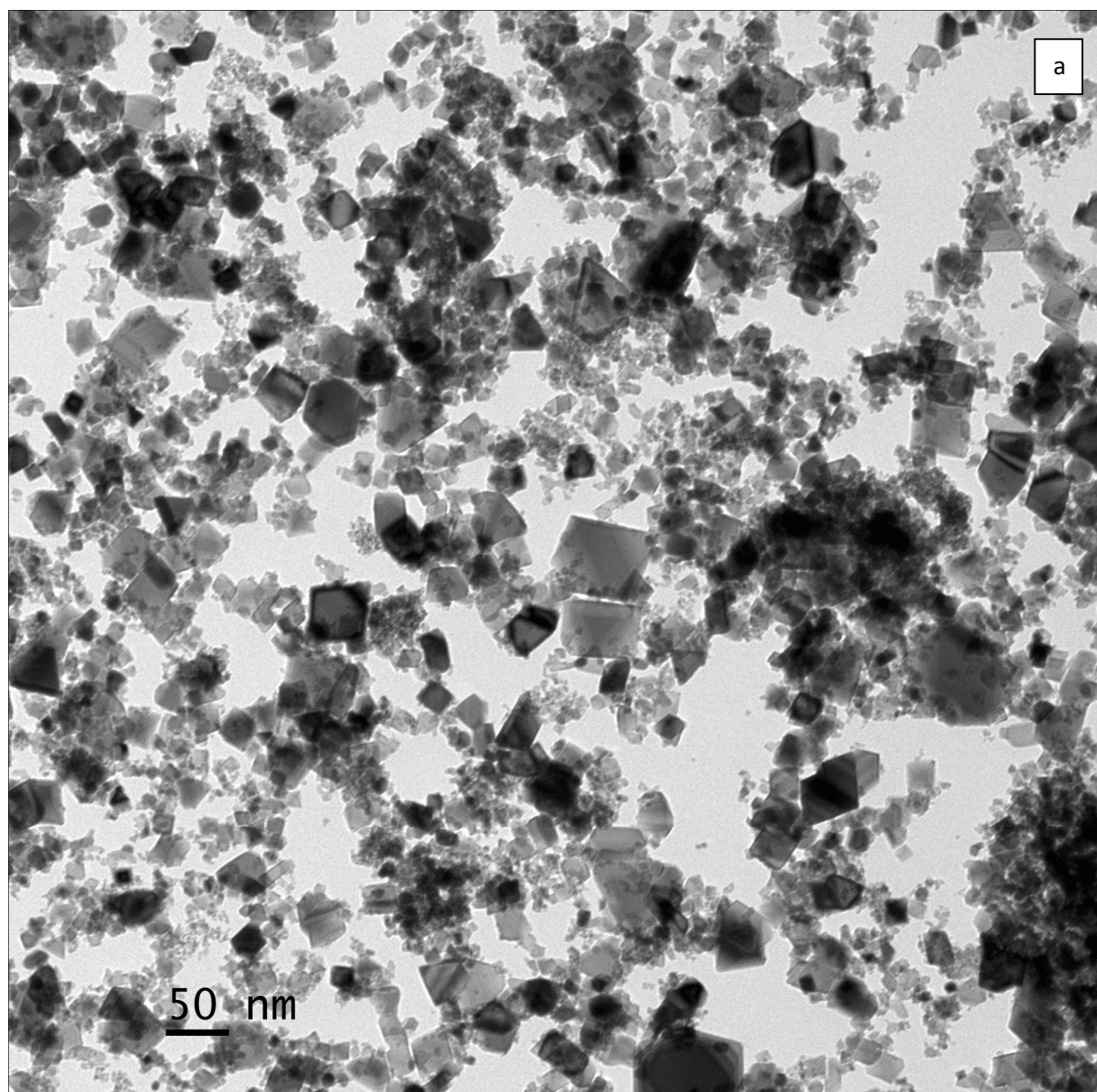


Figure 15: Caractérisation MET du 1%Au/CeO₂. (a) image MET, (b) Histogramme de distribution des tailles.

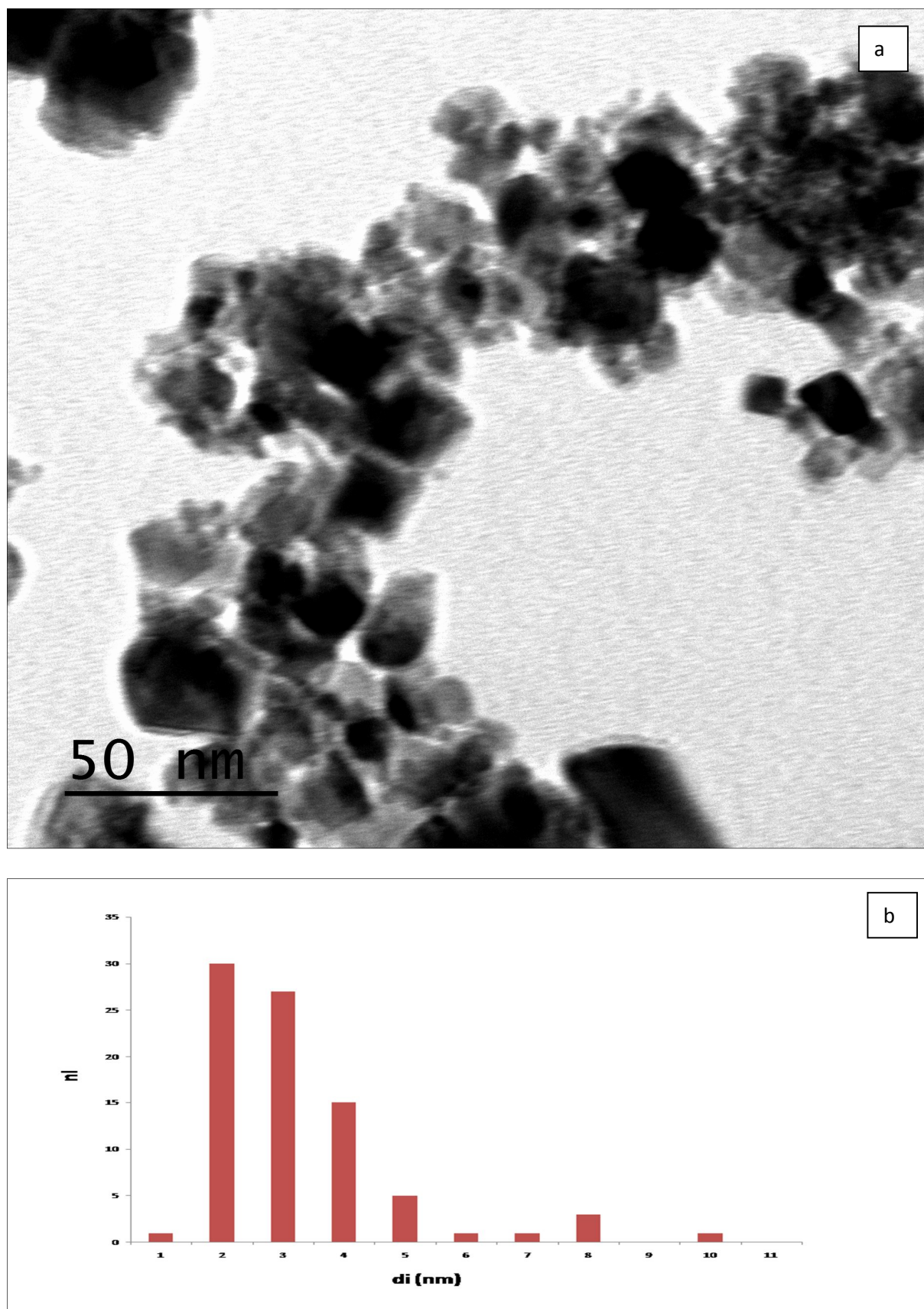


Figure 16: Caractérisation MET du 2%Au/CeO₂. (a) image MET, (b) Histogramme de distribution des tailles MET.

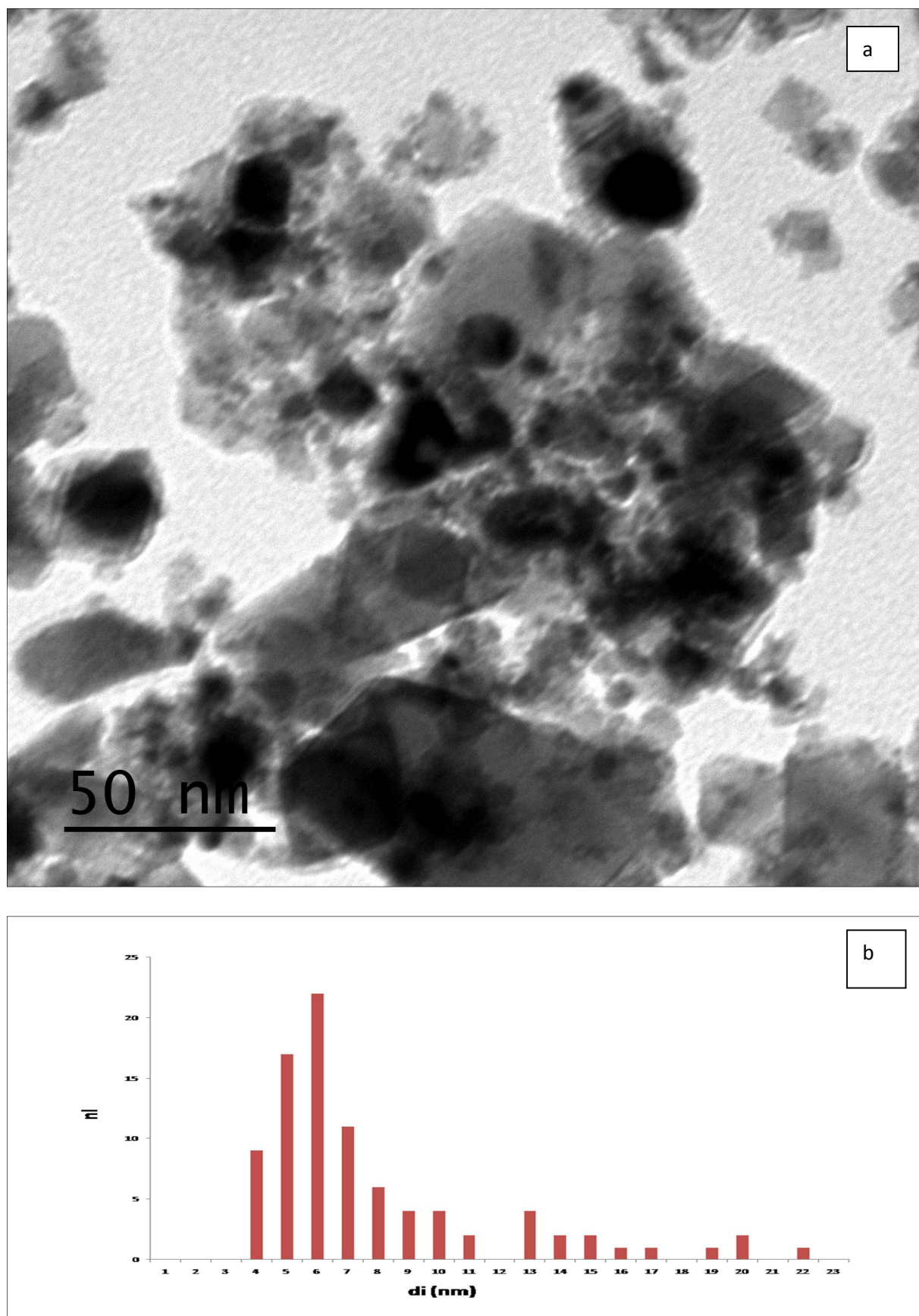


Figure 17: Caractérisation MET du 4%Au/CeO₂. (a) image MET, (b) Histogramme de distribution des tailles.

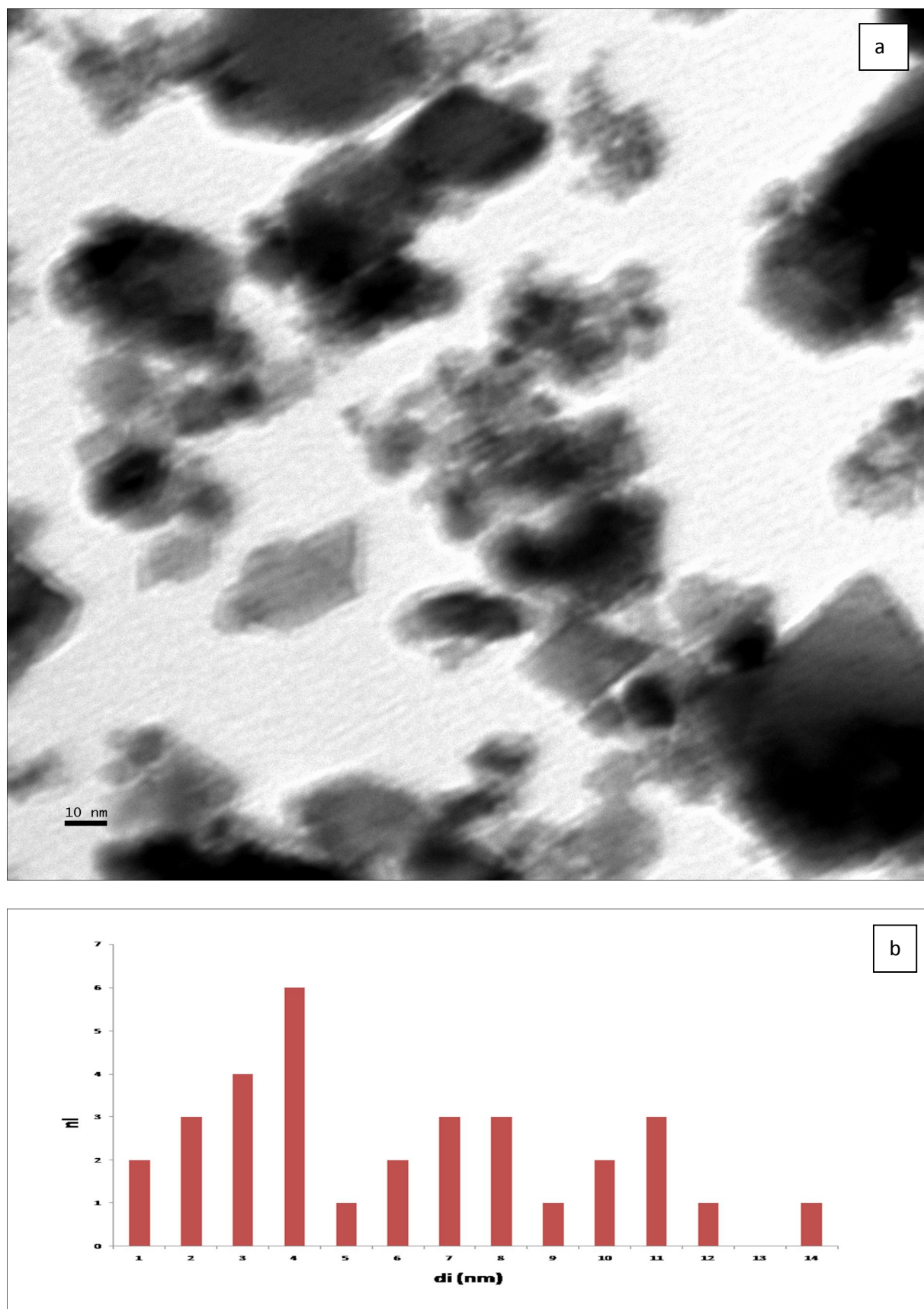


Figure 18: Caractérisation MET du 6%Au/CeO₂. (a) image MET, (b) Histogramme de distribution des tailles.

Les catalyseurs $x\% \text{Au/TiO}_2$ ont aussi été caractérisés par MET. Les images et les histogrammes sont présentés dans les figures 19, 20 et 21. Nous remarquons que les nanoparticules déposées sur TiO_2 sont bien dispersées. De même, nous constatons que quelle que soit la teneur en or, les particules ont des tailles qui s'étalent entre 2 nm et 7 nm avec une majorité ayant des tailles comprises entre 2-3 nm. Le calcul des tailles moyennes (tableau 4) montre ces dernières changent peu et restent inférieures à 5 nm quelle que soit la teneur en or déposée. Enfin, nous pouvons dire que les nanoparticules déposées sur TiO_2 ont été mieux dispersées que celles déposées sur CeO_2 .

Tableau 4 : Tailles moyennes des nanoparticules d'or déposés sur TiO_2 pour différentes teneurs.

Catalyseur	Taille (nm)
2% Au/ TiO_2	5
4% Au/ TiO_2	3
6% Au/ TiO_2	3

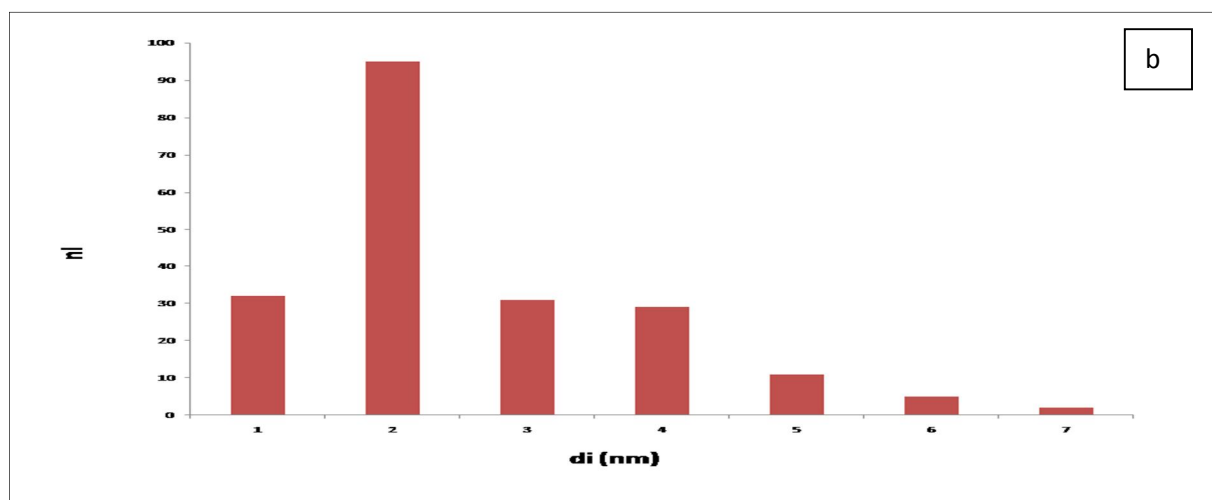
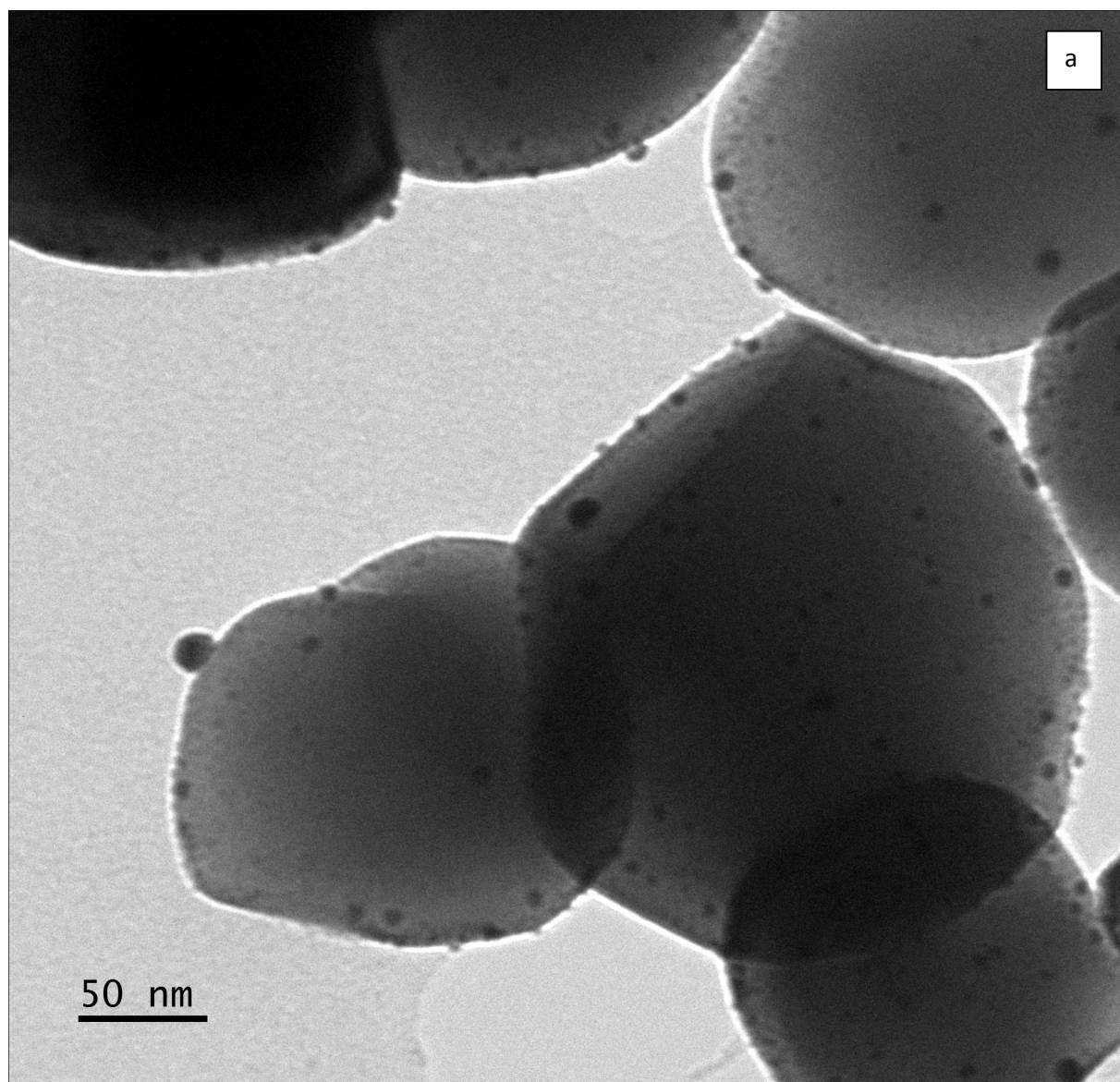


Figure 19: Caractérisation MET du 2%Au/ TiO₂ (a) image MET, (b) Histogramme de distribution des tailles.

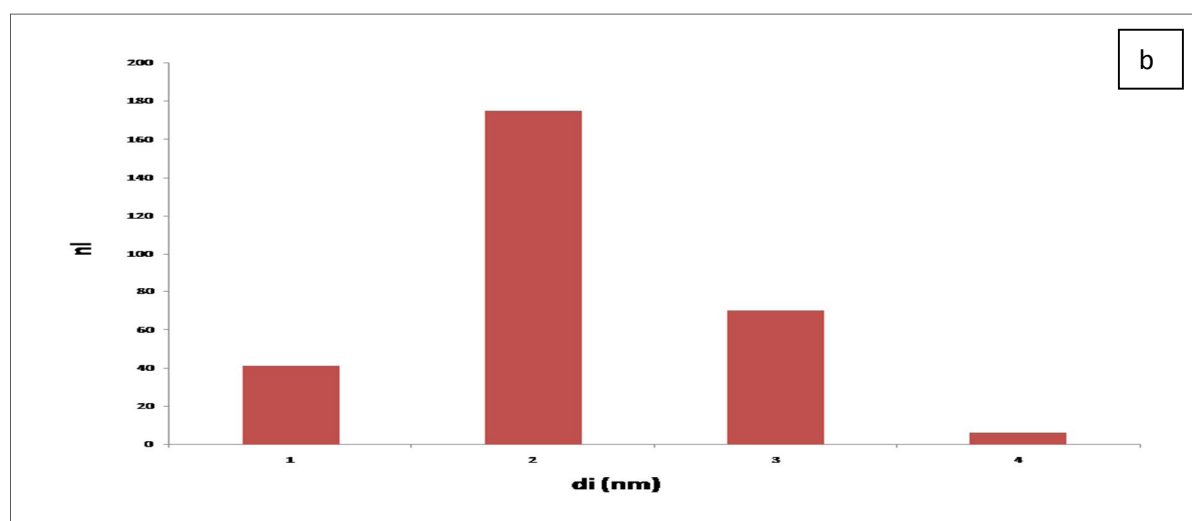
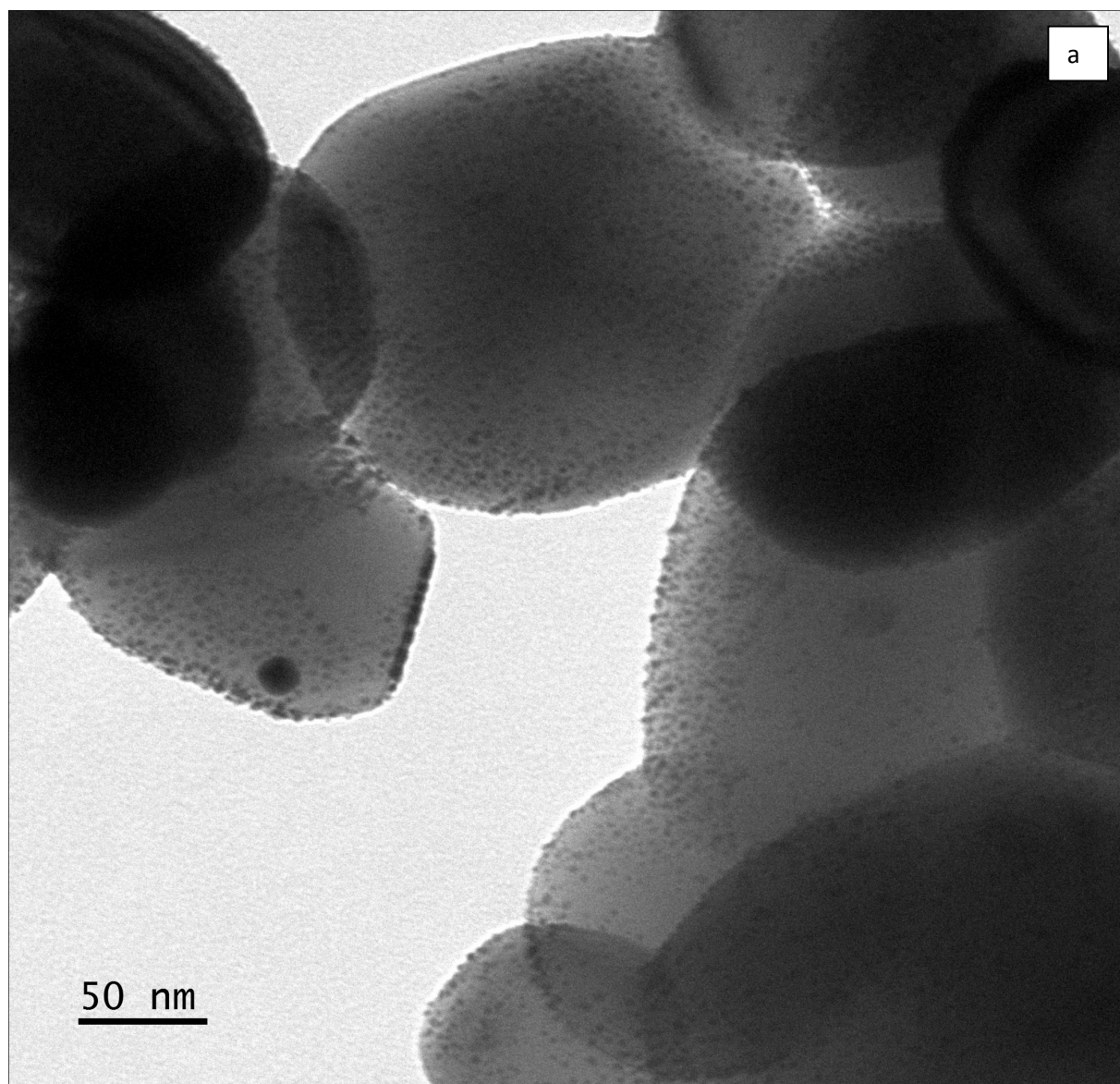


Figure 20: Caractérisation MET du 4%Au/ TiO₂ (a) image MET, (b) Histogramme de distribution des tailles.

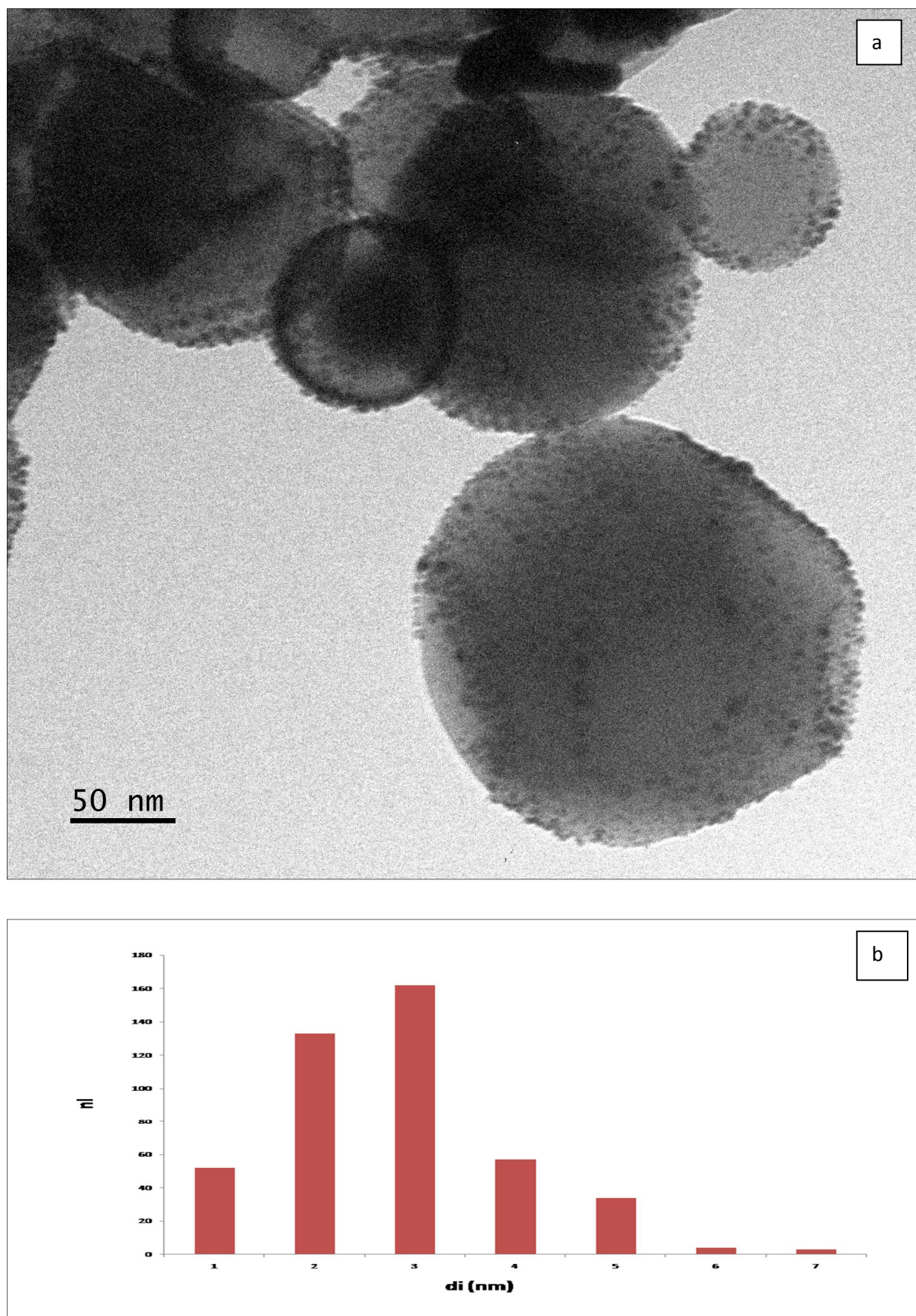


Figure 21: Caractérisation MET du 6%Au/TiO₂ (a) image MET, (b) Histogramme de distribution des tailles.

I.2. Caractérisation des catalyseurs monométalliques à base de cobalt :

I.2.1. Caractérisation par DRUV-Vis:

La figure 22 représente le spectre DRUV-vis du 1%Co/CeO₂ (b) comparé à celui de CeO₂ (a). Nous constatons un shift du spectre dans sa partie UV vers les petites longueurs d'ondes. Cela montre une interaction entre le support et le métal qui stabiliserait ce dernier dans des états d'oxydation positifs²². Par ailleurs, dans sa partie visible le spectre 1%Co/CeO₂ présente une bande attribuée aux CO²⁺ et CO³⁺²³.

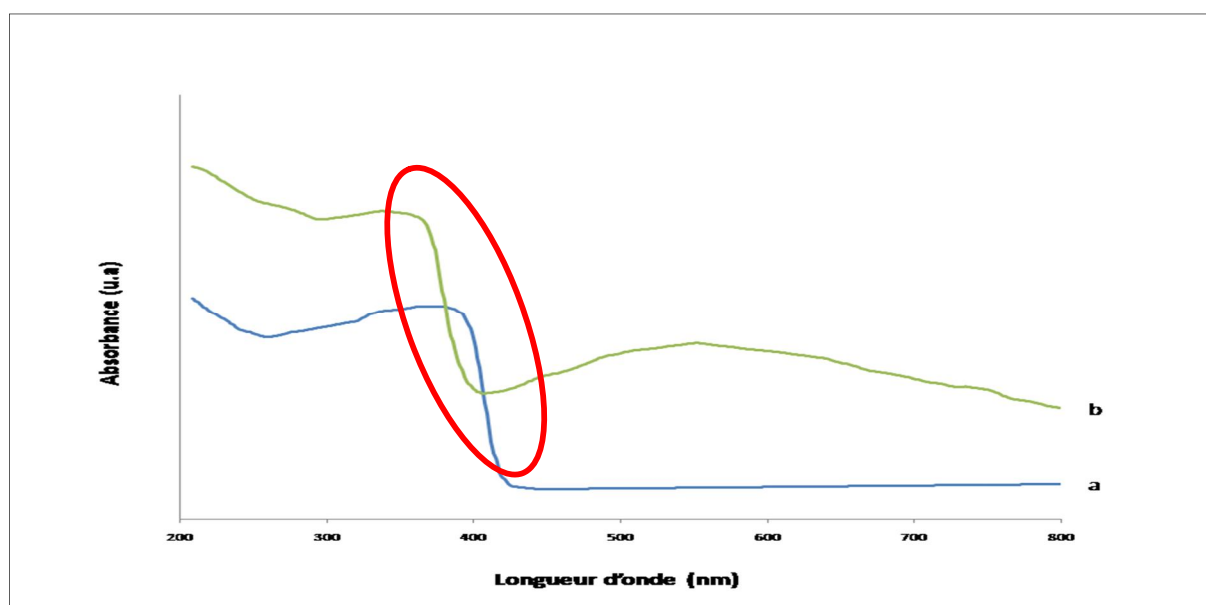


Figure 22: Spectres DRUV-Vis de CeO₂ (a), 1%Co/CeO₂ (b).

Pour le catalyseur 1%Co/TiO₂ (Figure 23b), nous remarquons un léger shift du spectre dans sa partie UV vers les grandes longueurs d'ondes. Cela montre que l'interaction entre le TiO₂ et le métal est moins importante que celle constatée avec la cérine. Par ailleurs, dans sa partie visible le spectre 1%Co/TiO₂, comme dans le cas de la cérine, présente une bande attribuée aux Co²⁺, Co³⁺.

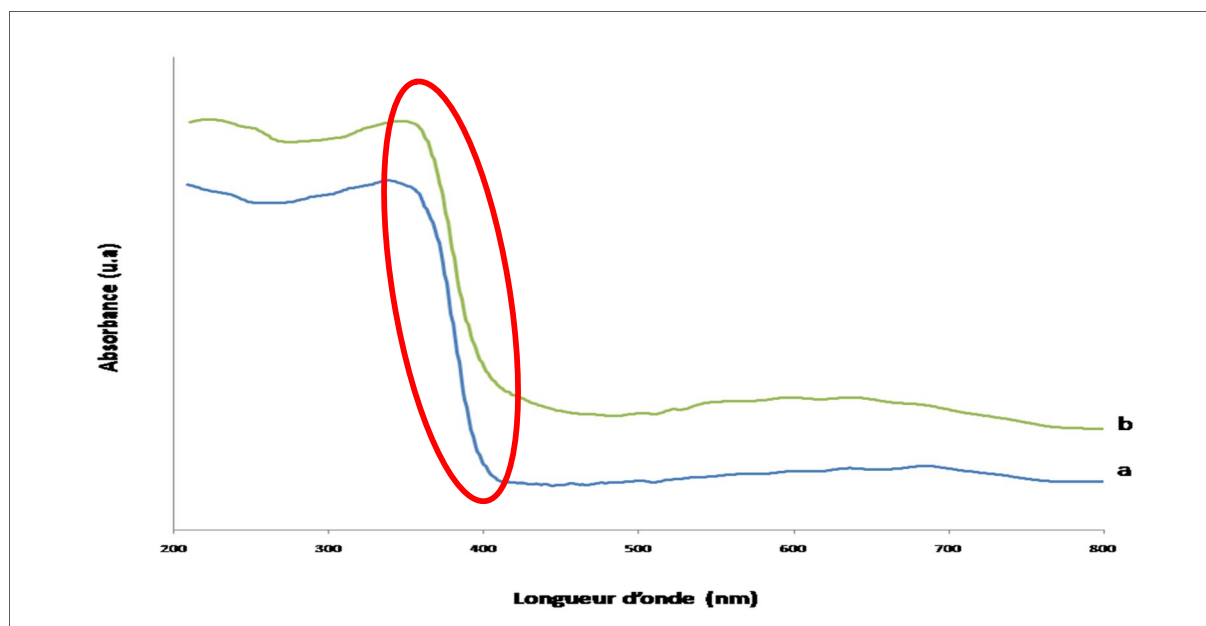


Figure 23: Spectres DRUV-Vis de TiO₂ (a), 1%Co/TiO₂ (b).

1.3. Conclusion :

Les différentes caractérisations utilisées pour nos matériaux (DRUV-vis, DRX et MET) ont montré que :

- i. l'or se dépose en surface du support sans modifier sa structure cristalline.
- ii. L'or se dépose sous forme de nanoparticules d'or réduites Au⁰ mais aussi sous forme de Au^{δ+}, 0 < δ ≤ +3.
- iii. Le rapport Au⁰/(Au³⁺+Au^{δ+}) dépend de la nature du support et de la teneur du métal. En effet, nous pensons que l'or se déposerait dans un premier temps sous forme de Au³⁺ monoatomique et puis se réduirait en Au^{δ+} et Au⁰. Cette réduction dépend fortement des interactions métal-support et donc de la nature du support.
- iv. La méthode de préparation nous permet de déposer l'or sous forme de nanoparticules de tailles moyennes variant entre 3 nm et 10 nm. Cela étant dit, notons que le calcul des tailles moyennes des particules est un calcul statistique dans lequel toutes celles qui ont des tailles inférieures à 1,5 nm ne sont pas prises en compte puisqu'elles ne sont pas mesurables. Cela a pour conséquence la surestimation des tailles des particules qui sont donc probablement plus petites que celles annoncées.
- v. Nous avons constaté que les NPs d'or sont plus petites sur TiO₂ que sur CeO₂.
- vi. Les spectres DRUV-vis des matériaux à base de cobalt présentent une bande dans leur partie visible. Cette bande apparaît dans la même plage de longueurs d'ondes (500

nm-700 nm) ou celle des NPs de Au⁰ apparaissent. Cela, pourrait rendre l'exploitation des spectres DRUV-vis des catalyseurs bimétalliques à base de Au et de Co plus ambiguë.

II. Caractérisation des catalyseurs bimétalliques :

II.1. Caractérisation par DR UV-Vis:

II.1.1. Catalyseurs Au-Co/CeO₂ :

La figure 24 montre le spectre DRUV-vis de la cérine comparé avec les catalyseurs monométalliques 1%Au/CeO₂, 1%Co/CeO₂ et le catalyseur bimétallique 1%Au-1%Co/CeO₂. Nous remarquons que les trois catalyseurs présentent une bande dans la partie visible du spectre. Néanmoins elle semble plus importante dans le cas du catalyseur bimétallique.

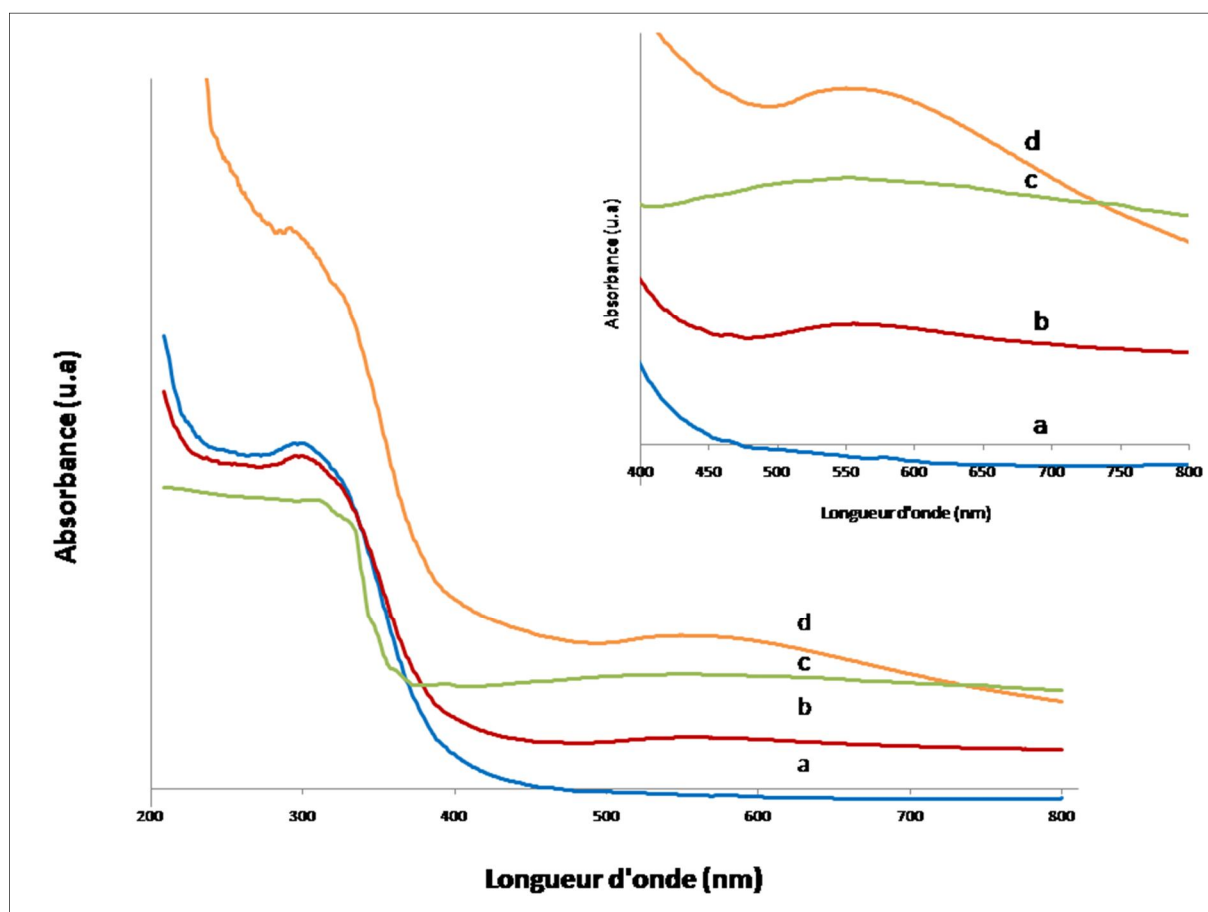


Figure 24: Spectres DRUV-Vis de CeO₂ (a), 1% Au/CeO₂ (b), 1% Co/CeO₂ (c), 1% Au-1% Co/CeO₂ (d).

La figure 25 représente le spectre déconvolué du catalyseur 1%Au-1%Co/CeO₂. Les bandes caractéristiques du support sont présentes avec un léger déplacement vers les longueurs d'ondes plus petites, comparativement aux catalyseurs monométalliques 1%Au/CeO₂ et

1%Co/CeO₂, du pic correspondant à la transition $Ce^{4+} \leftarrow O^{2-}$. Nous retrouvons pratiquement la valeur initialement enregistrée avec le support seul. Cela laisse penser que l'interaction métal-support serait moins forte que dans le cas des catalyseurs monométalliques.

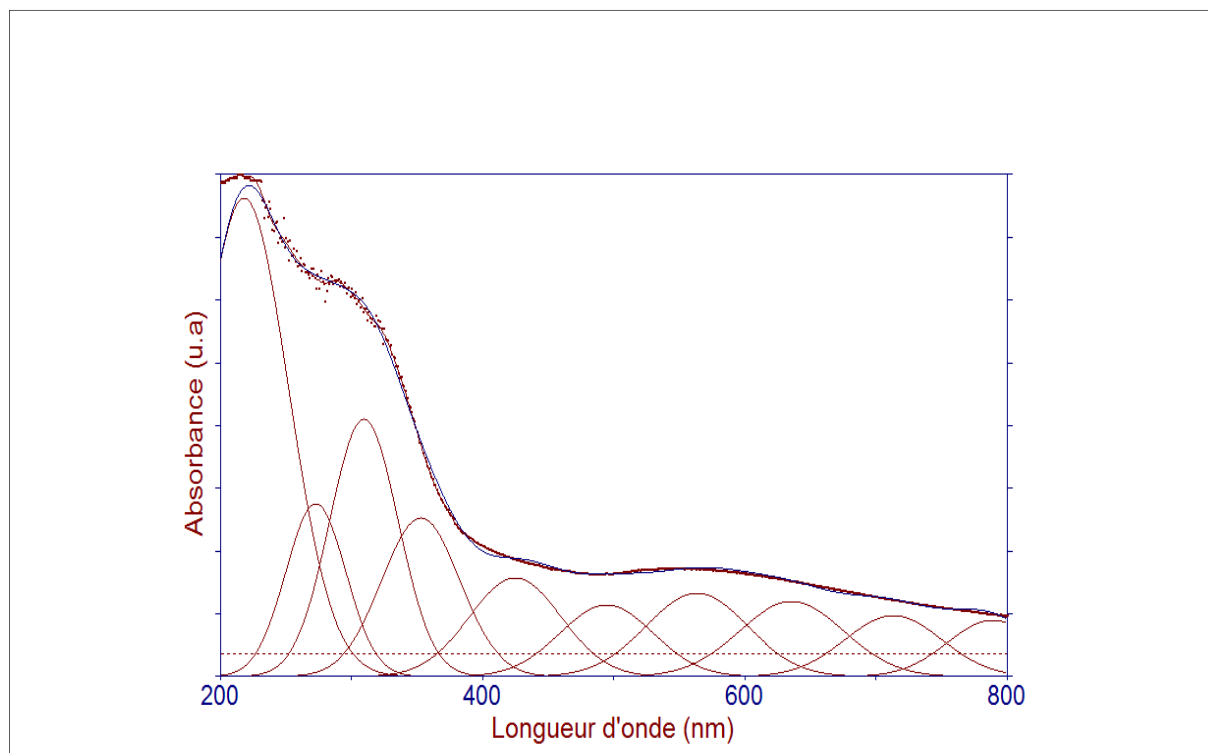


Figure 25: Spectre DRUV-Vis Déconvolué de 1%Au-1%Co/CeO₂.

Par ailleurs, nous constatons dans la partie visible du spectre du catalyseur bimétallique la présence des bandes caractéristiques du cobalt. La bande résonnance des NPs d'or n'est plus distinguée par rapport aux bandes caractéristiques du Co.

Tableau 5: Maximums des bandes obtenus après déconvolution des spectres DRUV-vis de CeO_2 , de 1%Au/ CeO_2 , 1%Co/ CeO_2 , 1%Au-1%Co/ CeO_2 .

Catalyseur	Pic	Surface	Centre
CeO_2	1	74	216
	2	12	268
	3	83	310
1% Au/ CeO_2	1	72	216
	2	34	275
	3	57	321
	4	36	556
1% Co/ CeO_2	1	9	219
	2	3	266
	3	10	320
	4	2	360
	5	2	486
	6	4	566
	7	1	636
	8	1	727
1%Au-1%Co/ CeO_2	1	161	218
	2	39	272
	3	67	309
	4	47	353
	5	34	424
	6	25	494
	7	32	563
	8	30	636
	9	22	714
	10	19	789

La figure 26 montre les spectres DRUV-vis des catalyseurs bimétalliques Au-M/ CeO_2 . 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 caractéristiques des particules de cobalt. 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 Co^{2+} ^{23, 24}.

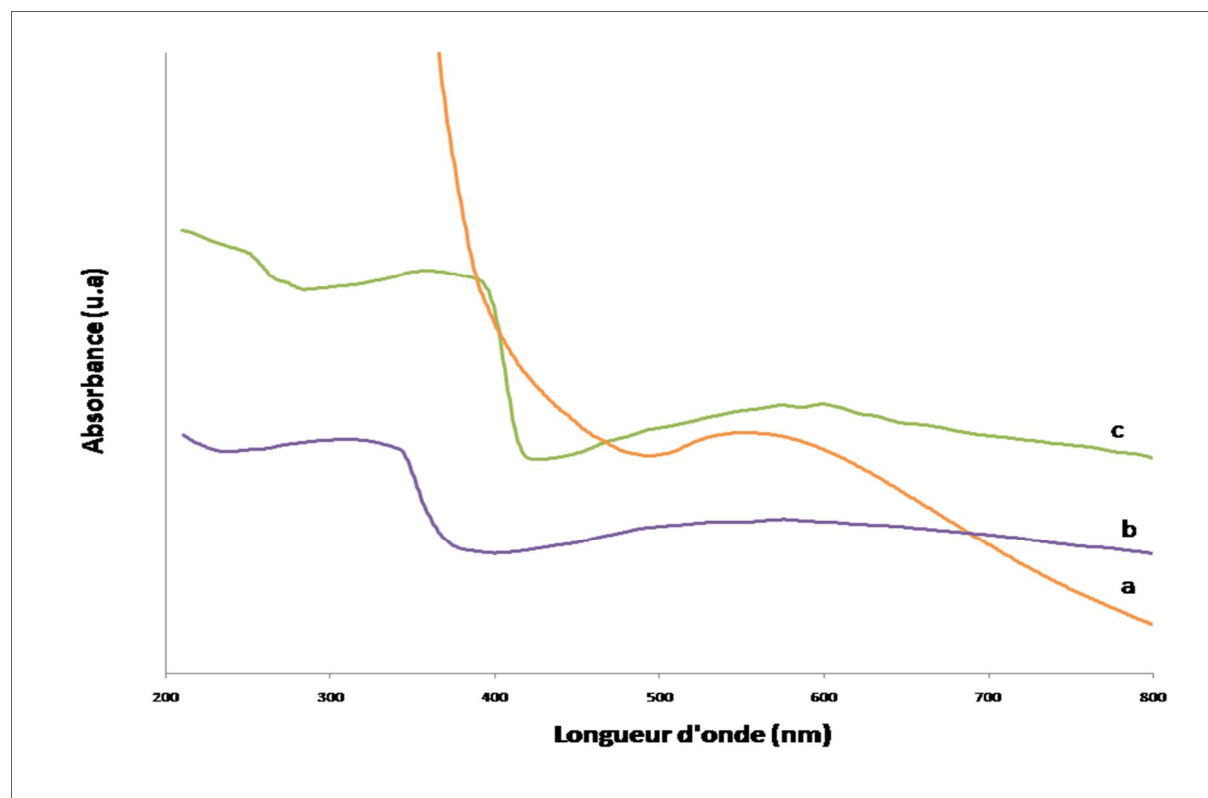


Figure 26: Spectres DRUV-Vis de 1%Au-1%Co/CeO₂ (a), 1%Au-2%Co/CeO₂ (b), 1% Au-4%Co/CeO₂ (c).

Tableau 6: Maximums des bandes obtenus après déconvolution des spectres DRUV-vis de 1%Au-4%Co/CeO₂.

Catalyseur	Pic	Surface	Centre
1% Au-4% Co/CeO ₂	1	12	216
	2	7	266
	3	9	318
	4	5	360
	5	4	389
	6	3	526
	7	4	608
	8	1	684
	9	1	742

La déconvolution du spectre DRUV-vis du catalyseur 1%Au-4%Co/CeO₂ (Figure 27) montre qu'effectivement les bandes de cobalt rendent la bande de résonance plasmon des NPs d'or invisible (tableau 6).

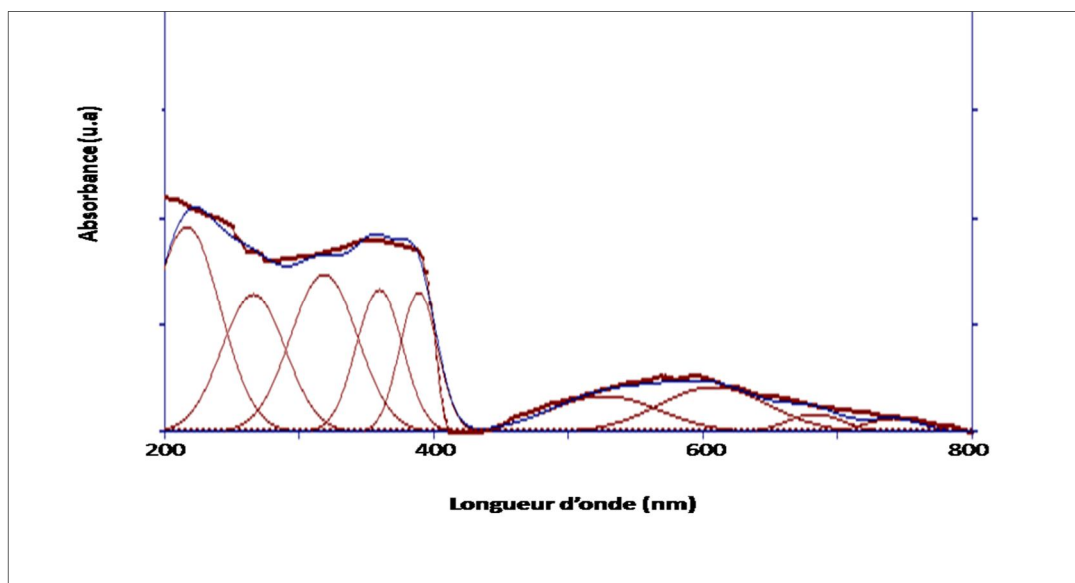


Figure 27: Spectre DRUV-Vis Déconvolué de 1%Au-4%Co/CeO₂.

Ainsi, nous pouvons émettre les deux hypothèses suivantes pour expliquer ces résultats :

- i. L'or serait plus éloigné du support dans le catalyseur bimétallique comparativement au catalyseur monométallique.
- ii. L'or serait engagé dans une autre interaction autre que celle avec le support. Cette interaction ne pourrait être qu'avec le deuxième métal (le Cobalt).

II.1.2. Catalyseurs Au-Co/TiO₂ :

Le spectre de DRUV-Vis du catalyseur 1%Au-1%Co/TiO₂ comparé avec celui du support et des catalyseurs monométalliques est représenté dans la figure 28. Comme dans le cas de la cérine nous remarquons que les trois catalyseurs présentent une bande dans la partie visible du spectre qui semble plus large dans le cas du catalyseur bimétallique.

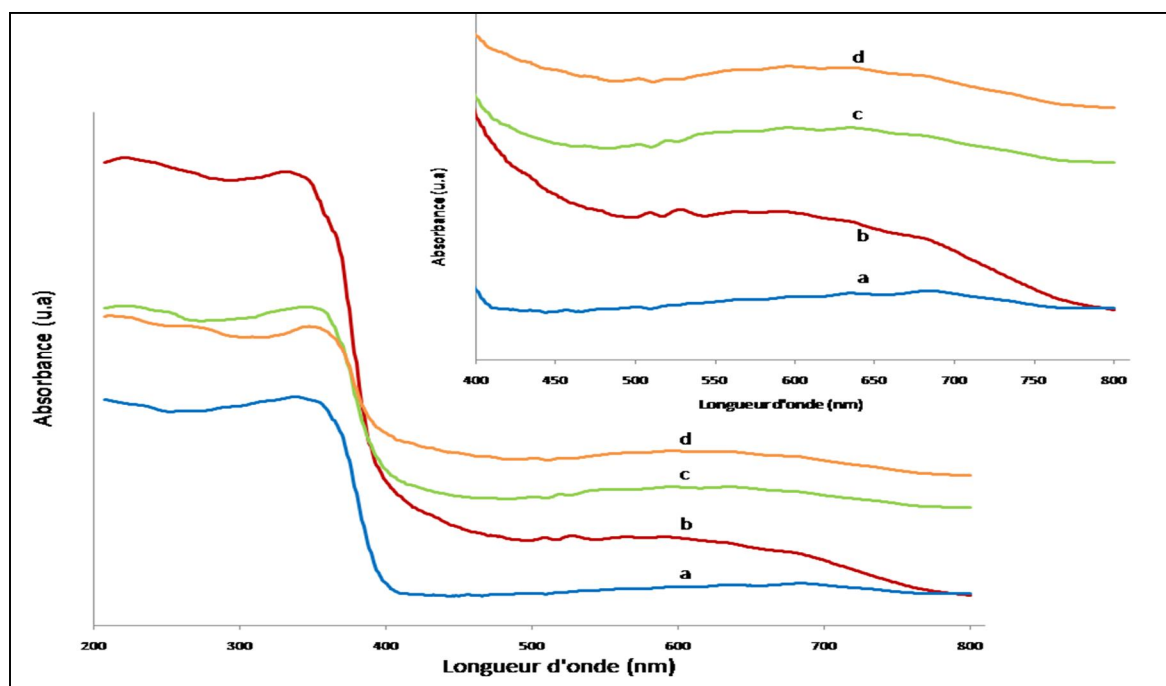


Figure 28: Spectres DRUV-Vis de TiO₂ (a), 1%Au/TiO₂ (b), 1%Co/TiO₂ (c), 1%Au-1%Co/TiO₂ (d).

Les spectres déconvolués des catalyseurs 1%Au-1%Co/TiO₂ et 1%Au-6%Co/TiO₂ sont représentés dans les figures 29 et 30.

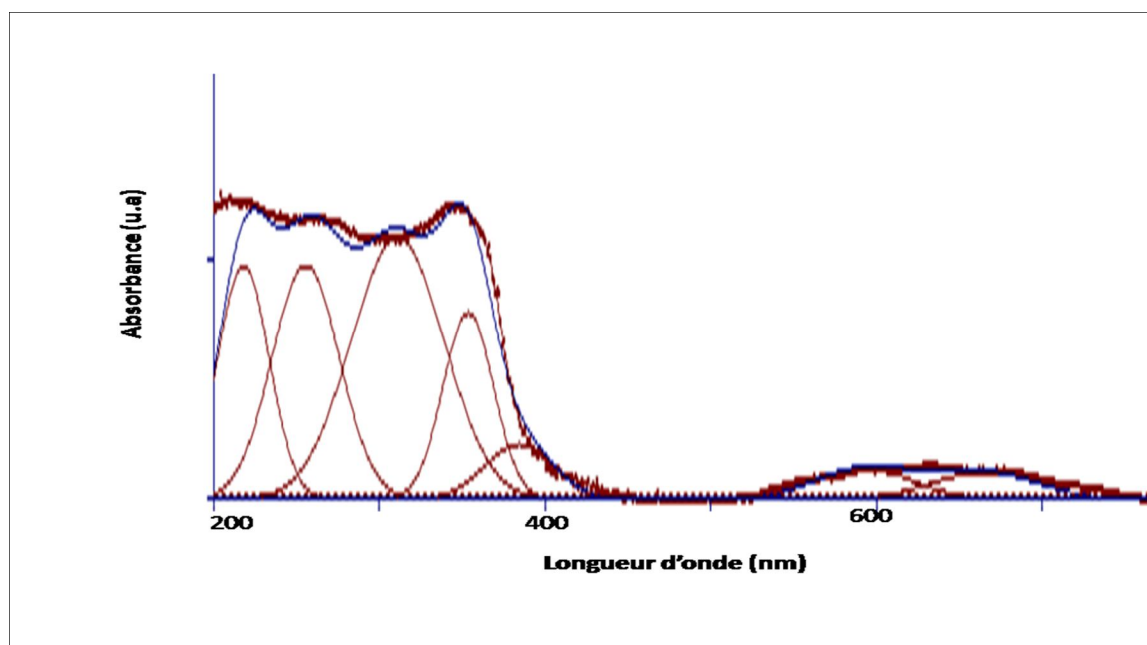


Figure 29: Spectre DRUV-Vis Déconvolué de 1%Au-1%Co/TiO₂.

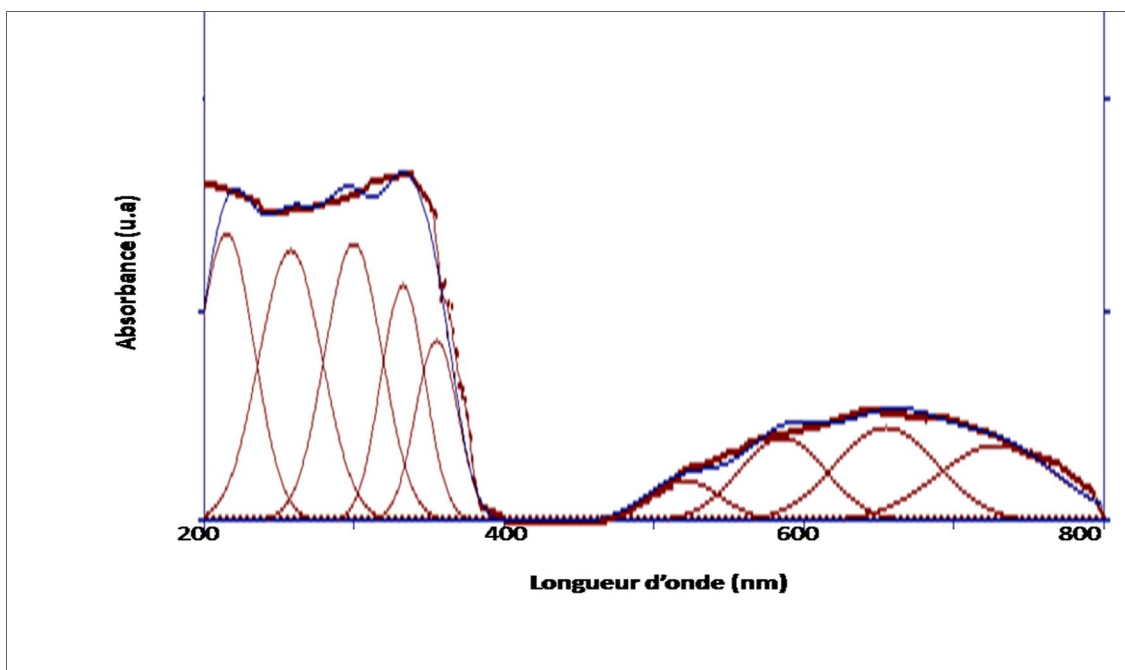


Figure 30: Spectre DRUV-Vis Déconvolué de 1%Au-6%Co/TiO₂.

L'examen de ces spectres notamment les maximums des bandes d'absorptions (Tableau 7) montre, d'une manière générale, que se sont les bandes caractéristiques du cobalt qui sont les plus visibles au celles de l'or.

Tableau 7 : Maximums des bandes obtenus après déconvolution des spectres DRUV-vis de TiO₂, 1%Au/TiO₂, 1%Co/TiO₂, 1%Au-1%Co/TiO₂, 1%Au-6%Co/TiO₂.

Catalyseur	Pic	Surface	Centre
TiO ₂	1	72	212
	2	17	269
	3	54	312
	4	24	350
1%Au/TiO ₂	1	54	210
	2	49	266
	5	22	305
	3	42	341
	6	2	415
	4	7	552
1%Co/TiO ₂	1	9	216
	2	9	263
	3	8	312
	4	8	354
	5	1	593
1%Au-1%Co/TiO ₂	1	4	218
	2	5	255

	3	8	311
	4	3	353
	5	1	384
	6	1	593
	7	1	666
1% Au-6% Co /TiO ₂	1	6	215
	2	7	258
	3	6	299
	4	4	333
	5	3	355
	6	1	519
	7	3	586
	8	4	655
	9	4	729

Enfin, nous remarquons aussi que l'augmentation de la teneur en cobalt induit une augmentation de l'intensité des bandes caractéristiques des espèces Co^{3+} en particulier dans la partie visible du spectre (figure 31), cette différence est dû probablement aux espèces du Co qui couvriraient de plus en plus les NPs d'or.

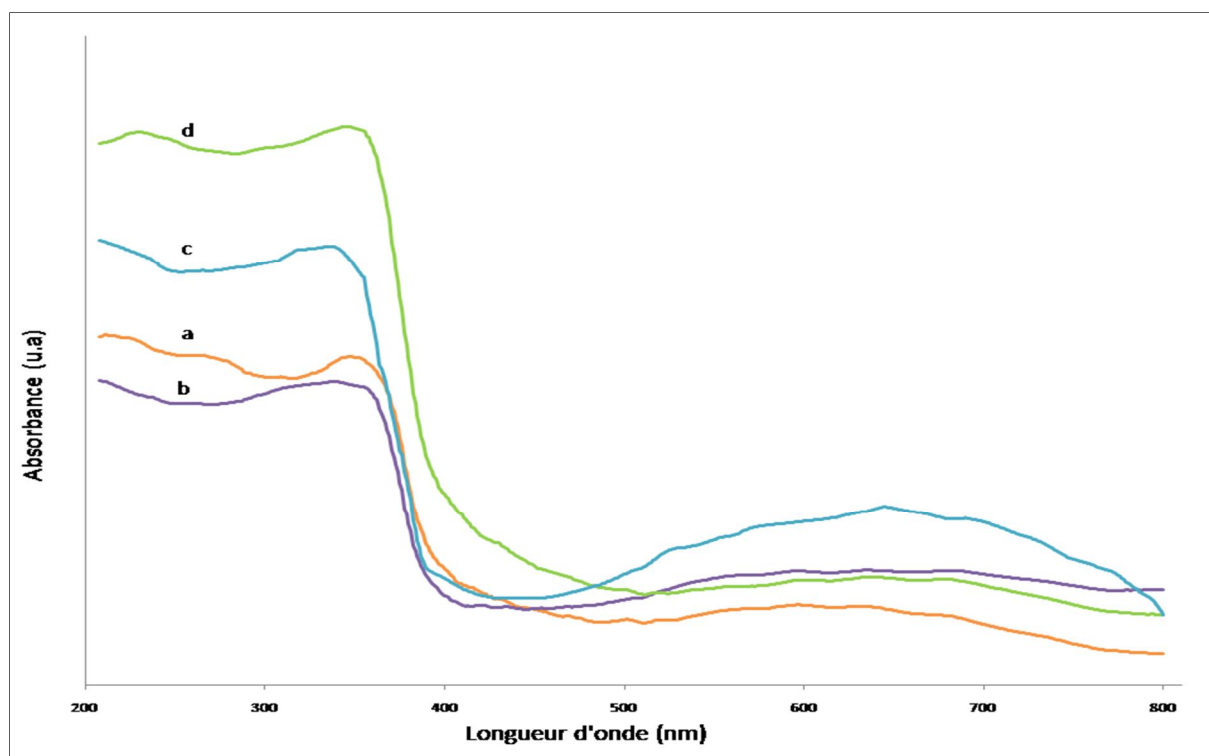


Figure 31: Spectres DRUV-Vis 1%Au-1%Co/TiO₂ (a), 1%Au-2%Co/TiO₂ (b), 1%Au-6%Co/TiO₂ (c), 1%Au-4%Co/TiO₂ (d).

II.2. Caractérisation par DRX :

II.2.1. Catalyseur Au-Co/CeO₂ :

Les catalyseurs bimétalliques à base d'or et de cobalt supportés sur CeO₂ 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 32.

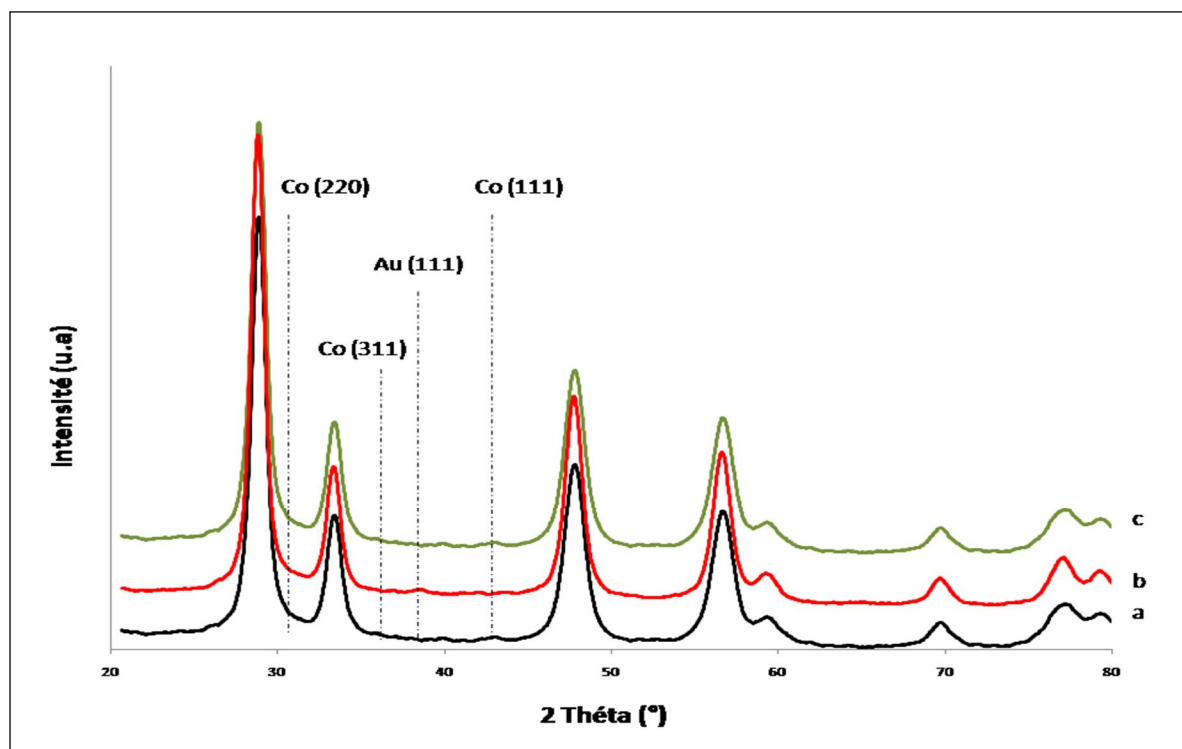
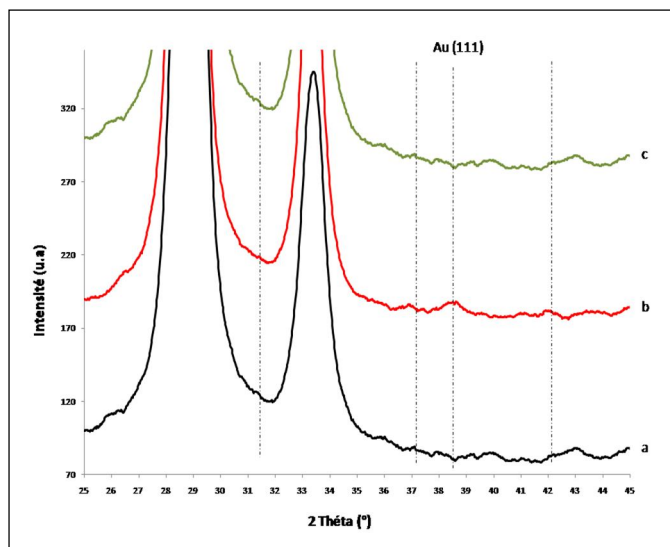


Figure 32: Spectres DRX de 1%Co/CeO₂ (a), 1%Au-2%Co/CeO₂ (b) et 1%Au-4%Co/CeO₂ (c).

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 32) caractéristique de la présence du cobalt qui était invisible pour le catalyseur 1%Au-2%Co/CeO₂.

Ainsi, il semble que le cobalt recouvrerait les nanoparticules d'or. Cela est en parfait accord avec les constats déjà fait en caractérisation par DRUV-vis, où nous avons constaté que les bandes de résonnance plasmon des NPs d'or disparaissaient dans le cas des catalyseurs bimétalliques.

II.2.2. Catalyseur Au-Co/TiO₂ :

Les catalyseurs bimétalliques à base d'or et de cobalt supportés sur TiO₂ avec deux teneurs différentes en Co (2% et 6%) 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 33.

Dans tous les spectres, les pics correspondent à la phase anatase de titane sont présents.

Par ailleurs, Les raies correspondants au cobalt à $2\theta = 31,2^\circ$, $59,6^\circ$ et $65,3^\circ$ apparaissent pour les catalyseurs bimétalliques Au-Co/TiO₂. Nous constatons aussi que les raies liées aux NPs d'or restent toujours non détectées.

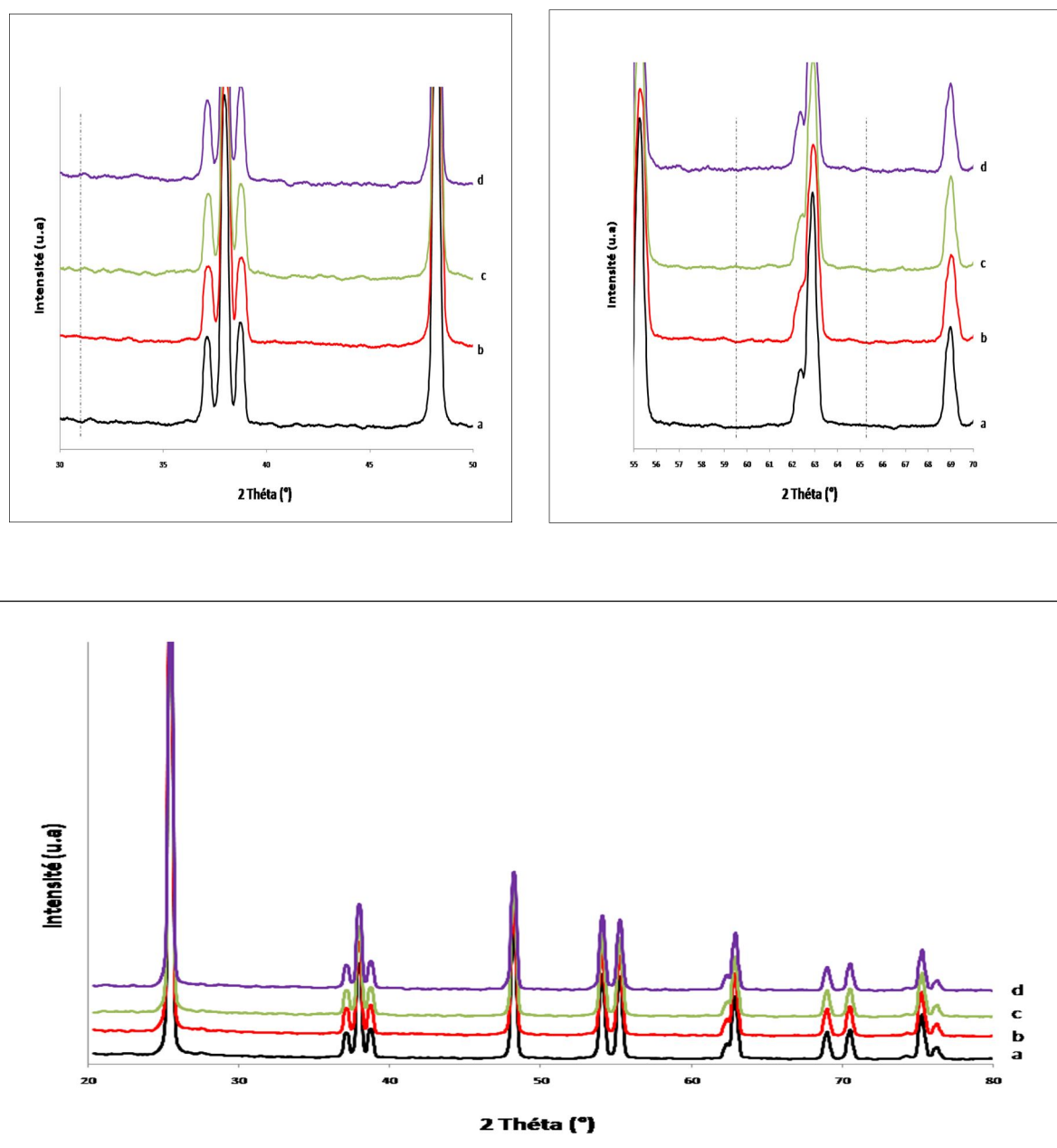


Figure 33: Spectres DRX de TiO_2 (a), 1%Co/ TiO_2 (b), 1%Au-2%Co/ TiO_2 (c) et 1%Au-6%Co/ TiO_2 (d).

II.2.3. Conclusion:

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, notamment dans le cas de la cérine. Cela, semble confirmer l'hypothèse que nous avons avancé 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:

Le catalyseur 1%Au-1%Co/CeO₂ a été caractérisé par MET.

La figure 34 représente une image de ce catalyseur 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 35).

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

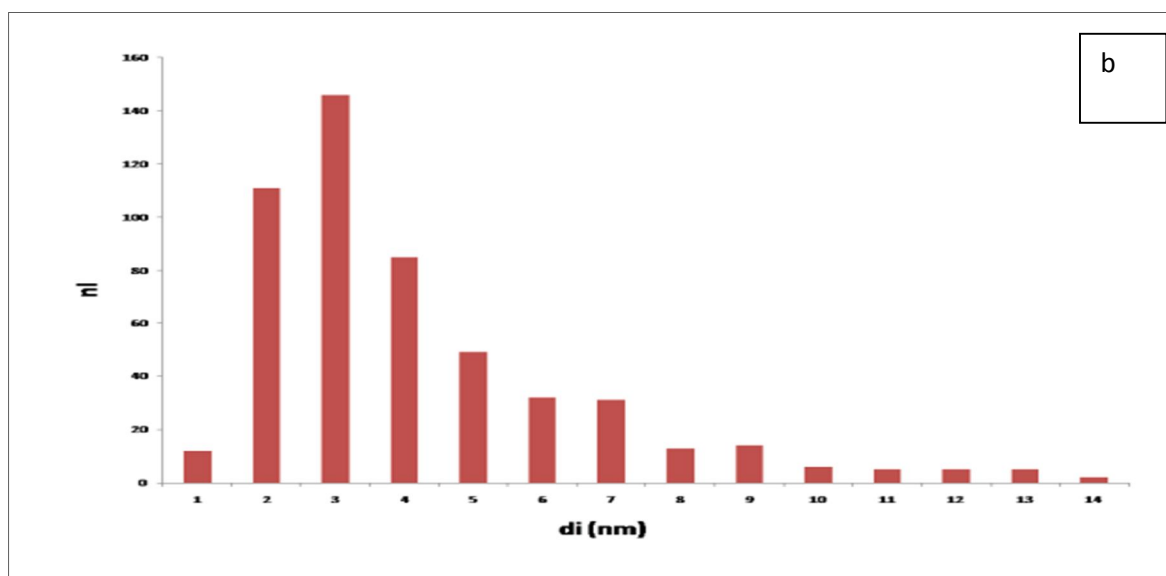
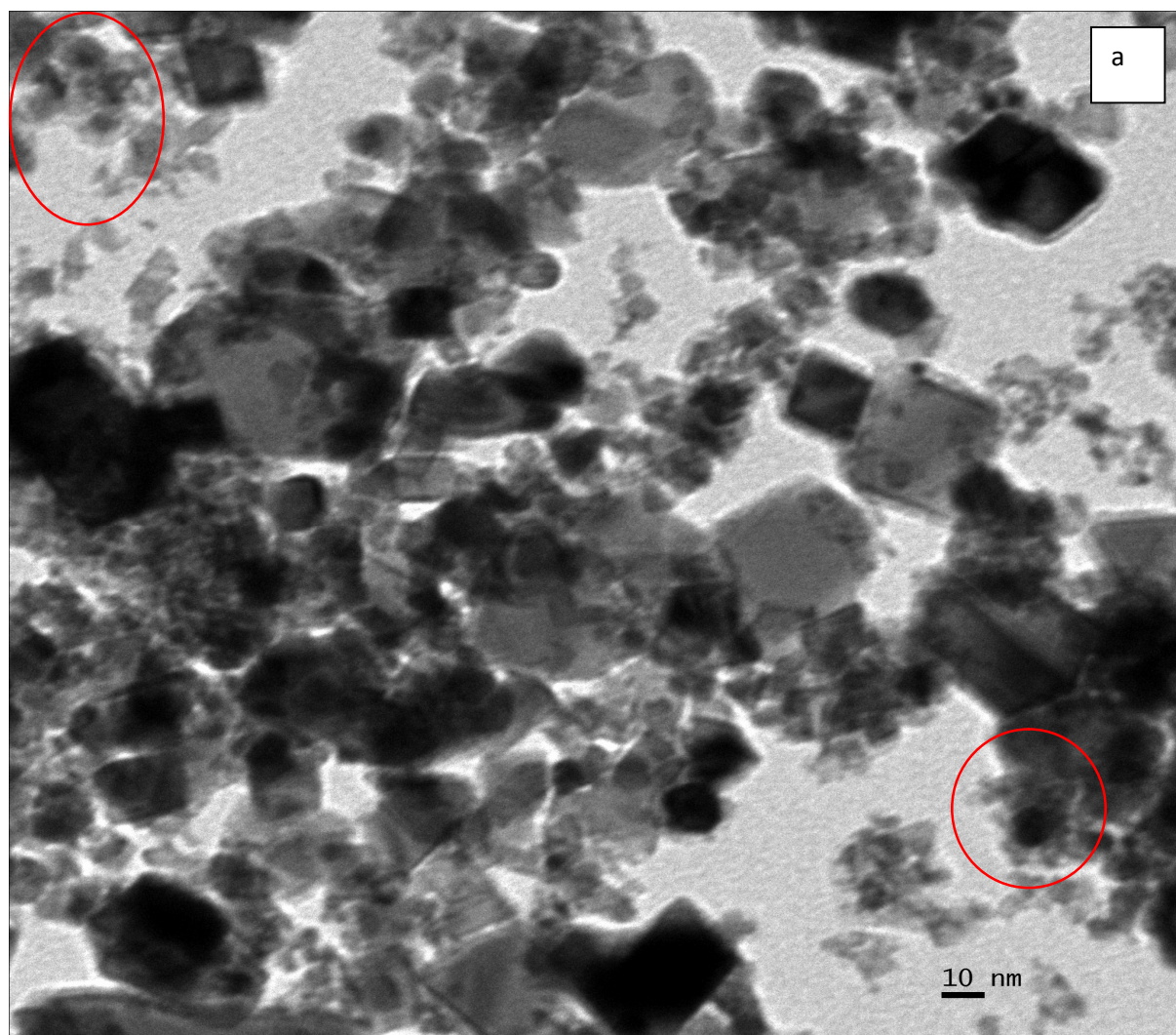


Figure 34: Caractérisation MET du 1%Au-1%Co/CeO₂ (a) image MET, (b) Histogramme de distribution des tailles.

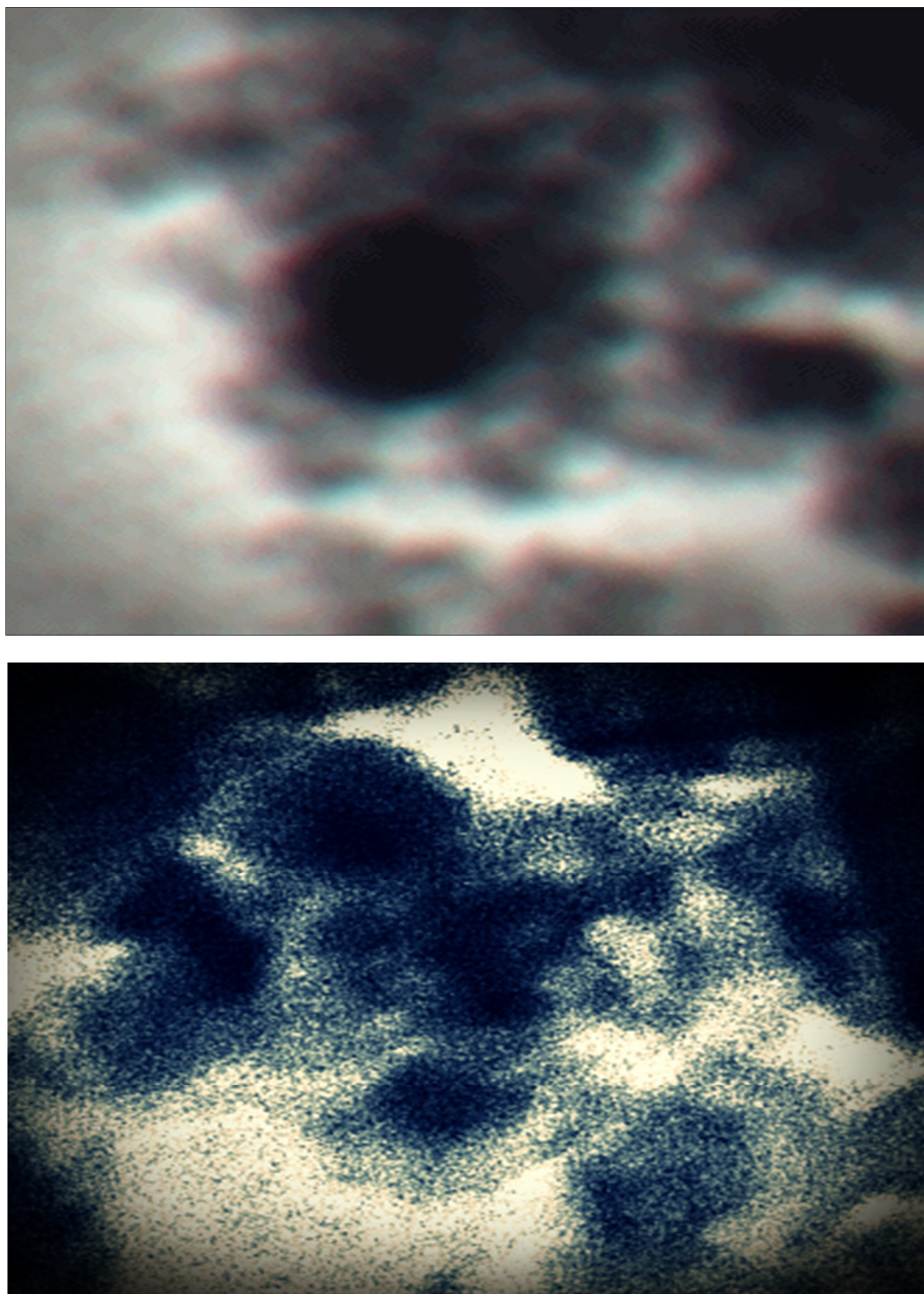


Figure 35: Images MET du 1%Au-1%Co/CeO₂.

III. 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 catalyseurs monométalliques à base d'or :

Les caractérisations des catalyseurs par DRUV-vis ont montré la présence de nanoparticules d'or sur tous les catalyseurs monométalliques avec les différents supports utilisés. 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. Nous avons remarqué que l'intensité ainsi que la largeur de cette bande variaient d'un support à l'autre ce qui prouve que les tailles des NPs d'or dépendent aussi de la nature du support utilisé.

Ainsi, pour CeO_2 et TiO_2 , deux supports pour lesquels nous avons approfondie les caractérisations, nous avons constaté un déplacement des bandes caractéristiques des oxydes support dans les spectres DRUV-vis après dépôt de l'or. Ceci est expliqué par une interaction entre le support et le métal.

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 confirmé par MET et nous remarquons que la majorité des NPs d'or avaient des tailles variant entre 3 nm et 7 nm. Néanmoins, ces tailles dépendent de la teneur en métal déposé et de la nature du support. En effet, les caractérisations DRUV-vis, DRX et MET se rejoignent pour nous permettent de conclure que les NPs d'or sont plus petites sur TiO_2 que CeO_2 .

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 8 nm.

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.

Références bibliographiques:

1. G. Ranga Rao and H. R. Sahu, *J. Chem. Sci.*, 2001, 113, 651-658.
2. V. D. Araújo, J. D. A. Bellido, M. I. B. Bernardi, J. M. Assaf and E. M. Assaf, *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37, 5498-5507.
3. M. A. Centeno, M. Paulis, M. Montes and J. A. Odriozola, *Appl Catal A Gen*, 2002, 234, 65-78.
4. M. Cozzolino, M. Di Serio, R. Tesser and E. Santacesaria, *Appl. Catal., A*, 2007, 325, 256-262.
5. N. Ameer, S. Bedrane, R. Bachir and A. Choukchou-Braham, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, 374, 1-6.
6. E. Sacaliuc, A. M. Beale, B. M. Weckhuysen and T. A. Nijhuis, *J. Catal.*, 2007, 248, 235-248.
7. H. Bevan, S. Dawes and R. Ford, *Spectrochim. Acta*, 1958, 13, 43-49.
8. E. A. Cloutis, K. A. McCormack, J. F. Bell, A. R. Hendrix, D. T. Bailey, M. A. Craig, S. A. Mertzman, M. S. Robinson and M. A. Riner, *Icarus*, 2008, 197, 321-347.
9. H. Nur, *Mater. Sci. Eng., B*, 2006, 133, 49-54.
10. D. G. Duff, A. Baiker and P. P. Edwards, *Langmuir*, 1993, 9, 2301-2309.
11. A. V. Ellis, K. Vijayamohan, R. Goswami, N. Chakrapani, L. Ramanathan, P. M. Ajayan and G. Ramanath, *Nano Lett.*, 2003, 3, 279-282.
12. K. R. Souza, A. F. F. de Lima, F. F. de Sousa and L. G. Appel, *Appl. Catal., A*, 2008, 340, 133-139.
13. A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova and B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.*, 2005, 229, 154-162.
14. S. Dulnee, A. Luengnaruemitchai and R. Wanchanthuek, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, 39, 6443-6453.
15. M. Schwidder, M. S. Kumar, K. Klementiev, M. M. Pohl, A. Brückner and W. Grünert, *J. Catal.*, 2005, 231, 314-330.
16. D. Prieto-Centurion, A. M. Boston and J. M. Notestein, *J. Catal.*, 2012, 296, 77-85.
17. P. Sudarsanam, B. Mallesham, D. N. Durgasri and B. M. Reddy, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014, 20, 3115-3121.
18. D. Zhang, H. Fu, L. Shi, C. Pan, Q. Li, Y. Chu and W. Yu, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 2446-2451.
19. Z. Zhuang, W. Sheng and Y. Yan, *Adv Mater*, 2014, 26, 3950-3955.
20. N. Drăgan, M. Crișan, M. Răileanu, D. Crișan, A. Ianculescu, P. Oancea, S. Șomărescu, L. Todan, N. Stănică and B. Vasile, *Ceram. Int.*, 2014, 40, 12273-12284.
21. B. C. Campo, S. Ivanova, C. Gigola, C. Petit and M. A. Volpe, *Catal Today*, 2008, 133-135, 661-666.
22. A. S. P. Lovón, J. J. Lovón-Quintana, G. I. Almerindo, G. P. Valença, M. I. B. Bernardi, V. D. Araújo, T. S. Rodrigues, P. A. Robles-Dutenhefner and H. V. Fajardo, *J. Power Sources*, 2012, 216, 281-289.
23. R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry and C. Louis, *J. Catal.*, 2004, 222, 357-367.
24. S. K. Ghosh and T. Pal, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 4797-4862.

CHAPITRE IV
SYNTHÈSES DES PROPARGYLAMINES

Introduction :

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats des tests catalytiques en réaction de couplage AHA entre une amine, CH_2Cl_2 , et le phénylacétylène, des matériaux préparés dans le cadre de cette thèse (décrits précédemment). L'objectif étant de proposer une nouvelle méthode de synthèse de propargylamines simple et en « one pot » en utilisant des catalyseurs hétérogènes nanostructurés.

Ce chapitre est divisé en deux grandes parties, la première dédiée à l'étude des activités des catalyseurs monométalliques et la deuxième concerne l'étude des activités des catalyseurs bimétalliques.

Notons que, selon le mode d'activation des réactions, nous avons mené deux études parallèles la première utilisant un chauffage thermique et l'autre utilisant une activation micro-ondes.

I. Activités des catalyseurs monométalliques dans le couplage AHA :

Dans cette partie nous avons utilisé des catalyseurs à base d'or supportés sur CeO_2 et TiO_2 (Au/TiO_2 et Au/CeO_2), le catalyseur 2% Au/CeO_2 a été utilisé pour l'optimisation des conditions de la réaction.

I.1. Réactions sous activation thermique :**I.1.1. Optimisation des conditions de la réaction avec activation thermique :**

Dans un premier temps nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur les rendements des réactions et donc sur l'activité du catalyseur, et ce afin d'optimiser les conditions opératoires pour étudier par la suite les effets des catalyseurs. Pour cela, nous avons fait varier la nature du solvant et de la base ainsi que la température et le temps de la réaction.

Ces études ont été menées sur la réaction de couplage de phénylacétylène, CH_2Cl_2 et diéthylamine (schéma 1), le catalyseur utilisé étant le 2% Au/CeO_2 .

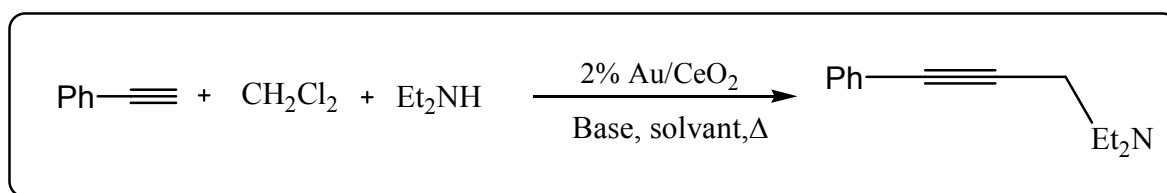


Schéma 1: Réaction de couplage entre le phénylacétylène, CH₂Cl₂ et la diéthylamine.

Le choix de ce catalyseur est justifié par le fait qu'il soit connu comme catalyseur très actif en couplage A3^{1,2}.

Les quantités de phénylacétylène (2 mmol), diéthylamine (2,2 mmol) et de la base (2 mmol) sont choisies de telle sorte à avoir une légère sur stœchiométrie de l'amine. Le dichlorométhane est utilisé en large excès.

1.1.1.1. Influence de la nature du solvant :

Pour cette étude nous avons fixé le DABCO comme base, la température à 65°C, le temps à 24 h et on a utilisé différents solvants. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Influence de la nature du solvant sur le couplage AHA.

<i>Entrée</i>	<i>solvants</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Rendement(%)</i>
1	DMSO	Sans catalyseur	0
2	DMSO	CeO ₂	0
3	DMSO	2%Au/CeO ₂	30
4	H ₂ O	2%Au/CeO ₂	44
5	CH ₃ CN	2%Au/CeO ₂	53
6	DMF	2%Au/CeO ₂	39
7	1, 4-Dioxane	2%Au/CeO ₂	0
8	CH ₂ Cl ₂	2%Au/CeO ₂	41
9	Sans solvant	2%Au/CeO ₂	24

Conditions de la réaction : Phénylacétylène (2,0 mmol), Et₂NH (2,2 mmol), CH₂Cl₂ (23,5 mmol), DABCO (2,0 mmol), solvant (3mL), 2%Au/CeO₂ (80 mg), 65°C, 24h.

Dans un premier temps nous avons vérifié la nécessité d'utiliser un catalyseur pour cette réaction. En effet, l'entrée 1 montre que la réaction ne se fait pas en absence du catalyseur. Par ailleurs, nous avons aussi utilisé l'oxyde de cériine (CeO₂) seul comme éventuel catalyseur et nous avons constaté que la réaction ne se faisait pas (entrée 2).

Cependant, l'utilisation du 2%Au/CeO₂ comme catalyseur permet d'avoir des rendements appréciables de propargylamines et ce avec tous les solvants utilisés (entrée 3-8) et même sans solvant (entrée 9).

Ces résultats confirment que les nanoparticules d'or sont responsables du couplage entre les 3 composées.

Si on examine l'influence de la nature du solvant sur les rendements des réactions, on s'aperçoit que :

- i) La réaction peut se faire même sans solvant (entrée 9), cependant le rendement reste assez faible (24%).
- ii) L'utilisation des solvants polaires comme DMSO, CH₃CN et H₂O permet d'avoir de bons rendements. Par contre, les solvants apolaires (1,4-dioxane) donnent des rendements plus faibles et cela est probablement lié à leurs pouvoirs peu ionisants et peu solvatants.
- iii) On remarque que le rendement est plus élevé avec les solvants polaires comme H₂O et CH₃CN qui égale à 44% et 53% respectivement ; l'utilisation de CH₂Cl₂ comme solvant donne aussi un rendement acceptable de 41%.

On peut dire que CH₃CN favorise cette réaction à cause de la meilleure solubilité des substrats organiques³.

1.1.1.2. Influence de la base :

Pour étudier l'effet de la nature de la base sur les rendements des réactions, différentes bases ont été testées avec l'acétonitrile comme solvant de la réaction, à une température de 65°C pendant 24h. Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Influence de la nature de la base sur le couplage AHA.

entrée	Base	Rendement (%)
1	DBU	40
2	DABCO	53
3	K ₂ CO ₃	24
4	CH ₃ COO-NH ₄ ⁺	30
5	Sans base	20

Conditions de la réaction : Phénylacétylène (2,0 mmol), Et₂NH (2,2 mmol), CH₂Cl₂ (23,5 mmol), base (2,0 mmol), CH₃CN (3 mL), 2% Au/ CeO₂ (80 mg), 65°C, 24h.

D'après le tableau 2, le DABCO et le DBU permettent d'avoir les meilleurs rendements (tableau 2, entrée 1 et 2). Se sont deux bases fortes comparées à K_2CO_3 et $CH_3COO^-NH_4^+$ (tableau 2, entrée 3 et 4). Le DABCO est connu comme étant une base forte qui agirait comme catalyseur dans certaines réactions en synthèse organique comme le couplage de Sonogashira même en absence d'un métal⁴.

Dans le cas de notre couplage AHA, la base a pour rôle d'arracher le H acide du phénylacétylène.

Rappelons, qu'en présence du DABCO mais en absence du catalyseur, la réaction ne s'est pas faite (tableau 1 entrée 1 et 2). Cela, suggère que le catalyseur active la réaction entre la base et le phénylacétylène permettant ainsi l'augmentation de la vitesse de déprotonation de ce dernier.

Notons aussi que le couplage peut se faire aussi en absence de la base avec un rendement non négligeable de 20%. Ainsi, en plus de son rôle de facilitateur de la réaction d'arrachement de l'hydrogène par la base, il jouerait aussi le rôle de la base. Ce rôle est probablement lié à la présence de sites basiques sur le support mais qui nécessiterait la présence de nanoparticules d'or pour les activer.

1.1.1.3. Influence de la température:

Nous avons étudié l'influence de la température de la réaction sur les rendements en utilisant le DABCO comme base et le CH_3CN comme solvant. La réaction a été menée pendant 24h. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure 1. On y remarque qu'à 25 °C la réaction ne s'effectue même pas. Nous avons mené par la suite la réaction à 40°C, température d'ébullition du CH_2Cl_2 , des traces de produit ont été obtenus avec un rendement très faible (5%). Cependant, l'augmentation de la température jusqu'à 65°C, température de reflux, a permis de multiplier le rendement par 10 (53%).

Notons enfin que l'augmentation de la température jusqu'à 120°C n'a pas permis d'améliorer les rendements de la réaction.

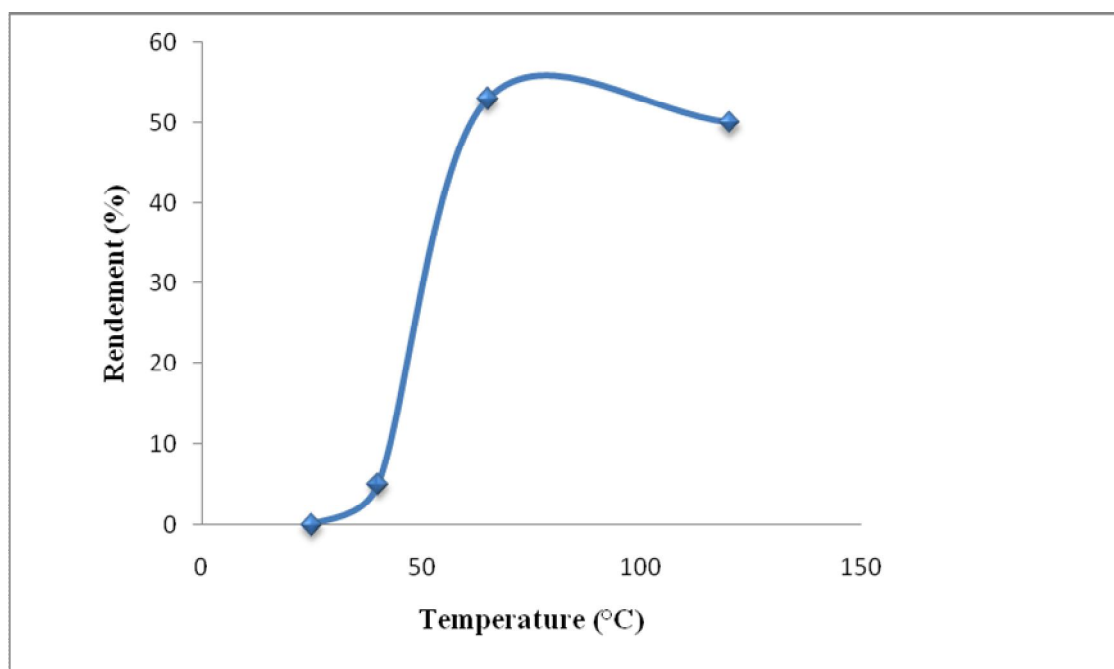


Figure 1: Influence de température sur la réaction de couplage AHA.

Conditions de la réaction : Phénylacétylène (2,0 mmol), Et₃NH (2,2 mmol), CH₂Cl₂ (23,5 mmol), DABCO (2,0 mmol), CH₃CN (3mL), 2%Au/CeO₂ (80 mg).

1.1.1.4. Influence du temps de la réaction :

Par ailleurs, nous avons étudié l'influence du temps de la réaction sur son rendement en utilisant le CH₃CN comme solvant, le DABCO comme base et une température de 65°C. Pour cela nous avons mené dans un premier temps la réaction pendant 24 h tout en faisant des prélèvements à différents temps que nous avons analysé par CCM sans séparer le produit final. Cette expérience a montré qu'au bout de 24 h la réaction est terminée. Par la suite nous avons prolongé le temps de la réaction jusqu'à 48 et 72 heures. Les rendements obtenus sont représentés sur la figure 2. Nous y remarquons que le rendement obtenu au bout de 24 h n'est pas amélioré par la suite.

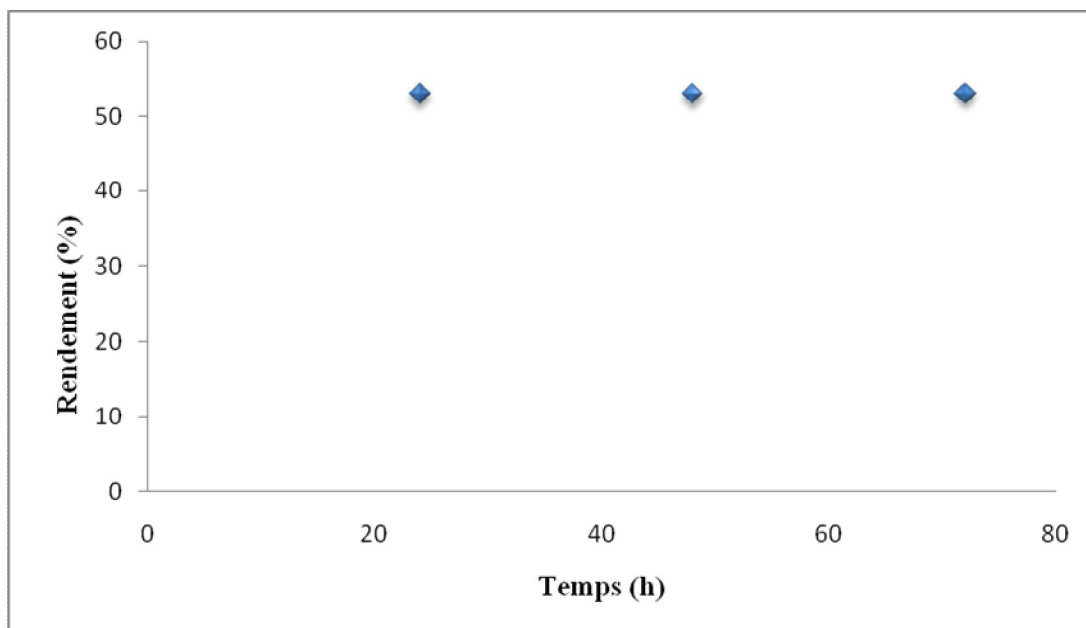


Figure 2: Influence du temps sur la réaction de couplage AHA.

Conditions de la réaction : Phénylacétylène (2,0 mmol), Et₂NH (2,2 mmol), CH₂Cl₂ (23,5 mmol), DABCO (2,0 mmol), CH₃CN (3mL), T= 65°C, 2%Au/CeO₂ (80 mg).

1.1.1.5. Conclusion :

A l'issu de cette étude, nous pouvons dire que :

- i. Les nanoparticules d'or activent la réaction de couplage AHA, probablement par l'activation de la déprotonation de l'alcyne par une base.
- ii. Il semble aussi que le catalyseur participe par les sites basiques du support à la déprotonation de l'alcyne.
- iii. L'utilisation d'une base forte comme le DABCO améliore les rendements de la réaction.
- iv. L'utilisation du CH₂Cl₂ comme solvant et réactif permet d'avoir un rendement appréciable (41%), cependant, l'utilisation d'un co-solvant polaire comme le CH₃CN permet d'améliorer les rendements de la réaction. Ce solvant semble avoir un rôle de stabilisateur du CH₂Cl₂ (retarde son évaporation).
- v. Les études des effets de température et de temps de réaction ont montré que les meilleurs rendements sont obtenus pour 65°C et 24 heures.

Enfin, au vu de ces résultats nous avons adopté les conditions de réaction suivantes pour le reste des études réalisées avec un chauffage thermique :

Couplage : Phénylacétylène (2 mmol), CH₂Cl₂ (23,5 mmol) et amine (2,2 mmol),

Base: DABCO (2 mmol),

Co-solvant: CH₃CN (3mL),

Catalyseur : 80 mg,

Température : 65°C (reflux),

Temps de réaction : 24 heures.

I.1.2. Synthèses de différentes propargylamines à partir de différentes amines :

Après avoir montré dans les études précédentes (optimisation des conditions de la réaction) la faisabilité d'un couplage AHA en présence d'un catalyseur hétérogène, en l'occurrence les nanoparticules d'or déposées sur cérine, nous nous sommes proposé de vérifier si cette méthode de synthèse de propargylamines serait faisable en utilisant différentes amines de départ (Schéma 2).

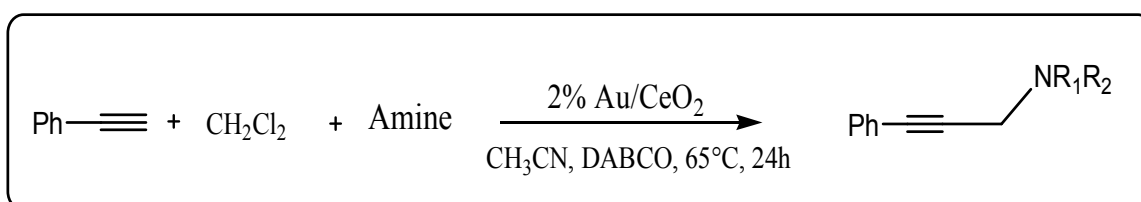
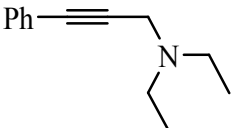
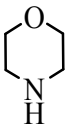
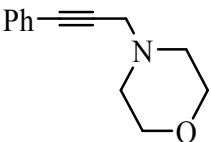
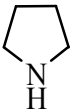
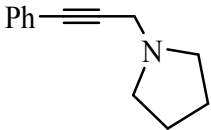
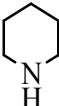
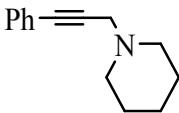
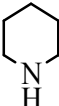
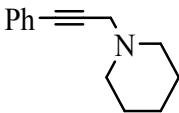
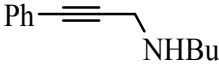
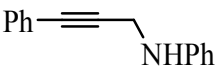


Schéma 2: Réaction de couplage entre le phénylacétylène, CH₂Cl₂ et une amine.

Pour cela nous avons utilisé le même catalyseur (2%Au/CeO₂) en adoptant les conditions opératoires précédemment établies. Les résultats obtenus dans cette étude sont représentés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Influence de la nature des amines sur la réaction de couplage AHA.

Entrée	Amine	Produit	Rendement (%)
1			53
2			55
3			53
4			59
5			60 ^a
6	BuNH ₂		0
7	PhNH ₂		0

Conditions de la réaction : Phénylacétylène (2,0 mmol), amine (2,2 mmol), CH₂Cl₂ (23,5 mmol), DABCO (2,0 mmol), CH₃CN (3 mL), 2% Au/CeO₂ (80 mg), 65°C, 24h. ^a après 48h.

Le tableau 3 montre que le couplage AHA en présence du catalyseur 2%Au/CeO₂ peut se faire avec différentes amines secondaires utilisées dans ce travail. Les rendements en propargylamines s'étalent entre 53% et 60% (tableau 3, entrées 1-5). Par contre, l'utilisation des amines primaires ne permet pas de synthétiser les propargylamines correspondantes. Ce constat est vrai pour une amine aliphatique (tableau 3, entrée 6) ou une amine aromatique (tableau 3, entrée 7).

Ces résultats peuvent être expliqués en termes de nucléophilie. En effet, les amines secondaires comme pipéridine, morpholine, pyrrolidine, etc... sont plus actives parce qu'elles sont plus nucléophiles que les amines primaires.

Par ailleurs, nous avons aussi utilisé une diamine primaire et nous avons constaté que la propargylamine correspondante (Schéma 3) n'a pas été produite.

Ces résultats nous laissent penser que le mécanisme réactionnel passe par une attaque nucléophile.

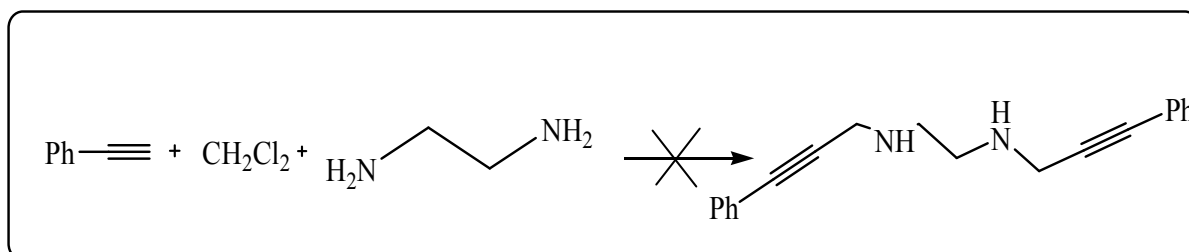
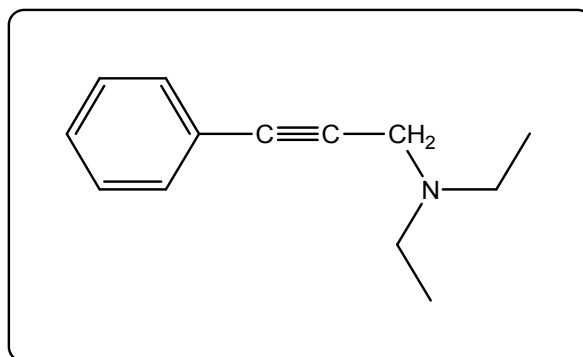


Schéma 3: Réaction de couplage AHA entre le phénylacétylène, CH_2Cl_2 et une diamine

Conditions de la réaction avec une diamine : Phénylacétylène (2,0 mmol), diamine (1 mmol), CH_2Cl_2 (23,5 mmol), DABCO (2,0 mmol), CH_3CN (3 mL), 2% Au / CeO_2 (80 mg), 65°C , 24h.

1.1.3. Analyses et identification des propargylamines synthétisées :

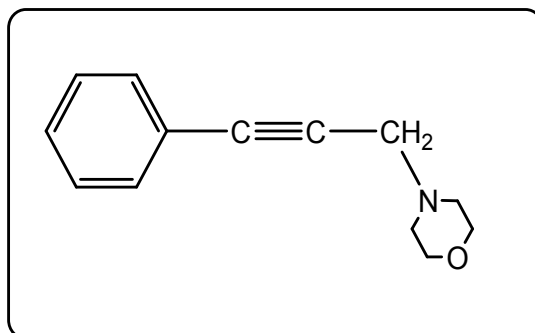
Les propargylamines synthétisées dans le cadre de ce travail ont été identifiées par IR, GC-MS et RMN proton ^1H et ^{13}C . Les structures et les caractéristiques de ces propargylamines sont présentées ci-dessous.



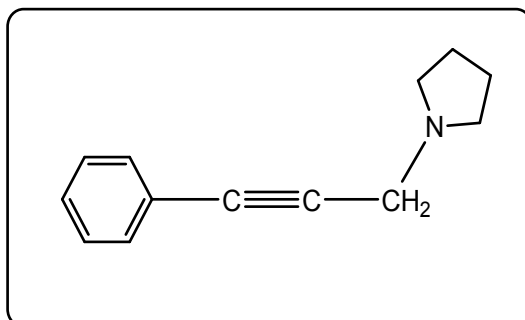
N, N-Diethyl-3-phénylprop-2-yn-1-amine

Liquide jaune, $R_f = 0,5$ (50:50 Ethyle Acétate/Hexane), RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) (δ ppm): 1,10-1,136 (t, 6H, 2CH_3), 2,60-2,66 (q, 4H, 2CH_2), 3,643 (s, 2H, CH_2), 7,27–7,30 (m, 3H_{ar}), 7,41–7,43 (m, 2H_{ar});

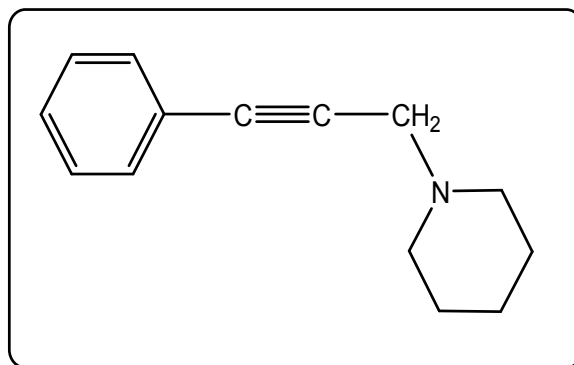
RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) (δ ppm): 11,61 (2C), 40,44 (1C), 46,31 (2C), 83,34 (1C), 83,96 (1C), 122,35 (1C), 126,89 (2C), 127,20 (1C), 130,69 (2C); MS: $m/z = 188,089$, 115,027 ($-\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), IR (ν, cm^{-1}) = 760, 689, 1198, 1320.

**4-(3-phénylprop-2-ynyl) morpholine**

Liquide marron, $R_f=0,27$ (50:50 Ethyle Acétate/Hexane) , RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) (δ ppm): 2,62-2,64 (t, $4\text{H}_{\text{morpholine}}$), 3,74-3,77 (t, 4H), 3,49 (s, 2H), 7,28–7,29 (m, 3H_{ar}), 7,41–7,43 (m, 2H_{ar}); RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) (δ ppm): 48,08 (1C), 52,45 (2C), 66,90 (2C) , 84,09 (1C) , 85,58 (1C), 122,98 (1C), 128,17 (2C) , 128,26 (1C), 131,71 (2C). EI-MS (m/z): 100,115 (-102, morpholine- CH_2), 115,0975(-87, morpholine), 202,1932 (100%, $\text{M}+\text{H}$); IR (ν , cm^{-1}) = 690, 754, 1120, 1288, 1346, 1452, 1489, 1598, 2959, 3056.

**1-(3-phénylprop-2-ynyl)pyrrolidine**

Liquide jaune visqueux , $R_f= 0,19$ (50:50 Ethyle Acétate/Hexane) , RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) (δ ppm): 1,81-1,860 (q, $4\text{H}_{\text{pyrrolidine}}$), 2,758- 2,800 (t, $4\text{H}_{\text{pyrrolidine}}$), 3,67 (s, 2H, CH_2), 7,259–7,254 (dd, H_{ar}), 7,371–7,395 (m, H_{ar}); RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) (δ ppm): 23,89 (2C), 43,70 (1C), 52,48 (2C) , 83,79 (1C), 85,39 (1C), 122,82 (1C), 128,3 (3C) , 131,77 (2C); (ν , cm^{-1}) = 675, 866, 1123, 1265, 1508, 1642, 1684, 2346, 2933.

**1-(3-phénylprop-2-ynyl)piperidine**

Liquide marron claire, $R_f = 0,4$ (50:50 Ethyle Acétate/Hexane), RMN ^1H (CDCl_3 , 250 MHz) (δ ppm): 1,38-1,46 (m, $6\text{H}_{\text{piperidine}}$), 1,59-1,65 (m, $4\text{H}_{\text{piperidine}}$), 3,44 (s, 2H), 7,25-7,27 (t, 2H_{ar}), 7,39-7,42 (m, 3H_{ar}); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 62,9 MHz) (δ ppm): 23,94 (1C), 30,95 (1C), 48,49 (2C), 53,47 (2C), 85,02 (1C), 85,03 (1C), 123,30 (1C), 127,98 (2C), 128,22 (1C), 131,72 (2C).

IR (ν , cm^{-1}) = 695, 753, 1158, 1366, 1452, 1736, 2347, 2800, 2804, 2943.

1.1.4. Influence de la teneur en or :

Après avoir optimisé les conditions opératoires de la réaction de couplage AHA en présence du catalyseur 2% Au/CeO_2 et étudié l'utilisation de cette méthode de synthèse pour différentes propargylamines à partir de différentes amines, nous nous proposons d'étudier les caractéristiques du catalyseur. Pour cela, nous avons étudié l'influence de la teneur en or du catalyseur x% Au/CeO_2 sur le rendement en propargylamine en réaction de couplage de phénylacétylène, diéthylamine et dichlorométhane réalisée dans les conditions opératoires préalablement établies. Les résultats sont représentés dans la figure 3.

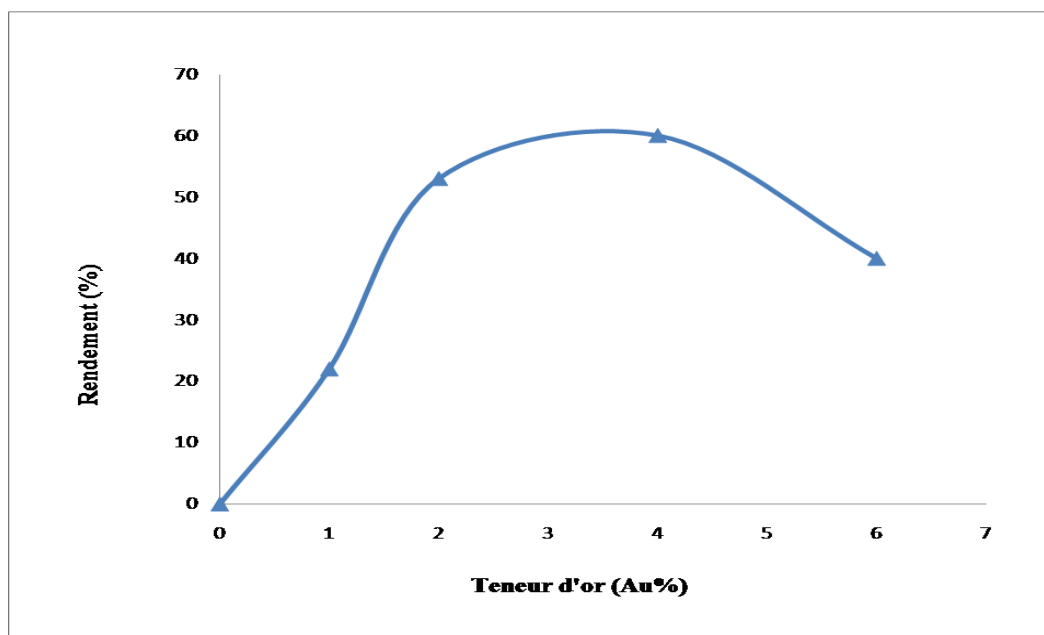


Figure 3: Influence de la teneur en or sur la réaction de couplage AHA sur les catalyseurs x% Au/CeO₂.

Conditions de la réaction : Phénylacétylène (2,0 mmol), Et₂NH (2,2 mmol), CH₂Cl₂ (23,5 mmol), DABCO (2,0 mmol), CH₃CN (3 mL), catalyseur (80 mg), 65°C, 24h.

L'augmentation de la teneur d'or déposé sur CeO₂ induit une augmentation du rendement en propargylamine pour les teneurs 1, 2 et 4% puis une baisse du rendement pour la teneur 6%. Cet effet pourrait être expliqué par les tailles des nanoparticules d'or. Pour cela, nous avons calculé les TON des catalyseurs. Les valeurs des TON représentées sur le tableau 4 montrent que les nanoparticules de tailles moyennes de 5 et 9 nm sont les plus actives. Cette activité diminue pour les nanoparticules de tailles moyennes de 10 nm.

Tableau 4 : TON et dmoy des catalyseurs x%Au/CeO₂ en réaction de couplage AHA

Catalyseur	dmoy	TON
1% Au/CeO ₂	5	6370
2% Au/CeO ₂	5	7671
4% Au/CeO ₂	9	7816
6% Au/CeO ₂	10	3860

Conditions de la réaction : Phénylacétylène (2,0 mmol), Et₂NH (2,2 mmol), CH₂Cl₂ (23,5 mmol), DABCO (2,0 mmol), CH₃CN (3 mL), catalyseur (80 mg), 65°C, 24h.

Néanmoins, il est difficile de relier la grande baisse du TON en passant des NPs d'or à 9 nm aux NPs à 10 nm. En effet, le calcul des tailles moyennes est un calcul statistique et donc les

NPs à 9 nm et à 10 nm de tailles moyennes sont comparables. C'est pour cette raison, qu'il est préférable de raisonner sur la base des populations des NPs et non sur la base des tailles moyennes.

Ainsi en considérant les histogrammes de distribution des tailles des catalyseurs 4%Au/CeO₂, et 6%Au/CeO₂, les populations des nanoparticules sont de l'ordre de 5 nm à 7 nm, et 3 nm à 12nm respectivement, en plus la distribution avec 6% Au/CeO₂ est plus hétérogène que les autres catalyseurs.

Ce raisonnement sera plus développer dans le chapitre discussion et ce en comparant les résultats des tests catalytiques avec ceux des caractérisations des catalyseurs et notamment la microscopie électronique.

Afin de mieux comprendre ces effets de teneur et de tailles des NPs, nous avons cherché à préparer des catalyseurs avec différentes teneurs en or mais des tailles de particules comparables. Cela étant très difficile avec la cérine comme support, puisqu'elle favorise l'agglomération des particules pour les grandes teneurs en métal, nous avons opté à la préparation de nanoparticules d'or supportés sur TiO₂. Le TiO₂ à un PCN égal à celui de la CeO₂, c'est donc un oxyde avec une basicité comparable à celle de la CeO₂, par contre il permet de stabiliser les petites NPs d'or même à des teneurs élevées.

Ces catalyseurs x%Au/ TiO₂ (x% =1, 2, 4 et 6) ainsi préparés ont été testés dans la même réaction AHA et dans les mêmes conditions que les catalyseurs x%Au/ CeO₂.

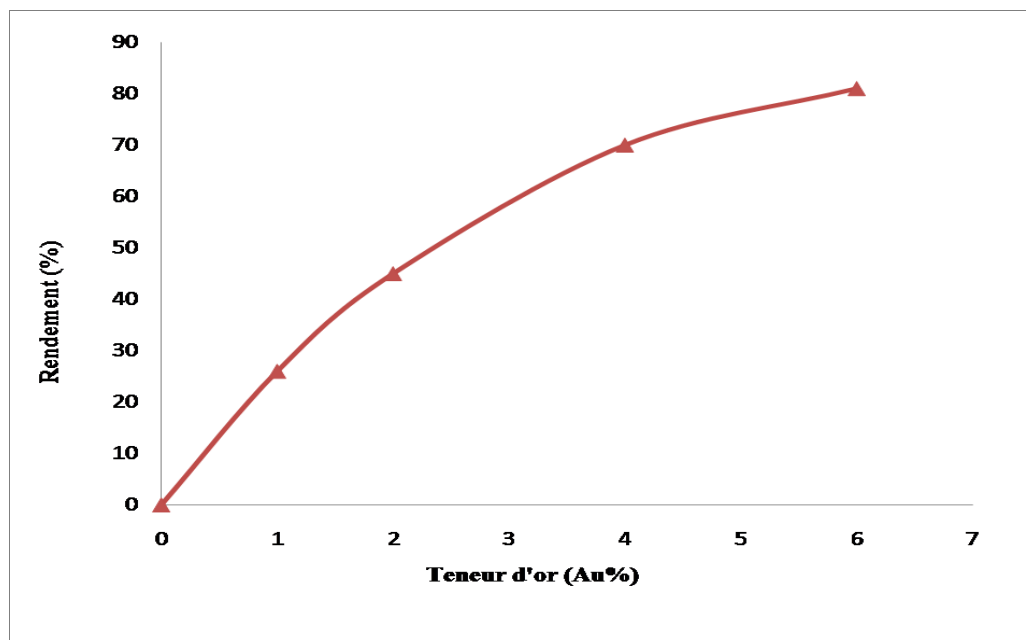


Figure 4: Influence de la teneur en or sur la réaction de couplage AHA sur les catalyseurs x% Au/TiO₂.

Conditions de la réaction : Phénylacétylène (2,0 mmol), Et₂NH (2,2 mmol), CH₂Cl₂ (23,5 mmol), DABCO (2,0 mmol), CH₃CN (3 mL), catalyseur (80 mg), 65°C, 24h.

Les résultats obtenus pour cette étude sont représentés sur la figure 4. Nous remarquons que le rendement en propargylamine augmente presque de manière linéaire avec l'augmentation de la teneur or. Ce résultat était prévisible et confirme l'explication que nous avons apporté dans le cas de x%Au/CeO₂. En effet, tous les catalyseurs x%Au/TiO₂ que nous avons testé ont des NPs de tailles moyennes comparables (3nm à 5nm) et des populations aussi comparables (2nm à 4nm), et donc l'augmentation des rendements est due à l'augmentation du nombre de sites métalliques actifs. Par ailleurs, le calcul des TON des catalyseurs représentés dans le tableau 5, montre que pour les NPs d'or déposées sur CeO₂ ou sur TiO₂ avec des tailles moyennes égales, et même des populations comparables, ont des activités du même ordre (TON = 6300-7600). Cependant, nous remarquons que pour NPs de très petites tailles ($d_{moy} = 3\text{nm}$) les TON baissent.

Tableau 5 : TON et d_{moy} des catalyseurs x%Au/TiO₂ en réaction de couplage AHA

Catalyseur	d_{moy}	TON
1% Au/TiO ₂	5	7527
2% Au/TiO ₂	5	6514
4% Au/TiO ₂	3	3040
6% Au/TiO ₂	3	2345

Conditions de la réaction : Phénylacétylène (2,0 mmol), Et₂NH (2,2 mmol), CH₂Cl₂ (23,5 mmol), DABCO (2,0 mmol), CH₃CN (3 mL), catalyseur (80 mg), 65°C, 24h.

1.2. Réactions sous activation Micro-ondes :

Dans l'objectif d'examiner l'influence du mode d'activation de la réaction sur les rendements en propargylamines, nous avons étudié la réaction de couplage de phénylacétylène, dichlorométhane et diéthylamine AHA sous activation micro-ondes.

L'objectif étant de voir la possibilité de faire cette réaction en appliquant certains principes de la chimie verte, notamment le gain du temps et éventuellement une économie de quelques éléments du mélange réactionnel (co-solvant, base,...)

1.2.1. Optimisation des conditions de la réaction sous activation micro-ondes :

Dans cette partie du travail, nous avons réalisé quelques tests préliminaires afin mettre au point un mode opératoire dans lequel nous pourrions réaliser le couplage AHA en éliminant

la base et le co-solvant. Pour cela nous avons mené les réactions en utilisant le 2% Au/CeO_2 (80 mg) comme catalyseur. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau 6: Optimisation de la réaction AHA sous activation micro-onde.

<i>Entrée</i>	1	2	3	4	5
<i>Phénylacétylène (mmol)</i>	2	2	2	2	2
<i>DCM (mL)</i>	1,5	4,5	4,5	4,5	4,5
<i>Co-solvant CH₃CN (mL)</i>	3	0	0	0	0
<i>Base DABCO (mmol)</i>	2	2	0	0	0
<i>Amine Diéthylamine (mmol)</i>	2,2	2,2	2,2	4,4	6,6
<i>Temps (min)</i>	2x3	2x3	2x3	2x11	2x11
<i>Rdt (%)</i>	20	33	20	25	42

Dans un premier temps nous avons réalisé la réaction avec les conditions établies dans le cas de l'activation thermique. Le rendement obtenu (20% - tableau 6 entrée 1) est nettement inférieur à celui obtenu sous activation thermique qui était de 53%. Par la suite, nous avons remplacé le co-solvant (CH_3CN) par CH_2Cl_2 . Cela a permis d'augmenter le rendement jusqu'à 33% (tableau 6 entrée 2).

Dans une troisième expérience nous avons réalisé la réaction sans la base et nous avons obtenu un rendement de 20% (tableau 6 entrée 3). Ce rendement est certainement inférieur que précédemment, mais il nous a permis de constater que le couplage AHA en présence de NPs d'or peut se faire. Ainsi, afin d'améliorer le rendement de la réaction, nous avons procédé à l'ajustement de la quantité de l'amine et du temps de réaction. Enfin, nous avons

adopté les conditions opératoires décrites dans (tableau 6 entrée 5) pour lesquelles un rendement de 42% a été obtenu.

Suite à cette étude, nous pouvons dire qu'il est possible de synthétiser des propargylamines par couplage AHA sous activation micro-ondes en utilisant des NPs d'or déposées sur la cérine comme catalyseur et en s'affranchissant du co-solvant et de la base ajoutée.

1.2.2. Etude de l'influence de la masse du catalyseur :

Les résultats obtenus dans l'étude précédente sont encourageantes. Néanmoins, le rendement obtenu (42%) reste inférieur par rapport à celui obtenu avec une activation thermique (53%) mais en présence d'un co-solvant et de la base ajoutée.

C'est pour cette raison, que nous nous sommes proposé d'examiner certains paramètres concernant le catalyseur.

Dans un premier temps nous avons étudié l'influence de la masse du catalyseur 2%Au/CeO₂ sur le rendement en propargylamine, la réaction étant réalisée sous activation micro-ondes avec les conditions établies précédemment (optimisation des conditions opératoires sous micro-ondes). La figure 5 regroupe les résultats obtenus. Nous constatons que le rendement augmente de manière proportionnelle en fonction de la masse du catalyseur jusqu'à 100 mg pour atteindre 57%, après quoi cette valeur change peu même si nous continuons d'augmenter la masse du catalyseur. Nous avons donc retenu cette masse pour la suite des travaux.

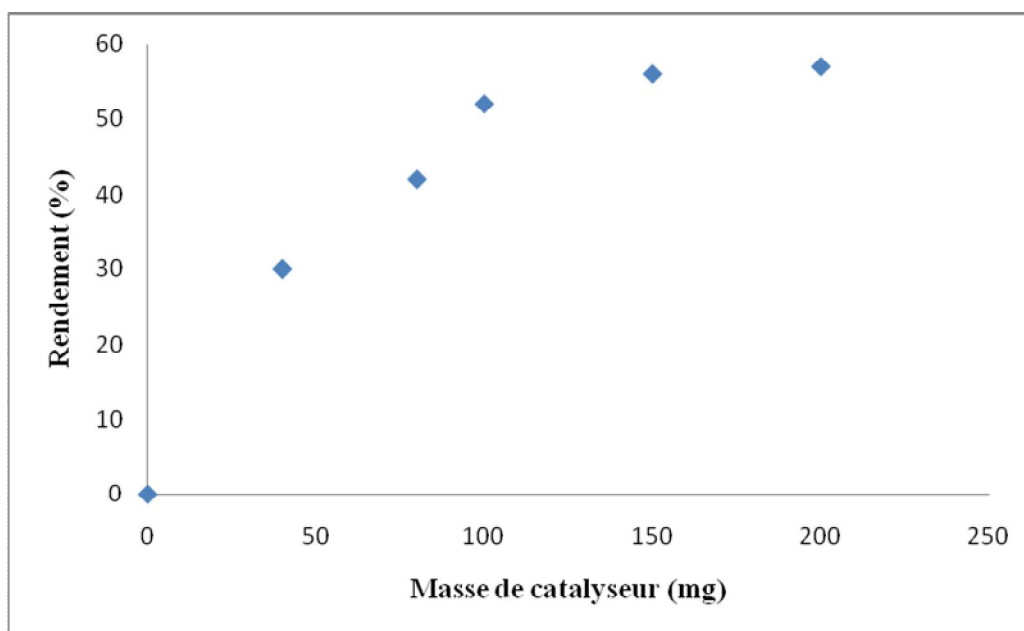


Figure 5: Influence de la masse du catalyseur sur la réaction de couplage AHA

Conditions de la réaction : Phénylacétylène (2,0 mmol), Et₃NH (6,6 mmol), CH₂Cl₂ (4,5 mL), 2x11 min, catalyseur (100mg), activation micro-ondes.

1.2.3. Etude de l'influence de la nature du support :

Dans les conditions opératoires adoptées pour l'étude de la réaction de couplage AHA avec les NPs d'or sous activation micro-ondes, nous avons retenu de travailler en absence d'une base ajoutée. Comme, il est connu que ce type de réactions nécessite la présence d'une base pour arracher le H acétylénique, nous avons voulu savoir si ce rôle serait joué par le support du catalyseur. Nous avons donc préparé et testé une série de catalyseur à 1% en teneur d'or supporté sur différents oxydes commerciaux.

Le choix des supports s'est fait de telle sorte à avoir des oxydes avec des PCN fortement basiques (MgO, CaO, ZnO), neutres à légèrement acides (Fe₂O₃, ZrO₂, CeO₂, TiO₂) et très acide (SiO₂).

Les rendements en propargylamines obtenus sont regroupés dans le tableau 7.

Au vu des résultats de cette étude, nous pouvons établir une échelle de l'ordre de réactivité décroissant des catalyseurs selon les oxydes utilisés comme supports. Cette échelle serait la suivante :

Au/TiO₂- Au/ZnO- Au/SiO₂- Au/CeO₂- Au/ZrO₂> Au/CaO- Au/Fe₂O₃ - Au/Al₂O₃- Au/MgO- Au/CuO.

L'examen de cette échelle montre que les catalyseurs ayant des oxydes basiques comme supports (CaO, MgO, CuO) sont moins réactifs que ceux qui ont des oxydes amphotères ou même acides comme supports (TiO₂, ZnO, SiO₂, CeO₂, ZrO₂).

Tableau 7: Influence de la nature du support sur la réaction de couplage AHA sous activation micro-ondes.

<i>Entrée</i>	<i>catalyseur</i>	<i>Rendement (%)</i>
1	1%Au/CeO ₂	17
2	1%Au/Fe ₂ O ₃	09
3	1%Au/MgO	08
4	1%Au/CaO	12
5	1%Au/ZnO	20
6	1%Au/CuO	10
7	1%Au/SiO ₂	18
8	1%Au/TiO ₂	25
9	1%Au/ZrO ₂	16
10	1%Au/Al ₂ O ₃	12

Conditions de la réaction : Phénylacétylène (2,0 mmol), Et₂NH (6,6 mmol), CH₂Cl₂ (4,5 mL), 2x11 min, catalyseur (100mg), activation micro-ondes.

Au bout de cette étude, il est donc très difficile de mettre en évidence un effet du support qui serait lié à son activité en tant qu'une base sans exclure son existence d'une manière certaine. Néanmoins, cette étude prouve l'existence d'un effet support sur l'activité du catalyseur et donc des NPs d'or. Cet effet pourrait être expliqué par les interactions métal-support qui favoriseraient des états d'oxydation des NPs d'or selon l'oxyde utilisé.

Effectivement, la caractérisation de ces catalyseurs par DRUV-Vis a montré une certaine différence entre les états d'oxydations des NPs d'or selon les supports utilisés. Ainsi, les NPs d'or déposées sur TiO₂, ZnO, et CeO₂, présentent une population plus riche en cations Au³⁺, Au⁺ et Au^{δ+} que les espèces réduites Au⁰. Cependant, les catalyseurs d'or déposés sur CaO, MgO, CuO sont plus riches en espèces Au⁰.

Il semble donc que les NPs d'or à des états d'oxydation positifs favoriseraient la réaction de couplage AHA. Cette conclusion est en parfait accord avec ce qui est connu dans le cas du couplage A3 pour la synthèse d'une propargylamine à partir de phénylacétylène,

benzaldéhyde et pipéridine^{1, 5} où il a été démontré par XPS que les espèces cationiques Au^+ , et Au^{3+} sont les plus actives dans ce type de réactions.

Par ailleurs, nous avons constaté dans le cas des catalyseurs Au/CaO et Au/MgO la formation d'un autre produit issu d'un homo-couplage des alcynes (Schéma 4). Ces types de réactions sont décrits dans la littérature^{6,7}. La présence de ces produits (1,4-diphénylbuta-1,3-diyne) a été mise en évidence par CCM, RMN ^{13}C et RMN ^1H .

1,4-diphénylbuta-1,3-diyne : Un solide blanc $R_f = 0,85$ (50 :50 Ethyle acétate / Hexane) ; RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) d: 7,42–7,44 (m, 4H), 7,24–7,27 (m, 6H); RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) d: 132,5, 130, 128, 122, 81,2, 74,37.

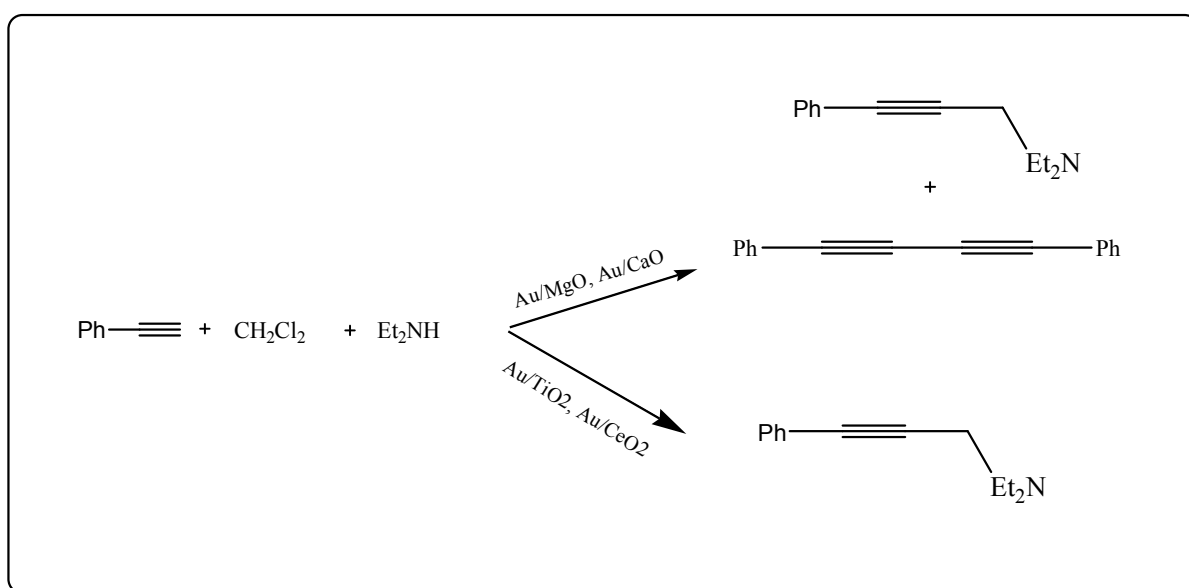


Schéma 4: Différents produits issus de la réaction de couplage AHA avec différents supports pour les nanoparticules d'or.

Conditions de la réaction : Phénylacétylène (2,0 mmol), Et_2NH (6,6 mmol), CH_2Cl_2 (4,5 mL), 2x11 min, catalyseur (100 mg), activation micro-ondes.

Ainsi, en conclusion pour cette étude nous pouvons dire que :

- Il est difficile de mettre en évidence l'intervention directe du support dans la réaction en tant que base sans pour cela avoir suffisamment d'informations permettant d'exclure cet apport.
- Les espèces Au^{3+} , Au^+ et $\text{Au}^{\delta+}$ semblent plus actifs que les espèces Au^0 pour la réaction de couplage AHA. Un effet d'orientation de la réaction peut être évoqué dans ce cas. Les NPs Au^{3+} , Au^+ et $\text{Au}^{\delta+}$ orienteraient vers un couplage AHA alors que les NPs Au^0 orienteraient vers un homo-couplage des alcynes.

- iii. Les oxydes permettant donc de stabiliser les NPs d'or dans des états d'oxydation positifs sont recommandés pour servir de supports pour les catalyseurs à base d'or actifs en réactions de couplage AHA. Nous retiendrons particulièrement TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , ZnO et SiO_2 .

1.2.4. Influence de la teneur en or:

Dans cette partie nous nous sommes intéressé à étudier l'influence de la teneur en or sur les rendements en propargylamines en réaction de couplage du phénylacétylène, dichlorométhane et diéthylamine (AHA) sous activation micro-ondes en présence des catalyseurs $x\%\text{Au}/\text{CeO}_2$ et $x\%\text{Au}/\text{TiO}_2$. Nous examinerons les résultats obtenus en les comparant avec ceux obtenus dans le cas de l'activation thermique.

Les figures 6 et 7 représentent les évolutions des rendements en propargylamines en fonctions des teneurs en or en réactions sous activation micro-ondes comparées à celles obtenus sous activation thermique pour les catalyseurs $x\%\text{Au}/\text{CeO}_2$ et $x\%\text{Au}/\text{TiO}_2$ respectivement.

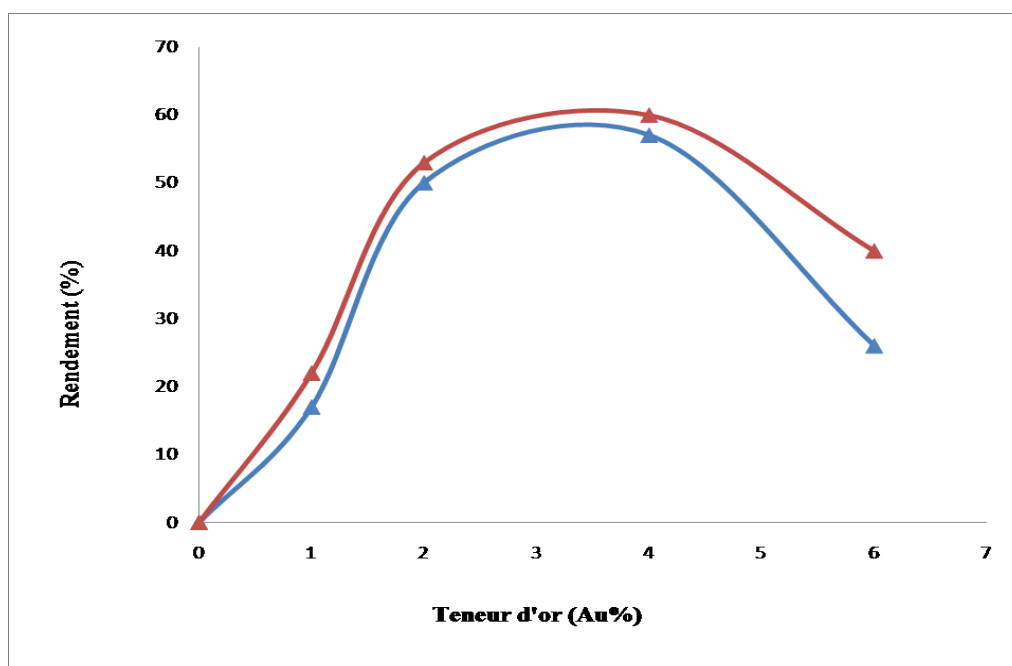


Figure 6: Influence de la teneur d'or sur l'activité des catalyseurs $x\%\text{Au}/\text{CeO}_2$ en réaction de couplage AHA

Activation micro-ondes (▲) et activation thermique (▲).

Conditions de la réaction (▲): Phénylacétylène (2,0 mmol), Et_2NH (2,2 mmol), CH_2Cl_2 (23,5 mmol), DABCO (2,0 mmol), CH_3CN (3 mL), $2\%\text{Au}/\text{CeO}_2$ (80 mg).

Conditions de la réaction (▲): Phénylacétylène (2,0 mmol), Et_2NH (6,6 mmol), CH_2Cl_2 (4,5 mL), 2x11 min, catalyseur (100 mg), activation micro-ondes.

Nous constatons pour les catalyseurs Au/CeO₂ (figure 6) que l'évolution des rendements en fonction de la teneur en or pour l'activation sous micro-ondes et largement comparable à celle obtenu sous activation thermique. En effet, dans les deux cas le rendement augmente avec l'augmentation de la teneur en or jusqu'à un maximum d'environ 60% pour le catalyseur à 4%Au/CeO₂ puis le rendement diminue pour le catalyseur 6%Au/CeO₂. Cela laisse penser que l'activation sous micro-ondes n'a pas d'effet sur la structure du catalyseur mais agit seulement sur les constituants de la réaction.

Pour les catalyseurs Au/TiO₂ (figure 7), les évolutions des rendements en fonction de la teneur en or pour l'activation sous micro-ondes et l'activation thermique sont comparable en termes d'allures. Par contre, nous constatons que les rendements dans le cas de l'activation sous micro-ondes sont toujours inférieurs que dans le cas de l'activation thermique.

Ainsi, contrairement aux catalyseurs Au/CeO₂ les catalyseurs Au/TiO₂ sont modifiés par l'activation sous micro-ondes.

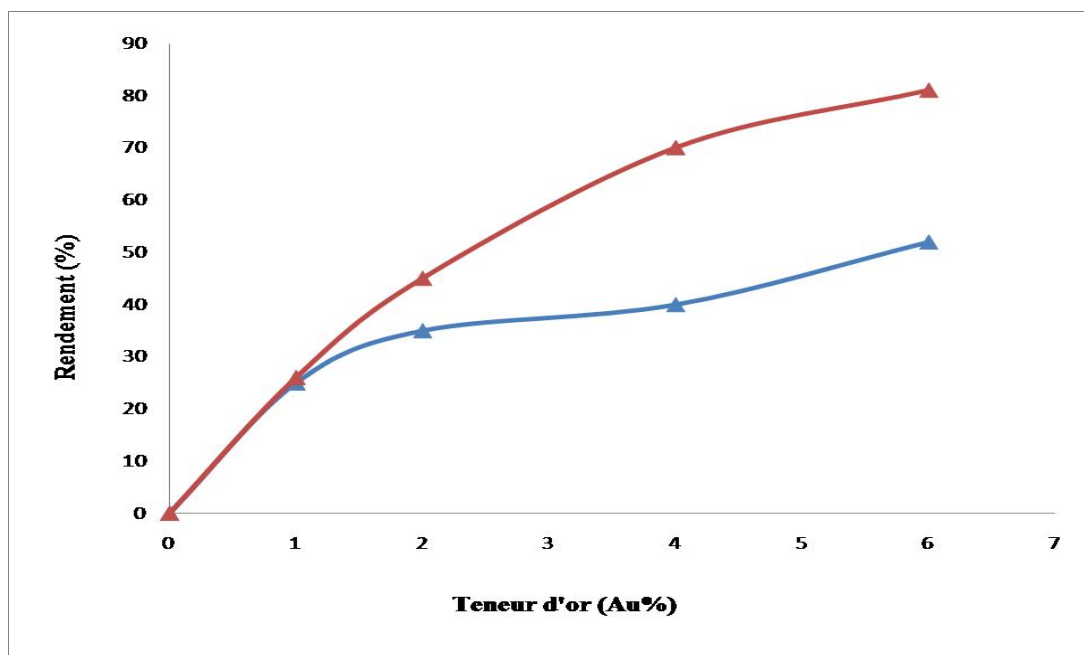


Figure 7: Influence de la teneur d'or sur l'activité des catalyseurs x%Au/TiO₂ en réaction de couplage AHA
Activation micro-ondes (▲) et activation thermique (▲).

Conditions de la réaction (▲): Phénylacétylène (2,0 mmol), Et₂NH (2,2 mmol), CH₂Cl₂ (23,5 mmol), DABCO (2,0 mmol), CH₃CN (3mL), 2%Au/CeO₂ (80 mg).

Conditions de la réaction (▲): Phénylacétylène (2,0 mmol), Et₂NH (6,6 mmol), CH₂Cl₂ (4,5 mL), 2x11 min, catalyseur (100 mg), activation micro-ondes.

II. Activités des catalyseurs bimétalliques dans le couplage AHA :

L'objectif de cette partie 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. Ainsi, différents catalyseurs bimétalliques supportés sont utilisés pour la première fois dans la réaction de couplage AHA. Les catalyseurs bimétalliques utilisés sont Au-Co/CeO₂ et Au-Co/TiO₂.

Pour cette étude nous avons adopté les conditions opératoires préalablement établies dans le cas de l'activation thermique.

II.1. Activités 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 8).

Tableau 8 : Comparaison entre les rendements obtenus en réaction de couplage AHA avec le catalyseur bimétallique et les catalyseurs monométalliques correspondants

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

Conditions de la réaction : Phénylacétylène (2,0 mmol), Et₂NH (2,2 mmol), CH₂Cl₂ (23,5 mmol), DABCO (2,0 mmol), CH₃CN (3 mL), catalyseur (80 mg), 65°C, 24h.

Les résultats reportés sur le tableau 8 montrent 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 (Rd = 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 le rendement obtenu avec le catalyseur bimétallique est largement supérieur à la somme des rendements des deux catalyseurs monométalliques.

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

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

II.1.1. 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 catalyseur Au-Co/CeO₂ avec une teneur de 1% fixe pour l'or et des teneurs variables de Co (1%, 2% et 4%).

Ces catalyseurs ainsi préparés ont été testés en réaction de couplage AHA de phénylacétylène, CH₂Cl₂ et diéthylamine.

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 au NPs d'or pour la réaction de couplage AHA.

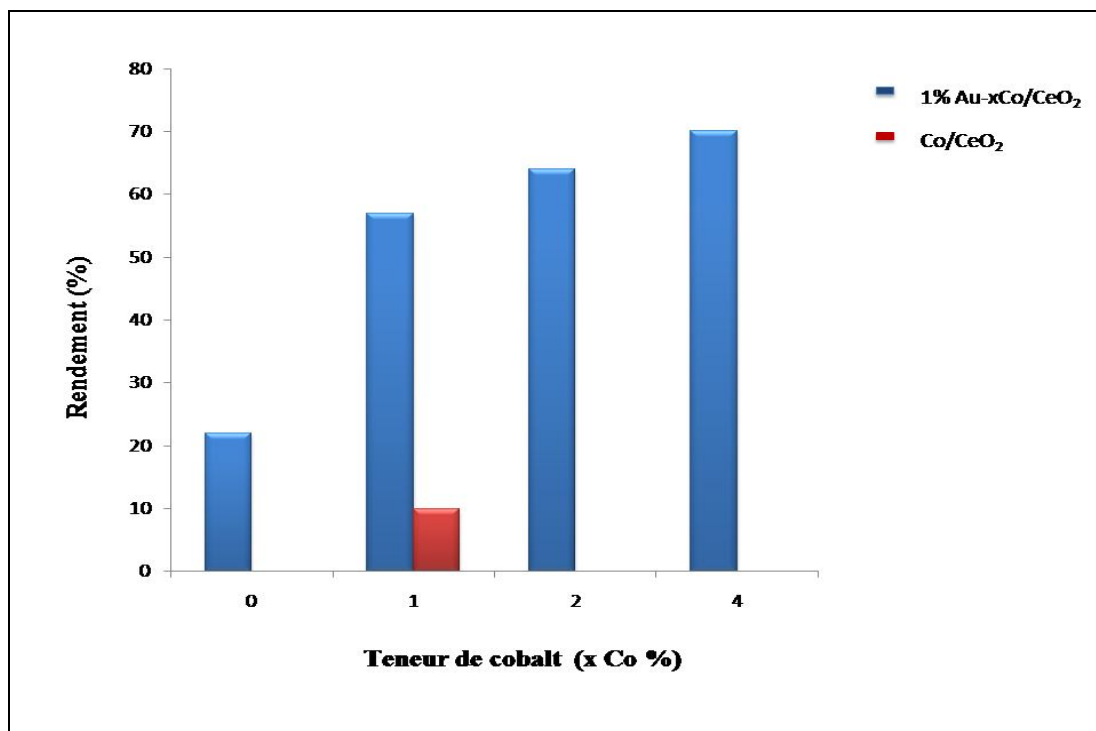


Figure 8: Evolution du rendement de la réaction de couplage AHA en fonction de l'évolution de la teneur en cobalt dans le catalyseur bimétallique 1%Au-x% Co/CeO₂.

Conditions de la réaction : Phénylacétylène (1,0 mmol), Et₂NH (2,2mmol), CH₂Cl₂ (23,5 mmol), DABCO (2,0 mmol), CH₃CN (3 mL), 1% Au-x% Co/CeO₂ (80 mg), 65°C, 24h.

II.2. Activités des catalyseurs bimétalliques Au-Co/TiO₂ :

II.2.1. Etude de l'influence de la teneur de cobalt :

De même pour le catalyseur x%Au-x%Co/TiO₂, différents teneurs de cobalt ont été utilisées. Dans cette étude nous avons aussi préparé une série de catalyseurs monométalliques à base de cobalt avec différentes teneurs afin de les comparer directement avec le catalyseur bimétallique ayant la même teneur en cobalt. Une comparaison entre les rendements obtenus avec les catalyseurs bimétalliques et monométalliques est représentée sur la figure 9.

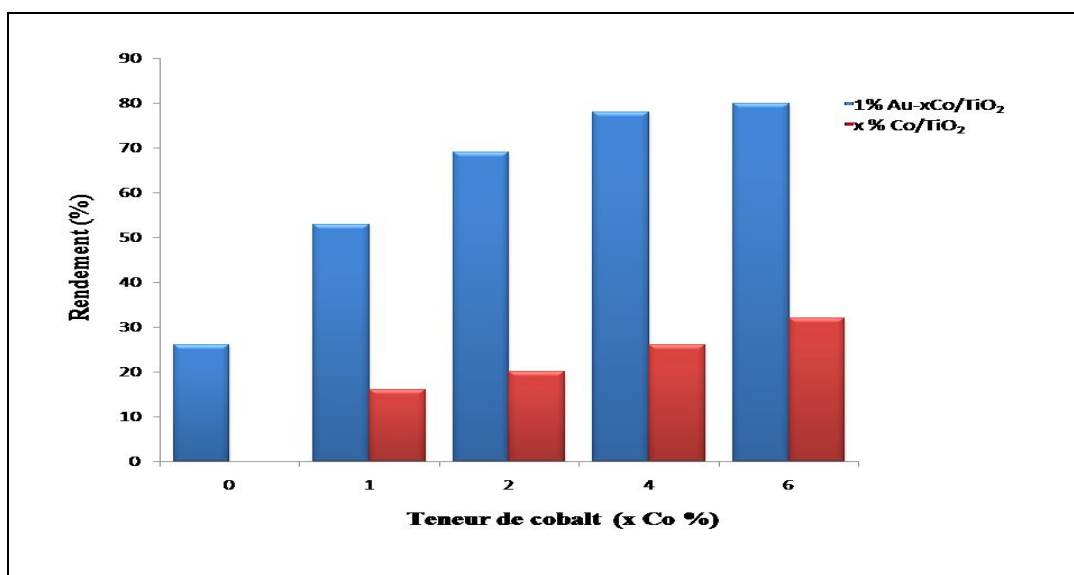


Figure 9: Evolution du rendement de la réaction de couplage AHA en fonction de l'évolution de la teneur en cobalt dans le catalyseur bimétallique 1%Au-x% Co/TiO₂

Conditions de la réaction : Phénylacétylène (1,0 mmol), Et₂NH (2,2 mmol), CH₂Cl₂ (23,5 mmol), DABCO (2,0 mmol), CH₃CN (3 mL), 1% Au- xCo /TiO₂ (80 mg), 65°C, 24h.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la teneur de cobalt augmente l'activité du catalyseur bimétallique.

Comme dans le cas de la cérine, nous constatons l'existence d'un effet de synergie positive entre le cobalt et l'or pour les catalyseurs bimétalliques 1%Au-x%Co/TiO₂ en activité dans les réactions de couplage AHA.

Sur la figure 10, nous présentons une comparaison entre les rendements obtenus avec les catalyseurs bimétalliques Rd (1%Au-x%Co/TiO₂) et les sommes des rendements obtenus avec monométalliques Rd (1%Au/TiO₂) + Rd (x%Co/TiO₂).

Nous constatons que R_d (1%Au-x%Co/TiO₂) est largement supérieure que R_d (1%Au/TiO₂) + R_d (x%Co/TiO₂) quelque soit la teneur en cobalt utilisé.

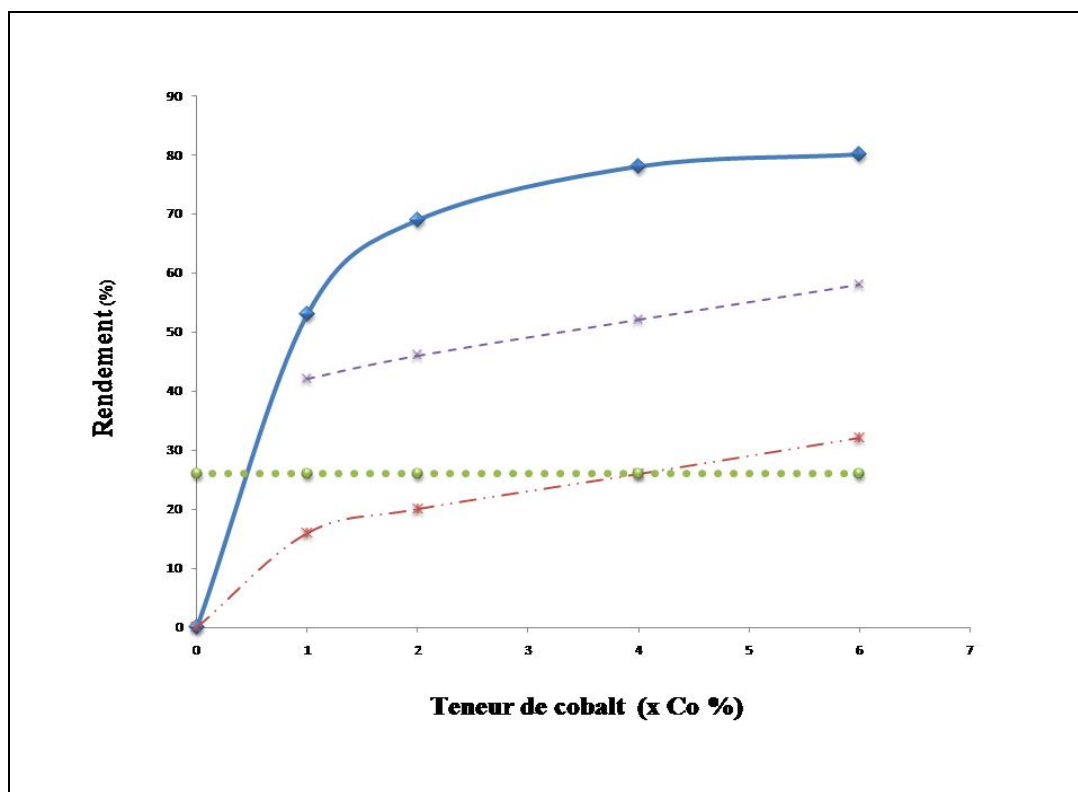


Figure 10: Mise en évidence de l'effet de synergie positive entre Au et Co dans les catalyseurs bimétalliques 1% Au-xCo/TiO₂ (—), x % Co/TiO₂ (-.-), 1% Au/TiO₂ (••), Σ (---).

Conditions de la réaction : Phénylacétylène (1,0 mmol), Et₂NH (2,2mmol), CH₂Cl₂ (23,5 mmol), DABCO (2,0 mmol), CH₃CN (3 mL), 1% Au-x% Co/CeO₂ (80 mg), 65°C, 24h.

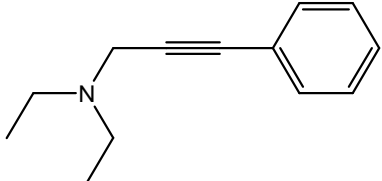
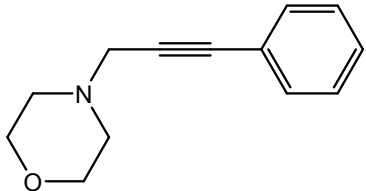
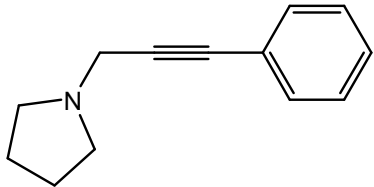
Cet effet de synergie positive constaté entre le cobalt et l'or déposés sur CeO₂ et TiO₂ montre qu'il y a un nouveau système or-cobalt qui se forme et que les métaux ne sont pas ségrégués à la surface du support. Cela est en parfait accord avec les résultats obtenus par les caractérisations des catalyseurs où nous avons constaté que le cobalt recouvrait l'or en formant des systèmes cœur-coquille. Les NPs d'or seraient au cœur de ce système et le cobalt la coquille.

II.3. Synthèses de différentes propargylamines synthétisées avec des catalyseurs bimétalliques :

Les études précédemment réalisées ont démontré que les catalyseurs bimétalliques 1%Au-4%Co/CeO₂ et 1%Au-6%Co/TiO₂ permettaient d'avoir les meilleurs rendements en réaction de couplage AHA de phénylacétylène, CH₂Cl₂ et diéthylamine. Ainsi, nous avons choisi ces deux catalyseurs pour vérifier s'ils peuvent être utilisés pour la synthèse de différentes propargylamines à partir de différentes amines de départ.

Les résultats de cette étude sont reportés sur le tableau 9. Nous constatons que ces deux catalyseurs peuvent être effectivement utilisés pour la synthèse de différentes propargylamines avec des rendements très intéressants (67% à 85%) pour 1%Au-4%Co/CeO₂ et (77% à 88%) pour 1%Au-6%Co/TiO₂.

Tableau 9 : Différents propargylamines synthétisées.

Propargylamine	1%Au-4%Co/CeO ₂	1%Au-6%Co/TiO ₂
	70 %	80 %
	85 %	88 %
	67 %	77 %

III. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence de différents paramètres (solvant, base, température, temps de la réaction) sur les rendements obtenus en réaction de couplage AHA de phénylacétylène, CH_2Cl_2 et diéthylamine en utilisant le catalyseur 2% Au/CeO₂.

Ces études ont permis d'optimiser les conditions opératoires de cette réaction et ce avec chauffage thermique (chauffage classique).

Une étude équivalente a été réalisée en utilisant une activation sous micro-ondes. Dans cette étude nous avons montré que le couplage AHA pouvait se faire sous activation micro-ondes sans solvant ni base ajoutés. Cependant, les rendements restaient toujours inférieurs à ceux obtenus par chauffage thermique. C'est pour cette raison que nous avons opté à faire la suite des études en réalisant le couplage AHA par activation thermique.

Notons que dans le cas de l'activation sous micro-ondes un effet de support a été mis en évidence. Nous avons établi l'ordre d'activité décroissant suivant :

Au/TiO₂- Au/ZnO- Au/SiO₂- Au/CeO₂- Au/ZrO₂ > Au/CaO- Au/Fe₂O₃ - Au/Al₂O₃- Au/MgO- Au/CuO

Par ailleurs, nous avons constaté que les faibles activités des catalyseurs Au/MgO, Au/CaO, Au/Fe₂O₃, Au/CuO étaient due au fait à la présence d'une réaction parasite dans laquelle il y'a formation de diènes à partir d'un homo-couplage de l'alcyne terminale.

Ainsi, nous avons conclue que CeO₂ et TiO₂ étaient parmi les supports les plus intéressants pour cette réaction.

Suite à cette étape de mise au point de la réaction dans laquelle il a été montré que la réaction de couplage AHA de phénylacétylène, CH_2Cl_2 et diéthylamine est faisable en présence d'un catalyseur hétérogène à base de NPs d'or supporté sur CeO₂ et TiO₂, nous avons étudié la possibilité de synthétiser différentes propargylamines à partir de différentes amines. Effectivement, nous avons pu synthétiser différentes propargylamines avec des rendements acceptables (53%-60%).

Ceci ouvre une voie de synthèse intéressante pour des propargylamines à hautes valeurs ajoutées pour des applications thérapeutiques.

La deuxième partie des études a été consacrée au catalyseur et à son optimisation.

Ainsi, nous avons examiné l'influence de la teneur de l'or sur les rendements de la réaction de couplage AHA de phénylacétylène, CH_2Cl_2 et diéthylamine avec les catalyseurs à base de Au supporté sur CeO_2 et sur TiO_2 . Les résultats obtenus montrent que dans le cas de CeO_2 les rendements augmentent en fonction de la teneur en or jusqu'à un maximum pour 4% en Au puis rediminue. Par contre dans le cas de TiO_2 les rendements augmentent d'une manière presque linéaire avec la teneur en or. Nous avons attribué cela à la taille des particules. En effet, nous avons constaté que les particules de tailles (2 nm- 7nm) étaient les plus actives.

Dans l'esprit d'améliorer l'activité des catalyseurs, nous avons associé les NPs de Au à un métal de transition qui est le cobalt. Des catalyseurs bimétalliques Au-Co avec une teneur de 1% en Au et différents teneurs de Co déposés sur CeO_2 et sur TiO_2 ont été préparés en « one pot » par Co-DPU puis testés en réaction de couplage AHA de phénylacétylène, CH_2Cl_2 et diéthylamine dans les conditions d'un chauffage thermique classique.

Les résultats obtenus montrent que le cobalt a un effet bénéfique sur l'activité des NPS de Au. Nous avons montré qu'il existe un effet de synergie positive entre l'or et le cobalt. En effet les rendements obtenus avec les catalyseurs bimétalliques sont toujours supérieurs à la somme des rendements obtenus avec les catalyseurs monométalliques utilisés séparément.

Cela appuie l'hypothèse émise précédemment (chapitre III) selon laquelle l'or et le cobalt formeraient une espèce bimétallique cœur-coquille dans laquelle l'or serait dans le cœur entouré de particules de cobalt.

Enfin, nous avons choisi les catalyseurs bimétalliques les plus actifs (1%Au- 6%Co/ TiO_2 et 1%Au- 4%Co/ CeO_2) pour la synthèse de différentes propargylamines à partir de différentes amines de départ. Ainsi, nous avons obtenu des rendements très intéressants (70% à 90%).

Références bibliographiques :

1. X. Zhang and A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 4358-4361.
2. A. Corma and H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 2096-2126.
3. S. R. Lanke and B. M. Bhanage, *Appl. Organomet. Chem.*, 2013, 27, 729-733.
4. R. Luque and D. J. Macquarrie, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7, 1627-1632.
5. M. Jose Climent, A. Corma and S. Iborra, *RSC. Adv.*, 2012, 2, 16-58.
6. D. K. Dumbre, P. N. Yadav, S. K. Bhargava and V. R. Choudhary, *J. Catal.*, 2013, 301, 134-140.
7. M. Gonzalez Bejar, K. Peters, G. L. Hallett Tapley, M. Grenier and J. C. Scaiano, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 1732-1734.

DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS

Les objectifs affichés au départ pour cette thèse consistent à synthétiser des propargylamines par des réactions de couplage C-C en « one pot » dans des conditions de catalyse hétérogène et ce afin d'éliminer certaines étapes de séparation de produits et d'éviter l'utilisation de catalyseurs homogènes souvent polluants et nécessitant des conditions particulières pour fonctionner.

Les recherches bibliographiques nous ont révélés qu'il existe différents protocoles de synthèses de propargylamines par couplage C-C impliquant un alcyne, une amine et une source de méthylène actif. Ce méthylène actif pourrait provenir d'un aldéhyde (couplage A3)¹, d'une cétone (couplage KA2)² ou d'un halo-alcane (Couplage AHA)³. Ce dernier couplage semble être très intéressant du point de vue économique puisque le méthylène actif peut provenir d'un solvant très abondant et peu coûteux qui est le CH₂Cl₂.

Ce couplage a été réalisé avec des catalyseurs homogènes avec des rendements intéressants⁴. Cependant, aucune étude ne fait référence à l'utilisation de catalyseurs hétérogènes pour cette réaction, bien que cela ait été réalisé avec le couplage A3⁵.

Afin de réaliser cela nous avons adopté la méthodologie suivante :

- i. Optimisation des conditions de la réaction de couplage en utilisant le phénylacétylène, CH₂Cl₂ et la diéthylamine comme réactifs de départ et le 2%Au/CeO₂ comme catalyseur. Cela a été fait par l'étude de l'influence de différents paramètres (présence de solvant, base, température, mode d'activation) agissant sur les rendements des réactions.
- ii. La généralisation du mode opératoire mis au point pour la synthèse de différentes propargylamines à partir de différentes amines de départ.
- iii. Etude de différents paramètres concernant le catalyseur monométallique (nature du support, teneur en métal)
- iv. Préparation de catalyseurs bimétalliques Au-Co avec différentes teneurs en cobalt.
- v. Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs bimétalliques en réaction de couplage AHA avec phénylacétylène, CH₂Cl₂ et la diéthylamine comme réactifs de départ.
- vi. Synthèses de différentes propargylamines sur les catalyseurs bimétalliques les plus performants.
- vii. Caractérisation des différents catalyseurs préparés par DRUV-vis, DRX et MET afin d'identifier les sites actifs et les tailles des particules pour pouvoir les corrélés avec

les performances catalytiques. Les résultats de cette partie seront présentés dans cette discussion au fur et à mesure que nous présenterons les performances catalytiques des catalyseurs.

1. Optimisation des conditions de la réaction de couplage

Selon le mode d'activation, cette étude a été réalisée en deux parties :

a. Activation par chauffage thermique :

Nous avons réalisé la réaction de couplage AHA de phénylacétylène, CH_2Cl_2 et diéthylamine en présence de 2%Au/CeO₂ comme catalyseur et en utilisant un chauffage thermique.

Les résultats obtenus ont permis de montrer que les NPs d'or sont actifs dans ce type de couplage. En effet, les tests à blanc et avec le support seul (sans le métal) n'ont donné aucun produit.

Par ailleurs, différents paramètres ont été étudiés ce qui a permis d'optimiser les conditions opératoires. Ainsi des rendements de l'ordre de 50% en propargylamines ont été obtenus avec les conditions suivantes : phénylacétylène (2 mmol), CH_2Cl_2 (23,5 mmol), amine (2,2 mmol), Base: DABCO (2 mmol), Co-solvant: CH_3CN (3 mL), Catalyseur : 80 mg, Température : 65°C (reflux), Temps de réaction : 24 heures.

b. Activation sous micro-ondes

Cette étude a permis de montrer que le couplage AHA en question pouvait être réalisé avec une activation micro-ondes en s'affranchissant de la base et du co-solvant. Cependant, les rendements obtenus sont restés inférieurs à ceux obtenus avec une activation thermique. Par ailleurs, nous avons rencontré des difficultés avec le CH_2Cl_2 qui s'évaporait rapidement. Ceci a rendu la maîtrise de la réaction plus difficile puisque nous avons été obligés d'ajouter le CH_2Cl_2 plusieurs fois.

Pour la suite des études, nous avons préféré adopter le mode opératoire mis au point avec une activation thermique.

2. Généralisation du mode opératoire mis au point pour la synthèse de différentes propargylamines à partir de différentes amines de départ

Afin de confirmer que la réaction de couplage AHA en présence d'un catalyseur à base de NPs d'or peut être généralisée pour la synthèse de différentes propargylamines, nous avons réalisé cette réaction à partir de différentes amines. Les résultats montrent qu'effectivement cette méthode peut être utilisée pour la synthèse d'une large gamme de propargylamines. Cependant, nous n'avons guère dépassé des rendements de 60%.

Notons que toutes les propargylamines synthétisées ont été identifiées par RMN et GC-MS.

3. Etude de différents paramètres concernant le catalyseur monométallique

Afin d'examiner l'influence du support sur les performances catalytiques de l'or et éventuellement son rôle en tant qu'espèce catalytique, nous avons préparé plusieurs catalyseurs avec différents supports et une teneur fixe (1%) en or. Ces catalyseurs ont été caractérisés puis testés.

La caractérisation par DRUV-Vis a permis de classer les catalyseurs en deux classes l'une contenant un mélange d'espèces Au^{3+} , $\text{Au}^{\delta+}$, Au^0 (Au/TiO_2 , Au/CeO_2 , Au/ZrO_2 , $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Au/ZnO) et l'autre contenant une majorité des NPs métalliques Au^0 (Au/MgO , Au/CaO , Au/CuO).

En terme de performances catalytiques, nous avons remarqué que les catalyseurs contenant un mélange d'espèces Au^{3+} , $\text{Au}^{\delta+}$, Au^0 permettaient d'orienter la réaction vers la formation des propargylamines, alors que les catalyseurs contenant une majorité de NPs Au^0 orientaient la réaction vers la formation d'autres sous-produits tels que les diènes issus d'un homo-couplage des alcynes. Ce résultat montre que les nanoparticules d'or métalliques Au^0 inhibent la formation de propargylamine par contre elles semblent activer la liaison C-H de l'alcyne mais pas la liaison C-Cl du CH_2Cl_2 . Cette dernière liaison est donc activée par l'or dans un état d'oxydation positif.

A l'issue de cette étude et en se référant à des travaux antérieurs, nous pouvons proposer un mécanisme plausible pour cette réaction. En effet, deux mécanismes sont souvent évoqués pour expliquer le déroulement de cette réaction. La première étape de ces deux mécanismes est commune entre eux, par contre le reste des étapes sont différentes.

✓ Mécanismes (1) schéma 1

La première étape du mécanisme consiste à activer la liaison C-H de l'alcyne terminale par les nanoparticules d'or avec génération de H^+ qui sera capté par une base. Cette étape d'activation a été proposée dans le couplage A3 en présence de nanoparticules d'or⁶ et de fer⁷.

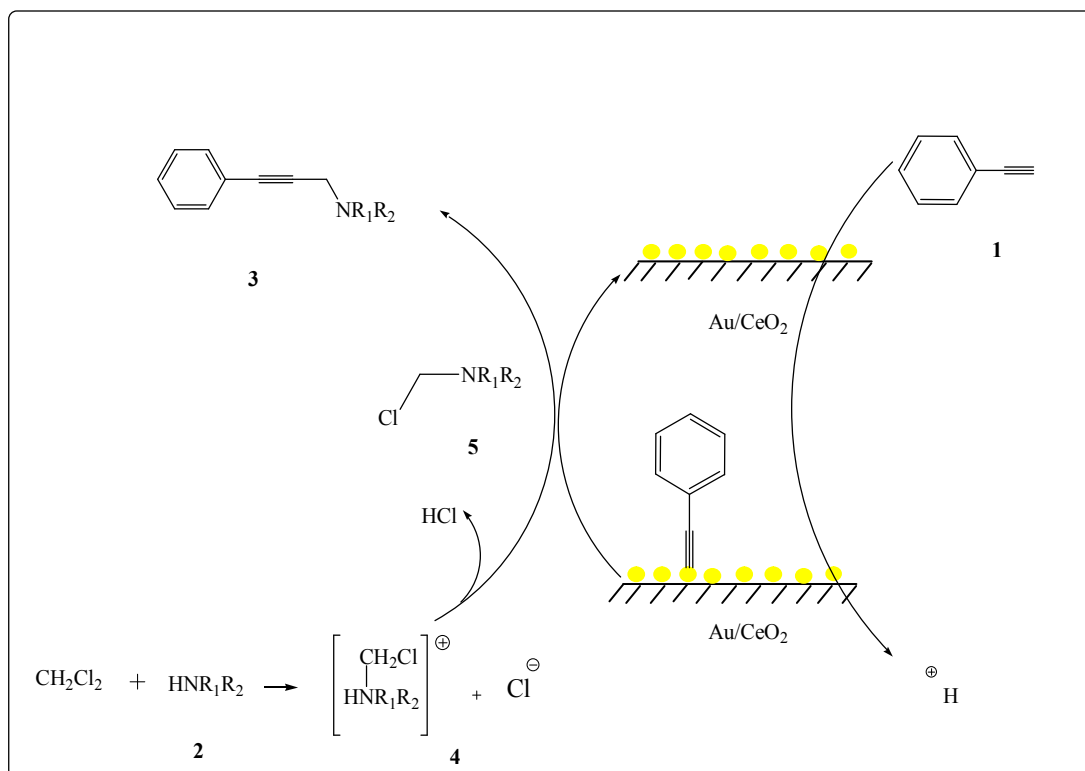


Schéma 1: Proposition -1- du mécanisme de synthèse de propargylamine par couplage AHA catalysé par Au/Support.

Dans la deuxième étape il y a une réaction entre l'amine secondaire et le CH_2Cl_2 avec régénération de sel chloro-N,N-R1R2-methammonium chlorhydrique. Cette étape a été proposé dans le couplage A3 par la condensation de l'amine avec l'aldéhyde⁸. le produit 4 forme le chloro-N,N-R1R2-methanamine (5) par élimination de HCl, qui réagira ensuite avec la molécule de phénylacétylène activé par le catalyseur pour donner le propargylamine.

✓ Mécanisme (2) schéma 2

Dans le mécanisme 2 la deuxième étape consiste à activer la liaison C-Cl de CH_2Cl_2 sur le catalyseur afin de former le produit 3 après leur réaction avec l'alcyne adsorbé sur la surface de métal, ensuite le produit 3 réagit avec l'amine secondaire pour donner la propargylamine correspondante (4) avec régénération du catalyseur.

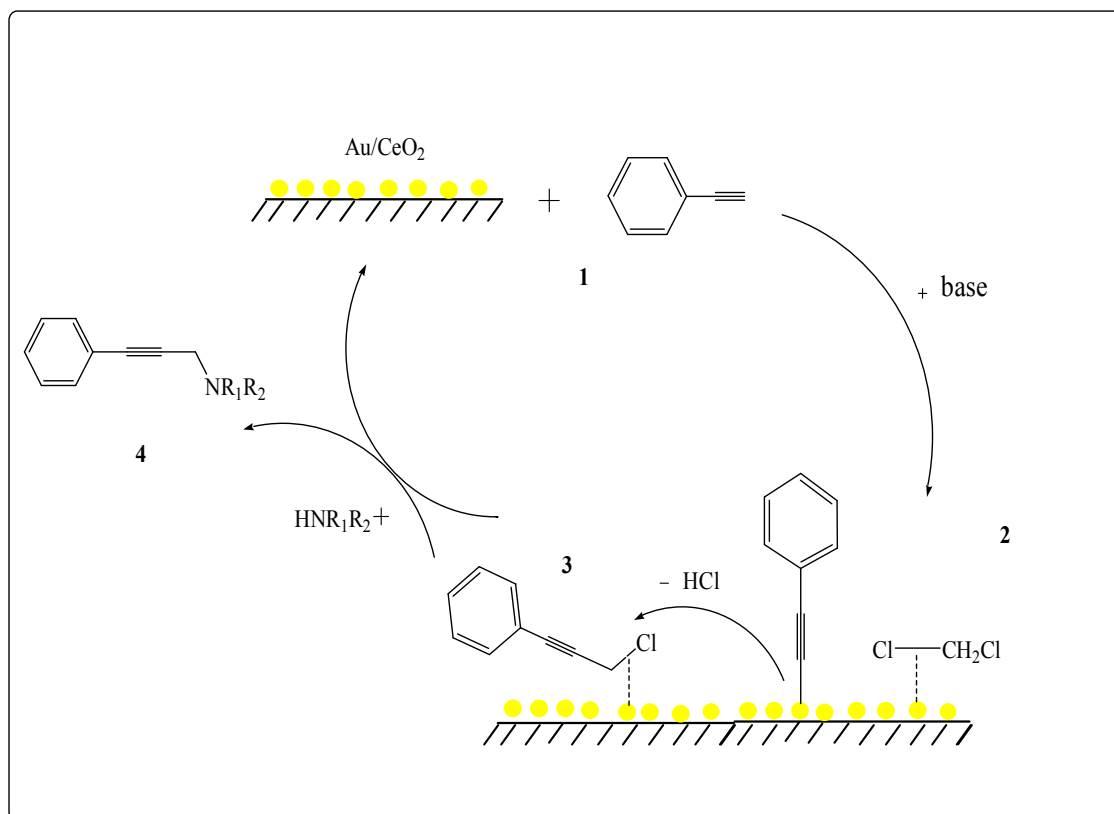


Schéma 2: Proposition -2- du mécanisme de synthèse de propargylamine par couplage AHA catalysé par Au/support

Ainsi, nous pensons que le mécanisme 2 est plus plausible puisque il fait intervenir le catalyseur pour l'activation de la liaison C-H de l'alcyne et la liaison C-Cl de CH_2Cl_2 . En effet, nous pensons que l'activation de la liaison C-H pourrait se faire sur les NPs de Au^0 ou même les Au^{3+} , $\text{Au}^{\delta+}$ par contre l'activation de la liaison C-Cl de CH_2Cl_2 nécessite la présence des Au^{3+} , $\text{Au}^{\delta+}$.

Suite aux résultats concernant l'influence des supports sur les performances catalytiques de l'or, nous avons retenu CeO_2 et TiO_2 pour la suite des études.

Ainsi, nous avons étudié l'influence de la teneur en or pour les catalyseurs $x\%\text{Au}/\text{CeO}_2$ ($x = 1, 2$ et 4) et $x\%\text{Au}/\text{TiO}_2$ ($x = 1, 2, 4$ et 6).

Pour les catalyseurs $x\%\text{Au}/\text{CeO}_2$ les rendements en propargylamine augmentent avec l'augmentation de la teneur jusqu'à 2%, au de-là de ça (4%), nous avons constaté un abaissement de l'activité. En examinant, les résultats des caractérisations, il s'avère que l'augmentation de la teneur en or est accompagnée par une augmentation des tailles des particules. En effet, les catalyseurs avec des teneurs de 1%, 2%, ont une distribution de taille de (2 nm à 5 nm) alors que le catalyseur à 4% en or a des particules légèrement plus grosses

(7 nm-10 nm). Par ailleurs, nous avons constaté aussi que l'intensité de la bande de résonance plasmon augmentait avec l'augmentation de la teneur en or ce qui indique la présence de plus de NPs Au⁰.

Pour les catalyseurs x%Au/TiO₂, l'activité augmente avec l'augmentation de la teneur en or jusqu'à 6%. L'analyse MET a montrée que les NPs déposées sur TiO₂ ont des tailles réduite (2 nm à 4 nm) et ce quelque soit la teneur en or utilisée. Ce résultat confirme que les particules les plus actives ont des tailles de 2 nm à 5 nm.

4. Préparation et caractérisation des catalyseurs bimétalliques Au-Co

Les études menées sur les catalyseurs monométalliques ont montré que la réaction de couplage AHA pouvait se faire avec un catalyseur hétérogène contenant des nanoparticules d'or. Cependant, les rendements obtenus restent toujours inférieurs à 60%. Dans l'espoir d'améliorer ces rendements, nous nous somme proposé de voir l'influence d'un second métal, en l'occurrence le cobalt, sur les performances catalytiques des NPs d'or.

Ainsi, nous avons préparé deux séries de catalyseurs Au-Co par Co-DPU. La première série utilisant CeO₂ comme support et la deuxième utilisant TiO₂ comme support. Dans les deux séries nous avons fixé la teneur en or à 1% tout en faisant varier la teneur en cobalt.

Les catalyseurs ainsi préparés ont été caractérisés par DRUV-vis, DRX et MET. Les résultats indiquent la formation d'une nouvelle espèce bimétallique Au-Co sous forme de cœur-coquille dans laquelle l'or serait recouvert par le cobalt (Schéma 3).

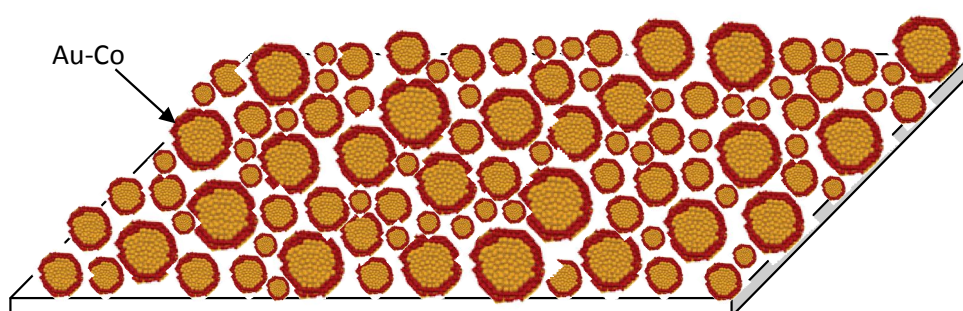


Schéma 3: Disposition des nanoparticules d'or (●) et de cobalt (●) dans le catalyseur bimétallique.

Notons aussi que les tailles des particules d'or sont de l'ordre de 2 nm à 9 nm.

5. Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs bimétalliques en réactions de synthèses des propargylamines

Tous les catalyseurs bimétalliques ont montré une bonne activité dans la réaction de couplage AHA, et ce quelque soit le support utilisé. Néanmoins, les catalyseurs ayant pour TiO_2 comme support se sont révélés légèrement plus actifs que ceux ayant CeO_2 comme support. Nous avons aussi constaté que l'activité des catalyseurs augmentait avec la teneur du cobalt. Les catalyseurs les plus actifs étant 1%Au-6%Co/ TiO_2 et 1%Au-4%Co/ CeO_2

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 les catalyseurs bimétalliques les plus actifs (1%Au-6%Co/ TiO_2 et 1%Au-4%Co/ CeO_2) pour la synthèse de différentes propargylamines à partir de différentes amines de départ. Ainsi, nous avons obtenu une variété de propargylamines avec des rendements très intéressants (70% à 90%).

Références bibliographiques :

1. M. K. a. A. Jahan, *J. Iran. Chem. Soc*, 2011, 8, 462-469.
2. C. J. Pierce and C. H. Larsen, *Green Chem.*, 2012, 14, 2672-2676.
3. D. Yu and Y. Zhang, *Adv. Synth. Catal.*, 2011, 353, 163-169.
4. Y. Tang, T. Xiao and L. Zhou, *Tetrahedron Lett.*, 2012, DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.08.136.
5. H. Naeimi and M. Moradian, *Appl. Catal., A*, 2013, 467, 400-406.
6. N. Anand, P. Ramudu, K. H. P. Reddy, K. S. R. Rao, B. Jagadeesh, V. S. P. Babu and D. R. Burri, *Appl. Catal., A*, 2013, 454, 119-126.
7. D. Bhuyan, M. Saikia and L. Saikia, *Catal. Commun.*, 2015, 58, 158-163.
8. B. J. Borah, S. J. Borah, K. Saikia and D. K. Dutta, *Catal. Sci. Technol*, 2014, 4, 4001-4009.

Résumé : Les propargylamines sont connues comme étant des principes actifs utilisés dans les traitements de maladies dites de démence comme la maladie du Parkinson. Ces propargylamines sont classiquement synthétisées par des réactions de couplage d'un alcyne, d'une amine, et d'une source d'un méthylène actif. Ce méthylène actif provient d'un aldéhyde, une cétone, ou un halo-alcane. Les procédés les plus connus font appel à la catalyse homogène.

Dans ce travail nous proposons une méthode de synthèse de propargylamines en « one pot » à partir de réaction de couplage C-C d'alcyne, d'amine et de dichlorométhane dite (AHA) avec des catalyseurs hétérogènes à base de nanoparticules d'or et de cobalt supportées sur CeO₂ et TiO₂.

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par DRUV-vis, DRX et MET. Les catalyseurs monométalliques les plus actifs se présentent sous forme de NPs d'or ayant des tailles entre 2 nm et 5 nm avec des états d'oxydation de Au³⁺, Au^{δ+}, Au⁰. Alors que les catalyseurs bimétalliques présentent une espèce bimétallique Au-Co sous forme de cœur-coquille.

Les catalyseurs actifs ont permis de synthétiser plusieurs propargylamines avec des rendements de 70-90%

Abstract: The propargylamines are used in the treatments of dementia diseases such as Parkinson's disease. These propargylamines are typically synthesized by coupling reaction of an alkyne, an amine, and a source of an active methylene. This active methylene can be provided by an aldehyde, a ketone, or a halo-alkane. The best known processes use homogeneous catalysis.

In this work we propose a "one pot" synthesis method for propargylamines using a C-C coupling reaction of an alkyne, an amine and a dichloromethane (AHA) over a heterogeneous nano gold-cobalt catalysts supported on CeO₂ and TiO₂.

The catalysts were characterized by DRUV-vis, XRD and TEM. The most active monometallic catalysts have NPs with sizes between 2 nm and 5 nm. The gold oxidation states are Au³⁺, Au^{δ+} and Au⁰. While the bimetallic catalysts show a new core-shell Au-Co bimetallic species.

The active catalysts allowed us to synthesize several propargylamines with yields of 70-90%

الخلاصة

بروبارجيلامين هي مكونات نشطة مستخدمة في علاج الكثير من الأمراض المعروفة على سبيل المثال مرض باركنسون .

وعادة ما يتم تحضيرها عن طريق إقتران كل من ألكين، أمين و المتيلين النشط. هذا المتيلين النشط قد يكون مصدره ألدهيد، كيتون أو ألكان هالوجيني. أغلب الطرق تستخدم المحفزات المتجانسة.

في هذا العمل يتم تحضير بروبارجيلامين بطريقة "وعاء واحد" One pot عن طريق معادلة إقتران ألكين، أمين و ثنائي كلوروميثان هذا ما يسمى بـ (AHA) مع محفزات غير متجانسة من جزيئات ذرة الذهب و الكوبلت المحملة على CeO₂ et TiO₂. المحفزات المنجزة يتم تشخيصها عن طريق DRUV-vis, DRX et MET

المحفزات أحادية المعدن الأكثر نشاطا تتواجد على شكل جزيئات صغيرة جدا من ذرة الذهب مقاسها بين 2 و 5 نانومتر مع حالة الأكسدة Au³⁺, Au^{δ+}, Au⁰. في حين أن المحفزات ثنائية المعدن تظهر في شكل قلب ذهب محاط بالكوبلت cœur-coquille Au-Co ,

هذه المحفزات النشطة امكنت في تحضير الكثير من البروبارجيلامين بنسب تعادل 70% و 90 %