الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
المدرسة الوطنية العليا للتكنولوجيات المتقدمة
Ecole Nationale Supérieure des Technologies Avancées

Département du second cycle

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme

MASTER

Filière : **Génie des Procédés**

Spécialité : **Procédés Organiques**

Thème

Application des nano catalyseur dans la synthèse des chalcones

Réalisé par :

RIHEL Fatma Zohra

Encadrée par :

Mme SIZIANI Dhaouya

Soutenu le 23 / 06 /2024

Devant le jury composé de :

Mme BENKANOUN Aouaouche	ENSTA	MCB	Présidente
Mme BENSOUILAH Nadjia	USTHB	Prof	Examinatrice
Mme SIZIANI Dhaouya	ENSTA	MCB	Encadrent

Année universitaire 2023 –2024

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant de nous a donné la force et la foi et de nous a permis d'arriver à ce stade.

En premier lieu, je tiens à remercier tout particulièrement Mme D. SIZIANI, maître de conférences classe B à l'ENSTA. Pour son aide précieuse dans la réalisation de ce travail et sa disponibilité tout au long de son développement.

J'adresse mes chaleureux remercîment à Mme A. BENKANOUN Maître de conférences classe B à ENSTA. Pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de ce jury.

Mes remercîments vont également à Mme N. BENSOUILAH, Professeur à l'USTHB, d'avoir accepté d'examiner et de juger ce mémoire.

Je tiens à exprimer mes reconnaissances envers mes proches, ma famille et mes amis, pour leur soutien indéfectible tout au long de cette période intensive. Leurs encouragements constants ont été une source de motivation inépuisable.

A tous les gens qui m'a fourni de l'aide. Qu'il mon sait permis de leur témoigner l'expression de ma plus profonde reconnaissance.

Mille merci !!

Dédicaces

Avant tout, louanges et remerciements à Dieu, à lui appartient tout le mérite.

Je dédie ce travail

A mes très chers parents

A mes chères sœurs

AMIRA, DOUAA et SOUNDES

Ma chère encadrante

Mme Dhaouya SIZIANI

L'ingénieure de laboratoire

Mme Souad NADI

Mes amis

Kina, celia, chayma, chahinaz, ibtyssam, soumia, nardjes, safa.

Résumé

Le travail est axé sur la synthèse des chalcones, en mettant l'accent sur les différentes méthodes conventionnelles utilisées pour leur synthèse. De plus, notre étude met en évidence le rôle des nanocatalyseurs dans la synthèse des chalcones et de leurs dérivés. Cette approche permet d'obtenir des rendements plus élevés avec un temps de réaction réduit et une purification simplifiée. Les nanocatalyseurs comme les nanoparticules de ZnO, de Cu/C, de $CuFe_2O_4$ et le MCM-41-SO_3H nanoporeux sont particulièrement efficaces, offrant également la possibilité de recyclage et réduisant la production de sous-produits, ce qui en fait une méthode prometteuse et respectueuse de l'environnement pour la synthèse des chalcones.

Mots clés : Chalcone, Synthèse conventionnelle, Nano catalyseur.

Abstract

The work is focused on the synthesis of chalcones, with emphasis on the different conventional methods used for their synthesis. Furthermore, our study highlights the role of nanocatalysts in the synthesis of chalcones and their derivatives. This approach achieves higher yields with reduced reaction time and simplified purification. Nanocatalysts such as ZnO, Cu/C, $CuFe_2O_4$ nanoparticles and nanoporous MCM-41-SO_3H are particularly effective, also offering the possibility of recycling and reducing the production of by-products, making them a promising method and environmentally friendly for the synthesis of chalcones.

Keywords: Chalcone, Conventional synthesis, Nano catalyst.

ملخص

يركز العمل على تركيب الجالكونات، مع التركيز على الطرق التقليدية المختلفة المستخدمة في تركيبها. علاوة على ذلك، تسلط دراستنا الضوء على دور المحفزات النانوية في تصنيع الجالكونات ومشتقاتها. يحقق هذا النهج عوائد أعلى مع تقليل وقت التفاعل والتنقية المبسطة. تعد المحفزات النانوية مثل $CuFe_2O_4$ والجسيمات النانوية Cu/C وZnO وMCM-41-SO_3H فعالة بشكل خاص، كما توفر إمكانية إعادة التدوير وتقليل إنتاج المنتجات الثانوية، مما يجعلها طريقة واعدة وصديقة للبيئة لتخليق الجالكونات

الكلمات المفتاحية: الجالكون، التركيب التقليدي، محفز النانو

Table des matières

Remerciements ii

Dédicaces iii

Résumé iv

Table des matières v

Liste des abréviations vii

Liste des tableaux viii

Liste des figures ix

Introduction Générale 2

Chapitre 1 Généralité sur les chalcone 4

1.1 Définition-structure 5

1.2 Origine des chalcones 5

1.3 Propriété physico-chimique 6

1.3.1 Propriété physique 6

1.3.2 Réactivité des chalcones 8

1.4 Biosynthèse des chalcones 10

Chapitre 2 Les méthodes de synthèse Conventionnelle 12

2.1 Méthodes de synthèse des chalcone 13

2.1.1 Condensation de Claisen-Schmidt 13

2.1.2 Réaction de couplage de Heck 15

2.1.3 Couplage de Suzuki-Miyaura 16

2.1.4 Couplage de Sonogashira 17

2.1.5 Réaction de Friedel et Craft 17

2.1.6 Réaction de Wittig-Horner 18

Chapitre 3 Application des nano catalyseur pour la synthèse des chalcones.....19
3.1 Nano catalyse : Origine d'un concept écologique.....20
3.2 Classification des nano catalyseurs.....22
3.3 Application de nanocatalyseurs pour la synthèse de chalcone.....24
3.3.1 Application de Tamuly et al.....24
3.3.2 Application de Mulugeta et al.....26
3.3.3 Application de Eyestani-Naeeni et al.....27
3.3.4 Application de Albaladejo et al.....28
3.3.5 Application de Chand et al.....28
3.3.6 Application de Satheesh et al.....29
Conclusion.....31
Bibliographie.....32

Liste des abréviations

PAL	Phénylalanine ammonia-lyase
C4H	Cinnamate 4-hydroxylase
CoA	Coenzymes
CHS	Chalcone Synthase.
LiHDMS	Le bis(triméthylsilyl)amidure de lithium
CSC	Condensation de Claisen-Schmidt
NPs	Nanoparticules
MCM 41	Composition mobile de la matière n° 41
CCM	Chromatographie sur couche mince
NTs	Nanotubes

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : La solubilité des chalcones dans les solvants organiques 7

Liste des figures

Figure 1-1 : La structure générale des dérivées de chalcones. 5
Figure 1-2 : les deux formes de chalcones. 5
Figure 1-3 : Les différentes couleurs des chalcones. 7
Figure 1-4 : la fluorescente des chalcones par effet donneur. 8
Figure 1-5 : le site d'attaque nucléophile de chalcone. 9
Figure 1-6 : les réactions d'additions nucléophile de chalcone. 9
Figure 1-7 : La réduction des fonctions de chalcones. 10
Figure 1-8 : La biosynthèse des chalcones 11
Figure 2-1: Mécanisme réactionnel pour la réaction CSC catalysée par une base. 14
Figure 2-2:Mécanisme réactionnel pour la réaction CSC catalysée par un Acide. 15
Figure 2-3: Synthèse de chalcone par le couplage de Heck. 15
Figure 2-4 : Exemple de deux vois de synthèse des chalcones par le couplage de Suzuki. ... 16
Figure 2-5: Synthése de chalcone par le couplage de Sonogasira 17
Figure 2-6 : Synthèse de chalcones par la réaction de Friedel et Craft. 17
Figure 2-7: Synthése de chalcones par la réaction de Wittig 18
Figure 2-8: Les méthodes de synthèse conventionnelles des chalcones 18
Figure 3-1: Réaction par un catalyse conventionnel. 20
Figure 3-2: Réaction par un nano catalyseur. 20
Figure 3-3 : Argent nano catalyse. 21
Figure 3-4 : Nano catalyseur à structure Graphene. 23
Figure 3-5 : Nanoparticule cœur d'or-coquille de silice. 24
Figure 3-6 : La synthèse des chalcones par le ZnO NPs. 25
Figure 3-7: Mécanisme réactionnel de la synthése des chalcones par les ZnO NPs. 26
Figure 3-8 : La synthèse de chalcone en utilisant le ZnO NPs. 27
Figure 3-9: La synthèse de chalcone par le Nanocatalyseur MCM-41-SO_3H. 27
Figure 3-10: La synthése de chalcone hétérocyclique par le CuNPs/C. 28
Figure 3-11: La synthèse des chalcones en utilisant le ZnO NPs. 28
Figure 3-12: La synthèse des chalcones en utilisant le $CuFe_2O_4$ NPs. 29

Introduction générale

Introduction Générale

La chimie verte est systématiquement associée aux 12 principes développés en 1998 par Paul T. ANASTAS et John C. WARNER, qui sont reconnus comme les bases de la chimie verte. Ces principes concernent la conception de nouveaux produits plus écologiques et de procédés chimiques qui réduisent ou éliminent l'utilisation de substances dangereuses pour la santé et l'environnement.[1]

Du point de vue de la chimie verte, les scientifiques du monde entier s'efforcent d'explorer des voies de synthèse plus respectueuses de l'environnement et économiquement viables. Par conséquent, la conception de nano-catalyseurs est une approche innovante qui offre des opportunités prometteuses pour développer des procédés plus efficaces et plus durables pour la synthèse des composés précieux bioactifs en chimie organique.[2]

Les chalcones sont des composés polyvalents avec une large gamme d'applications et sont utilisées comme précurseurs dans la synthèse de composés. Elles peuvent être synthétisés ou se trouver naturellement sous forme de flavonoïdes.

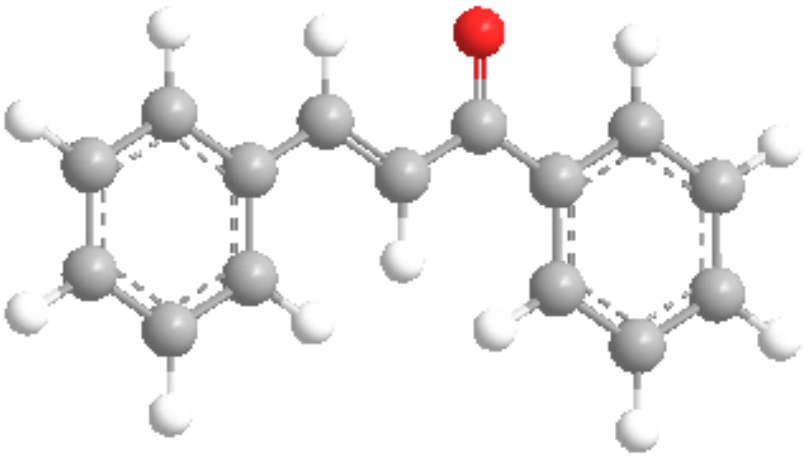
La synthèse des chalcones est largement réalisée par de nombreuses méthodes utilisant des catalyseurs conventionnels tels que la condensation de Claisen-Schmidt, la réaction de Friedel et Craft, le couplage de Heck, le couplage de Suzuki-Miyaura. La méthode de synthèse la plus prometteuse est la réaction de Claisen-Schmidt, qui a récemment été développée en utilisant des nanocatalyseurs.[3]

Les nanocatalyseurs attirent l'attention en raison de leur efficacité, de leur reproductibilité, de leur rentabilité, de leur réutilisabilité, etc.[3]Cette approche offre des avantages potentiels en termes d'efficacité de réaction, de sélectivité et de respect de l'environnement.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre présentera une étude bibliographique sur les chalcone.
- Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse des chalcones par des catalyses conventionnelles.
- Le troisième chapitre est basé sur les nanocatalyse, leur classification et leurs applications pour la synthèse des chalcone.

Chapitre 1 Généralité sur les chalcone



1.1 Définition-structure

Les chalcones sont des énones aromatiques, elles sont également connues sous le nom de benzalacétophénone ou de benzylidène-acétophénone. Leur nom systématique est 1,3-diaryl-2-propen-1-one, dans lequel deux cycles aromatiques sont liés par un système carbonyle α, β-insaturé aliphatique à trois carbones (Figure 1) [4] . En raison de la présence du chromophore -CO-CH=CH-, les chalcones sont des composés naturellement colorés.[5]

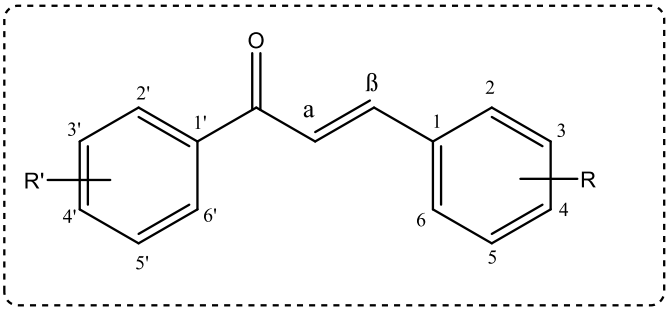


Figure 1-1 : La structure générale des dérivées de chalcones.

Les chalcones peuvent exister sous forme d'isomères cis et trans, la forme trans étant thermodynamiquement plus stable.[6]

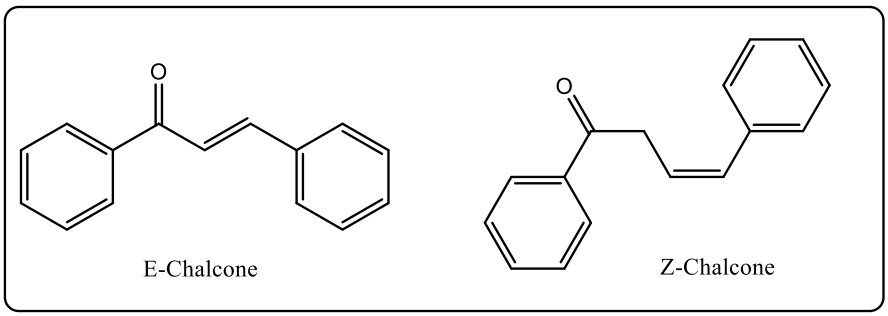


Figure 1-2 : les deux formes de chalcones.

1.2 Origine des chalcones

Les chalcones sont des métabolites secondaires appartenant à la famille des flavonoïdes, qui sont abondamment présents dans les plantes comestibles et médicinales [4], en particulier les fruits et légumes. Elles sont le plus souvent utilisées comme pigments dans la partie florale de la plante [7] et jouent un rôle essentiel dans la défense contre les pathogènes et les insectes[8].

Les chalcones sont considérées comme des précurseurs clés de la biosynthèse des flavonoïdes et des iso flavonoïdes [9], et sont également des intermédiaires très utiles et facilement disponible dans la synthèse hétérocyclique[10].

Les chalcones présentent une grande diversité d'activités pharmacologiques telles que des activités antioxydantes[11], anticancéreuses[12], antimicrobiennes[13], antivirales, antituberculeuses, antiplasmodiales, antileishmaniennes, immunosuppressives et anti-inflammatoires.[4, 14]

1.3 Propriété physico-chimique

1.3.1 Propriété physique

1.3.1.1 Stabilité

Les chalcones peuvent être relativement stables dans des conditions appropriées. En général, elles restent stables dans des solutions neutres à légèrement acides. Des conditions de pH très basiques ou acides peuvent provoquer leur dégradation, notamment par hydrolyse ou oxydation. Leur stabilité peut être influencée par différents facteurs tels que la température, le pH et la présence d'agents oxydants.

1.3.1.2 Point de fusion

Le point de fusion des chalcones peut varier en fonction de leur structure chimique spécifique, notamment de la présence de différents substituants sur le cycle aromatique et de la longueur des chaînes latérales. En général, les chalcones sont des composés organiques solides à température ambiante, et leur point de fusion peut se situer entre 60°C et 200°C.

1.3.1.3 Solubilité

Les chalcones sont généralement partiellement solubles dans l'eau en raison de leur caractère hydrophobe. Cependant, leur solubilité peut varier dans les solvants organiques en fonction des substituants présents sur la structure moléculaire.

Tableau 1-1 : La solubilité des chalcones dans les solvants organiques

	Solvant organique polaire	Solvant organique apolaire
Solvant protique	Très soluble	Moins solubles
Solvant aprotique	Soluble	Solubilité variable

1.3.1.4 Aspect des chalcones.

Les chalcones se présentent généralement sous forme de cristaux ou de poudre. Leur couleur peut varier considérablement, allant du blanc au jaune pâle, en passant par différentes nuances de jaune, orange ou brun, selon leur structure chimique et la présence de substituants. De plus, la forme cristalline des chalcones peut également varier, allant de cristaux prismatiques à des formes plus complexes.



Figure 1-3 : Les différentes couleurs des chalcones.

Les chalcones sont une classe de composés aromatiques α, β-insaturés qui ont des propriétés de fluorescence importantes. Leur structure conjuguée de type 1,3-diaryl-2-propén-1-one leur confère des propriétés d'absorption et d'émission dans le domaine UV-visible.

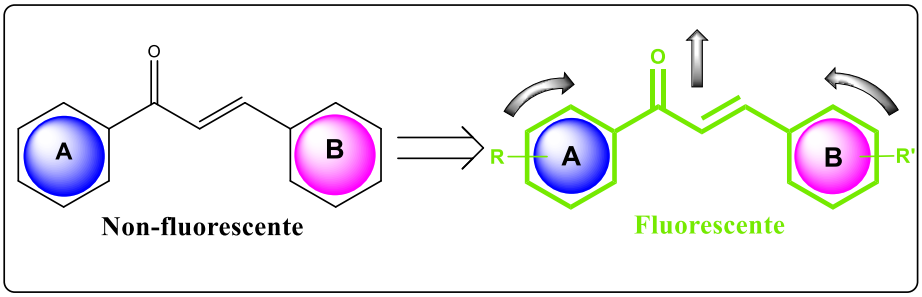


Figure 1-4 : la fluorescente des chalcones par effet donneur.

Les groupements donneurs augmentent l'intensité de fluorescence des chalcones en fournissant des électrons au système conjugué. Cela augmente la densité électronique et favorise la transition électronique responsable de l'émission de lumière.
Les groupes attracteurs sont des substituants qui retirent des électrons du système conjugué, réduisant ainsi la densité électronique et ayant un effet négatif sur la transition électronique responsable de l'émission de lumière.

1.3.2 Réactivité des chalcones

Les chalcones possèdent des liaisons doubles conjuguées et un système d'électrons π complètement délocalisé sur les deux cycles benzéniques. Les molécules possédant un tel système ont des potentiels redox relativement bas et ont une plus grande probabilité de subir des réactions de transfert d'électrons.[15]

En raison de leur structure α, β-insaturée, les chalcones sont sujets à des réactions d'addition, d'attaques nucléophiles et de condensation, ce qui en fait des intermédiaires réactifs dans diverses réactions de synthèse organique.

La chalcone présente un seul site d'attaque nucléophile A.

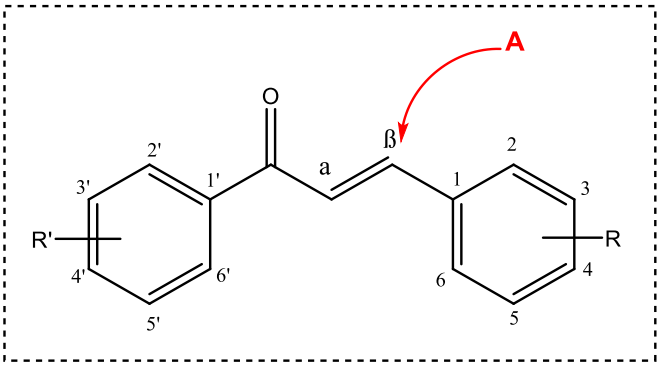


Figure 1-5 : le site d'attaque nucléophile de chalcone.

1.3.2.1 Réaction d'addition nucléophile

Les chalcones peuvent subir une réaction d'addition nucléophile en raison de leur structure α, β-insaturée. Ces réactions d'addition nucléophile peuvent conduire à la synthèse de composés organiques complexes et peuvent être utilisées dans diverses applications en synthèse organique. [16]

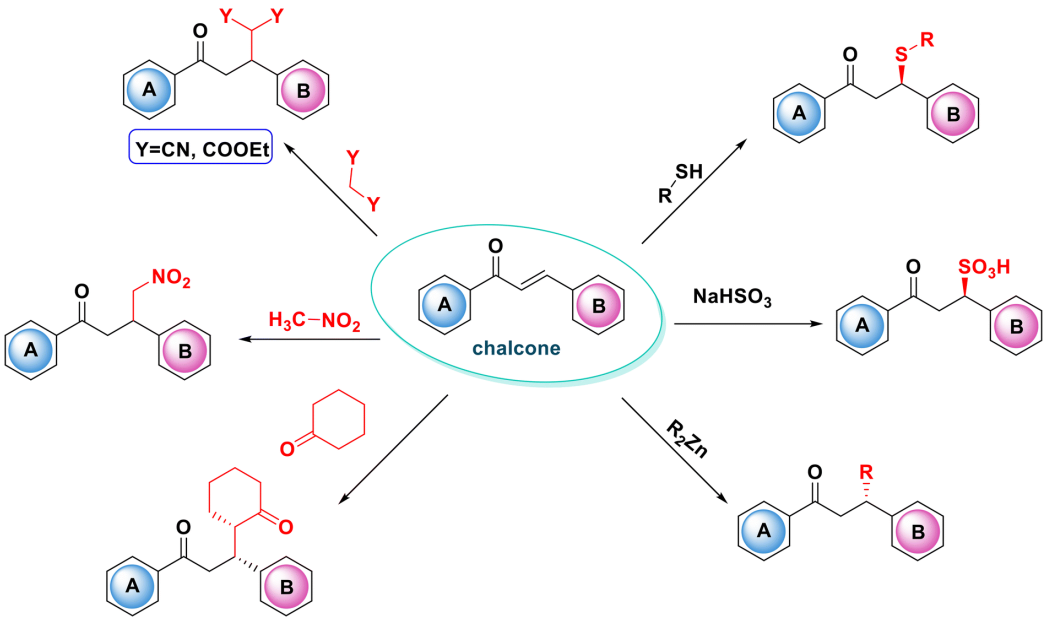


Figure 1-6 : les réactions d'additions nucléophile de chalcone.

1.3.2.2 Réaction de réduction

Les chalcones peuvent être réduites en utilisant des agents réducteurs tels que :

- L'hydrogène catalytique en présence de nickel (Ni) ou de platine (Pt). Cette réaction conduit à la formation des dihydrochalcones correspondantes.

- Le Tétrahydridoaluminate de lithium ($LiAlH_4$) est utilisé pour réduire les fonctions carbonylées dans des conditions anhydres et dans des solvants non polaires tels que l'éther d'éthylique.
- Le tétrahydruroborate de sodium ($NaBH_4$) est un réactif réducteur doux et sélectif généralement utilisé pour réduire les fonctions carbonylées dans des solvants polaires tels que l'eau, l'éthanol ou le méthanol.
- L'hydrazine (N_2H_4), en présence d'un catalyseur tel que le nickel (Ni) ou le platine (Pt), Cette réaction conduit à la formation de 1,3-diphenylpropan-1-ol correspondantes.

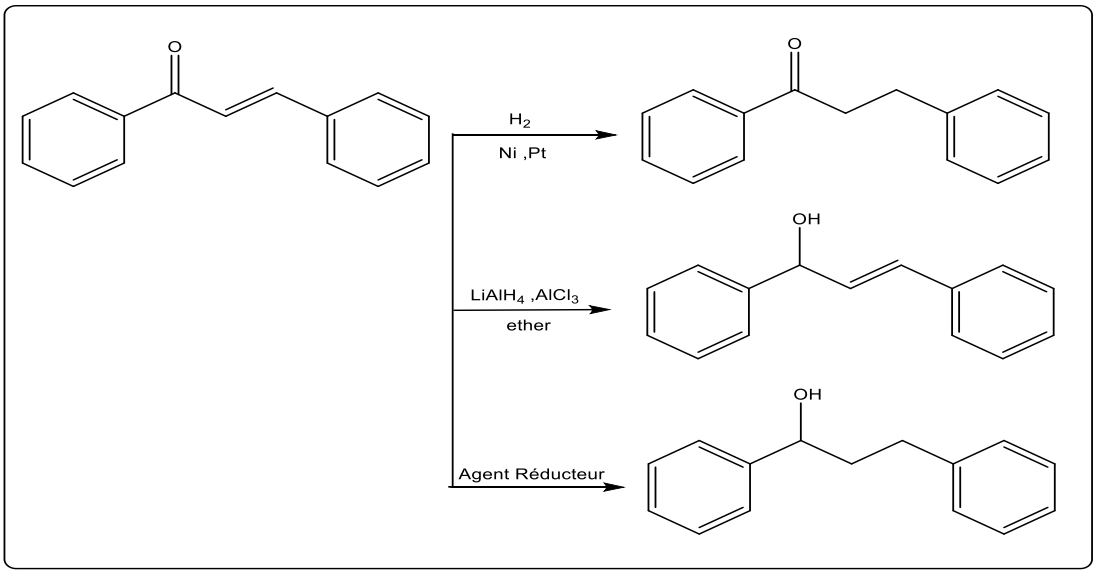


Figure 1-7 : La réduction des fonctions de chalcones.

1.4 Biosynthèse des chalcones

Les chalcones sont naturellement synthétisés par des enzymes spécifiques et la phénylalanine, un précurseur majeur dans leur biosynthèse. Ce processus comprend plusieurs étapes enzymatiques : [4, 17]

1. La déamination de la phénylalanine en acide cinnamique est catalysée par la phénylalanine ammonia-lyase (PAL).

2. L'hydroxylation de l'acide cinnamique au niveau de la position para du cycle aromatique en acide 4-coumarique par la catalyse la cinnamate 4-hydroxylase C4H.

3. La 4-coumaroyl CoA ligase (4CL) active l'acide 4-coumarique en 4-coumaroyl-CoA.

4. La CHS catalyse la condensation décarboxylative séquentielle du p-coumaroyl-CoA avec trois molécules de malonyl-CoA pour produire un nouveau système de cycle aromatique, la chalcone de naringénine.[4, 17]

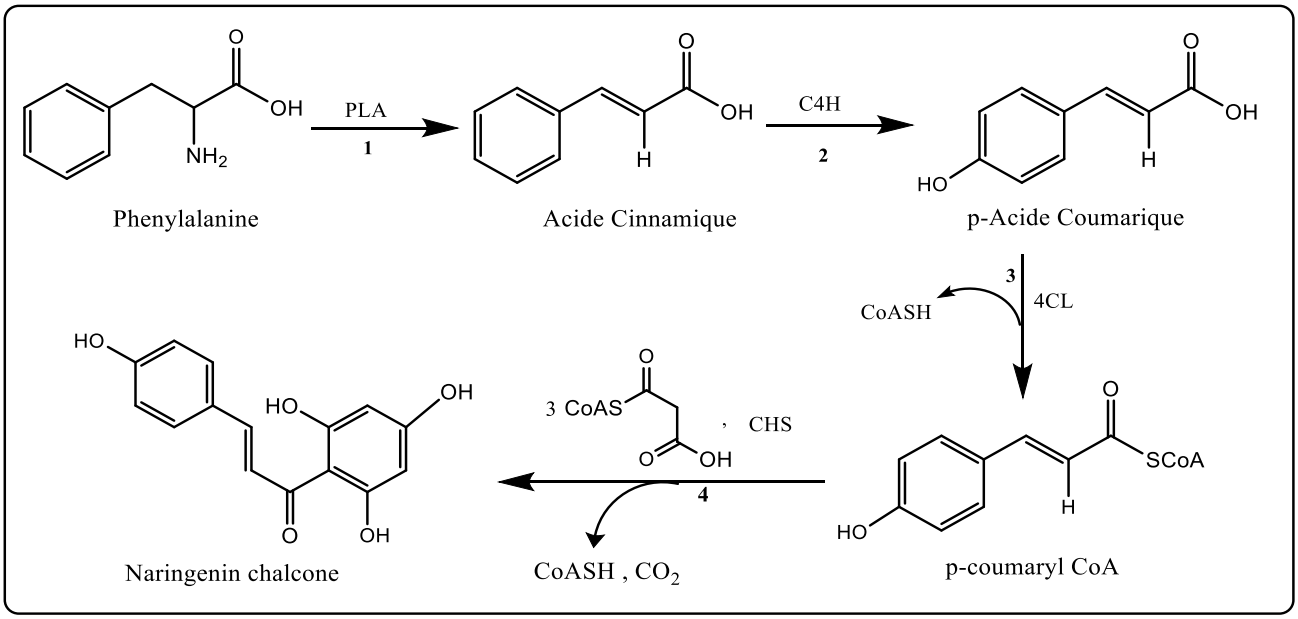
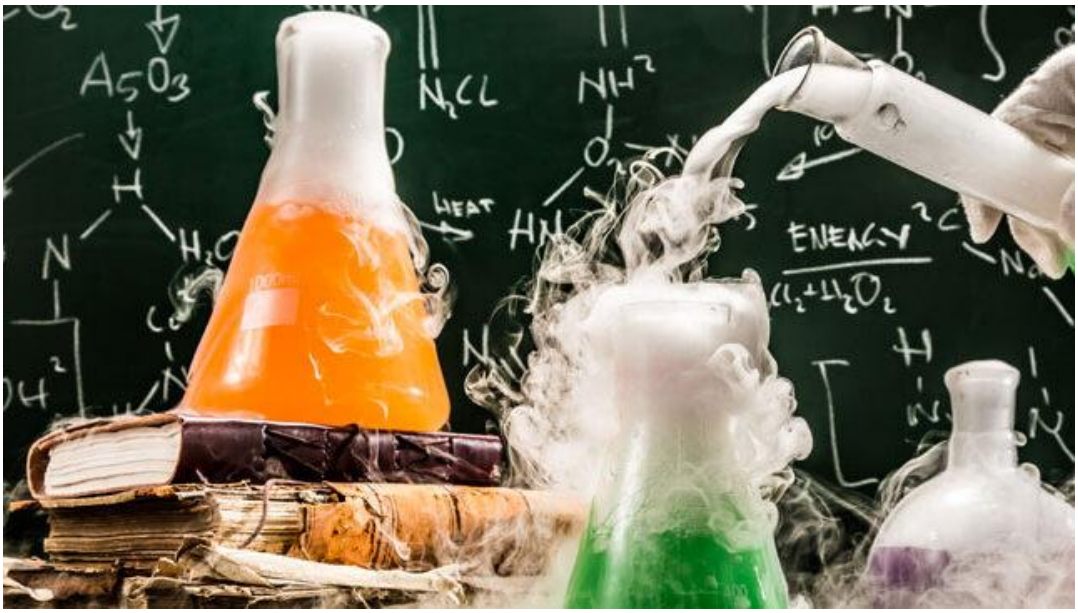


Figure 1-8 : La biosynthèse des chalcones

Chapitre 2 Les méthodes de synthèse Conventionnelle



2.1 Méthodes de synthèse des chalcone

2.1.1 Condensation de Claisen-Schmidt

2.1.1.1 Historique

En 1881, deux chimistes, R.L. Claisen et J.G. Schmidt, ont indépendamment décrit la condensation aldolique croisée entre des aldéhydes et des cétones en présence de bases ou d'acides. Dans les années 1880, J.G. Schmidt a réalisé la première condensation aldolique entre le furfural et l'acétone en utilisant un catalyseur basique. Cette réaction est devenue célèbre sous le nom de condensation Claisen-Schmidt.[18]

2.1.1.2 Définition

La condensation de Claisen-Schmidt est une réaction d'aldolisation-crotonisation qui nécessite deux étapes, la formations d'aldol et la déshydratation. Elle s'effectue entre un dérive benzaldéhyde et un dérivé d'acétophénone permet de former un composé α, β-insaturé. Cette réaction, la plus simple et facilement réaliser et la plus couramment utilisée dans la synthèse des chalcones.[19]

2.1.1.3 Conditions de la réaction

Il s'agit d'une réaction d'aldolisation-crotonisation entre un dérivé d'acétophénone et une dérivée de benzaldéhyde, qui peut être catalysée par une base ou un acide dans un solvant polaire.[20]

Une gamme de catalyseurs classiques homogènes basiques étaient employés dans la condensation de Claisen-Schmidt. Parmi ceux-ci figuraient NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, LiHDMS, phosphate naturel, et $Ca(OH)_2$. En revanche, les voies utilisant des catalyseurs homogènes acides, tels que le HCl sec ,BF_3, ainsi que des acides de Lewis comme $TiCl_4$ et $AlCl_3$, étaient également connues[15, 21]

2.1.1.4 Conditionne opératoire

Elle s'effectue entre un dérive benzaldéhyde et un dérivé d'acétophénone en présence d'une base ou d'un acide dans un milieu alcoolique tel que le méthanol ou l'éthanol à température ambiante pendent 24 à 48 heures ou à reflux pendant 1 à 2 heures. C'est l'une des méthodes de synthèse des composés α,β-insaturés, tels que les chalcones.[19]

2.1.1.5 Mécanisme réactionnel

2.1.1.5.1 Catalyseur basique

Le mécanisme de la réaction de condensation de Claisen-Schmidt catalysée par une base suit généralement la formation d'un anion comme illustré dans **la figure 2-1**, qui attaque la fonction carbonyle du benzaldéhyde pour former un produit condensé. Une déshydratation facile donne la chalcone.[21]

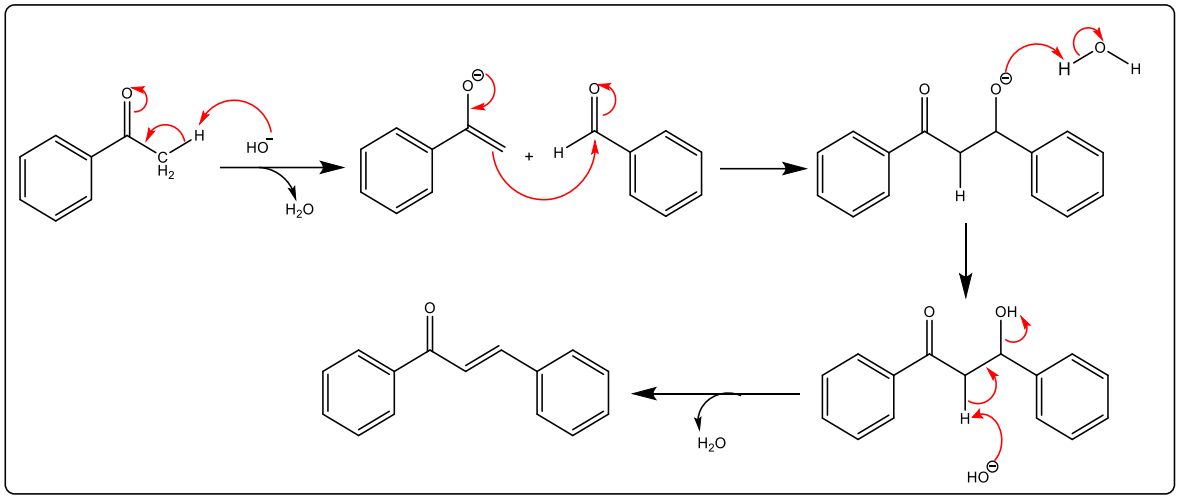


Figure 2-1: Mécanisme réactionnel pour la réaction CSC catalysée par une base.

2.1.1.5.2 Catalyseur acide

Selon le mécanisme proposé, débute par la protonation de la cétone (fonction carbonyle), suivie de l'abstraction d'un proton du carbone de la cétone pour former une forme énol active.[22]

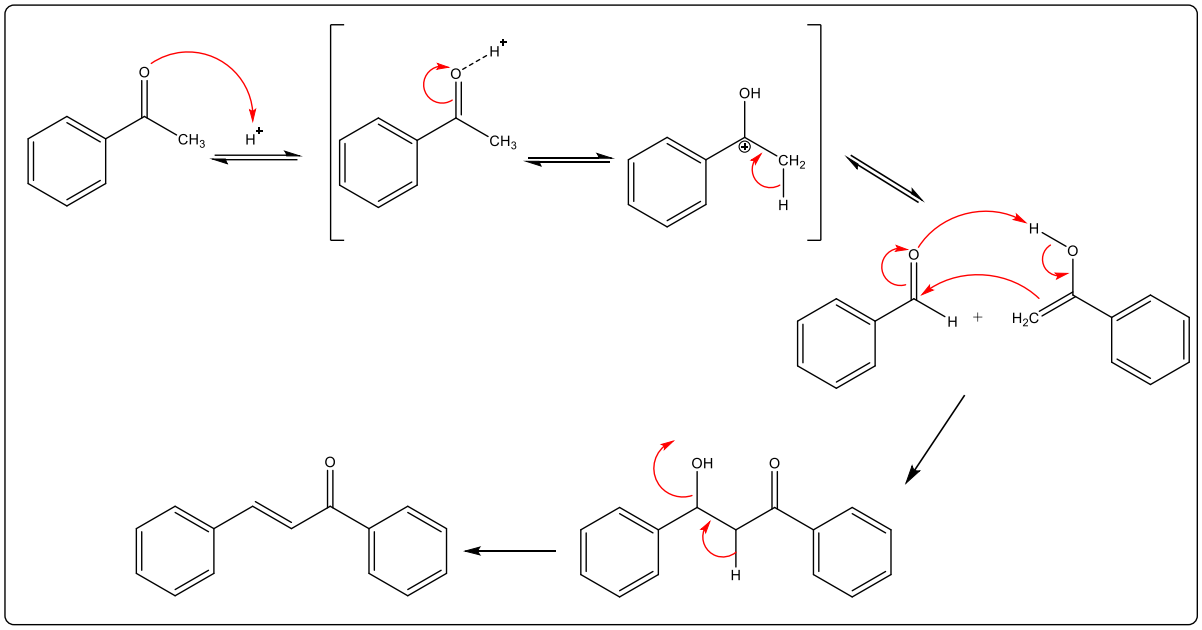


Figure 2-2:Mécanisme réactionnel pour la réaction CSC catalysée par un Acide.

2.1.2 Réaction de couplage de Heck

La réaction de couplage de Heck est une réaction de vinylation carbonylative entre un halogénure d'aryle tel que l'iodobenzene et un styrène catalysé par le palladium en présence de monoxyde de carbone. Le palladium est utilisé sous forme de complexe de palladium [(cinnamyl)PdCl]2, conjugué à un ligand de type imidazolylphosphine.[23, 24]

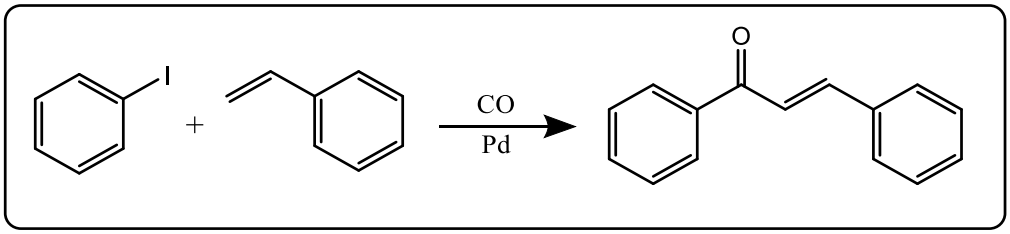


Figure 2-3: Synthèse de chalcone par le couplage de Heck.

2.1.3 Couplage de Suzuki-Miyaura

La découverte du couplage Suzuki en 1979 par Akira Suzuki a conduit, en 2003, à la démonstration de la réaction de Suzuki-Miyaura par Eddarir et son équipe pour la synthèse des chalcones. Il s'agit d'une réaction de couplage entre un dérivé d'acide boronique et un dérivé chloré catalysée par le palladium en présence d'une base dans le toluène anhydre.

La figure illustre un exemple de la synthèse des chacones qui peut être réalisée dans des conditions similaires pour les deux voies,

Voie A : Dans cette réaction, l'acide aryl-boronique réagit avec le chlorure de cinnamoyle, pour obtenir un rendement compris entre 41 et 51 %.

Voie B : Dans cette réaction, le chlorure de benzoyle réagit avec le chlorure de cinnamoyle l'acide styryl-boronique, pour obtenir un rendement compris entre 68 et 93%.

Ces méthodes donnent des rendements différents selon la présence de substituants sur le noyau aromatique. [24, 25]

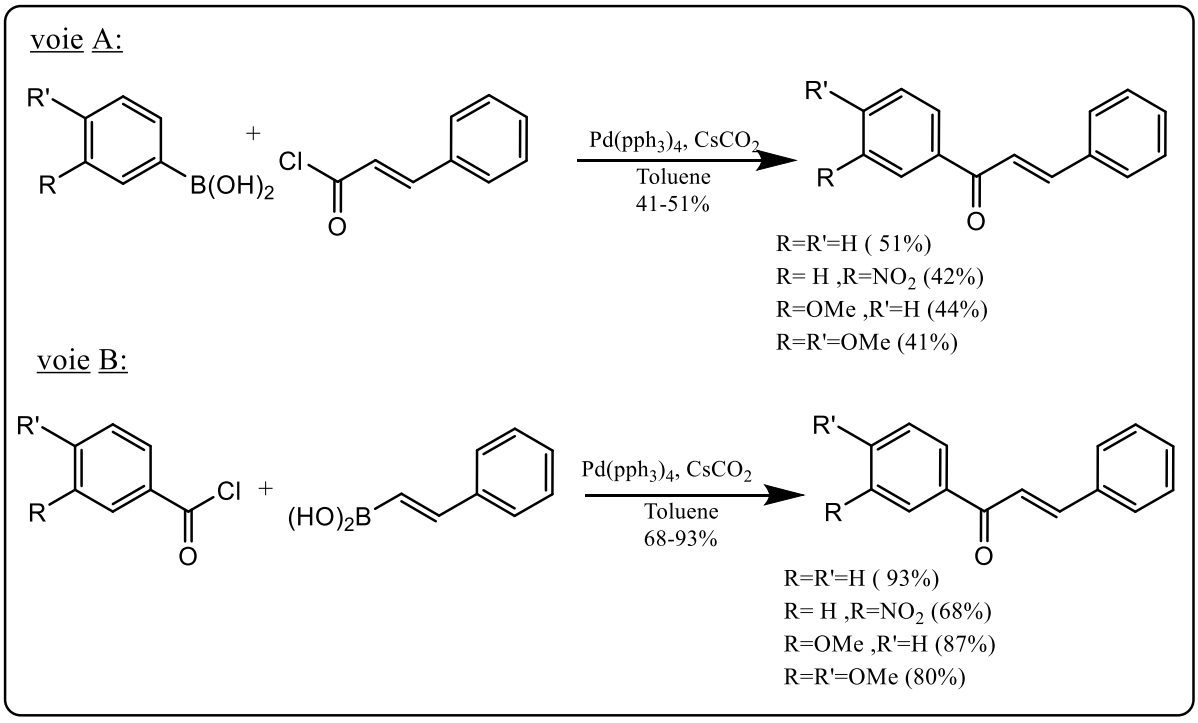


Figure 2-4 : Exemple de deux vois de synthèse des chalcones par le couplage de Suzuki.

2.1.4 Couplage de Sonogashira

Le couplage de Sonogashira est une réaction de couplage-isomérisation qui s'effectue entre un halogénure d'aryle et des alcools aryl propargyles (1-phenyl-2-propyn-1-ol), cette réaction est catalysée par le palladium, d'iodure de cuivre (I), de triéthylamine et réalisée par irradiation micro-ondes. Les rendements obtenus sont bons à excellents.[26, 27]

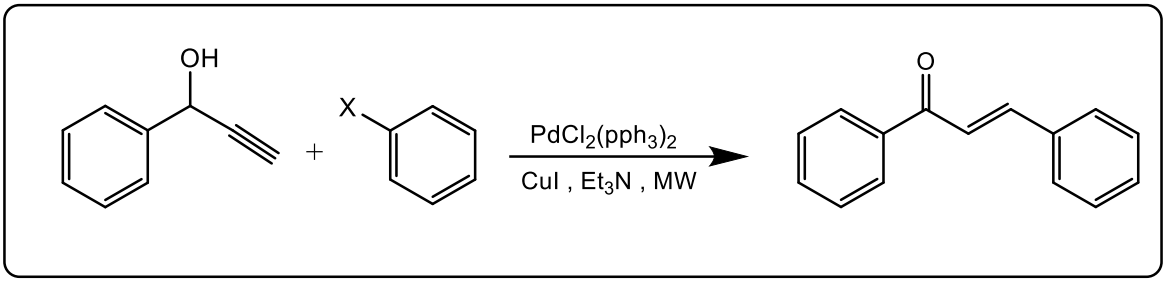


Figure 2-5: Synthése de chalcone par le couplage de Sonogasira

2.1.5 Réaction de Friedel et Craft

Les chalcones peuvent être synthétiser par l'acylation d'un dérivé phénolique selon la réaction de Friedel-Craft. Dans cette réaction, le dérivé phénolique subit une addition nucléophile avec le chlorure de cinnamoyle en présence de chlorure d'aluminium. L'hydroxyle, grâce à son effet mésomère donneur, favorise l'acylation (Sous l'effet mésomère donneur de l'hydroxyle, l'acylation se produit préférentiellement) en position ortho ou para sur le noyau phénolique (régiosélective). Cela conduit à la formation de deux chalcones différents. Cependant, le site d'acylation peut différer en fonction les substituants présents sur le dérivé phénolique.[19]

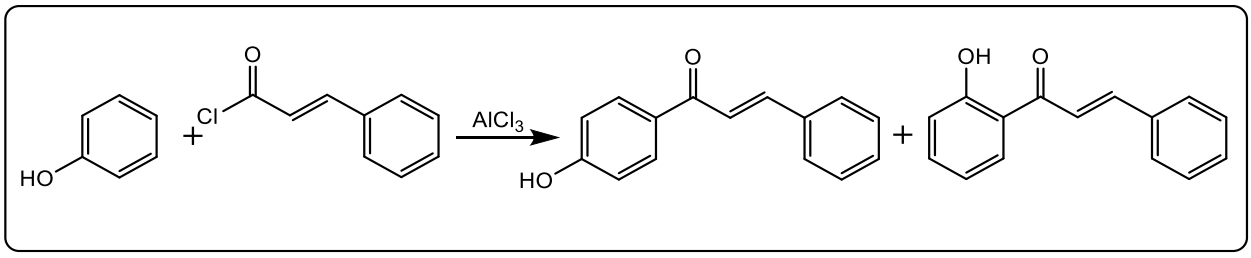


Figure 2-6 : Synthèse de chalcones par la réaction de Friedel et Craft.

2.1.6 Réaction de Wittig-Horner

La réaction de Wittig est une réaction d'oléfination qui utilise un ylure de phosphore et un aldéhyde. On peut synthétiser la chalcone en condensant un triphénylphosphorane avec un benzaldéhyde dans le tétrahydrofurane (THF) sous reflux. Le rendement obtenu est de 62 %. Cependant, cette méthode n'a pas été utile pour synthétiser certains dérivés spécifiques des chalcones.[28]

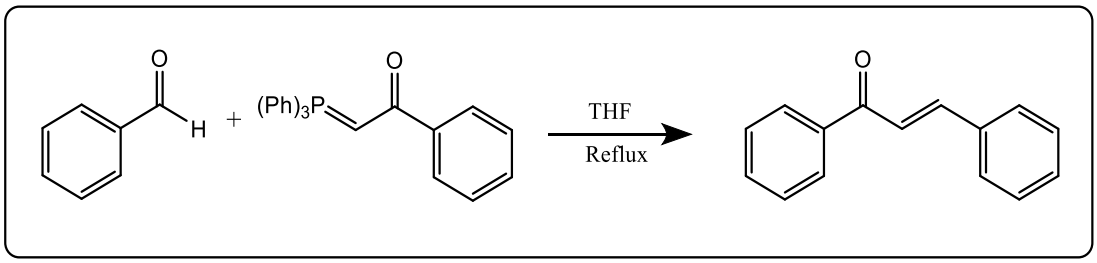


Figure 2-7: Synthése de chalcones par la réaction de Wittig

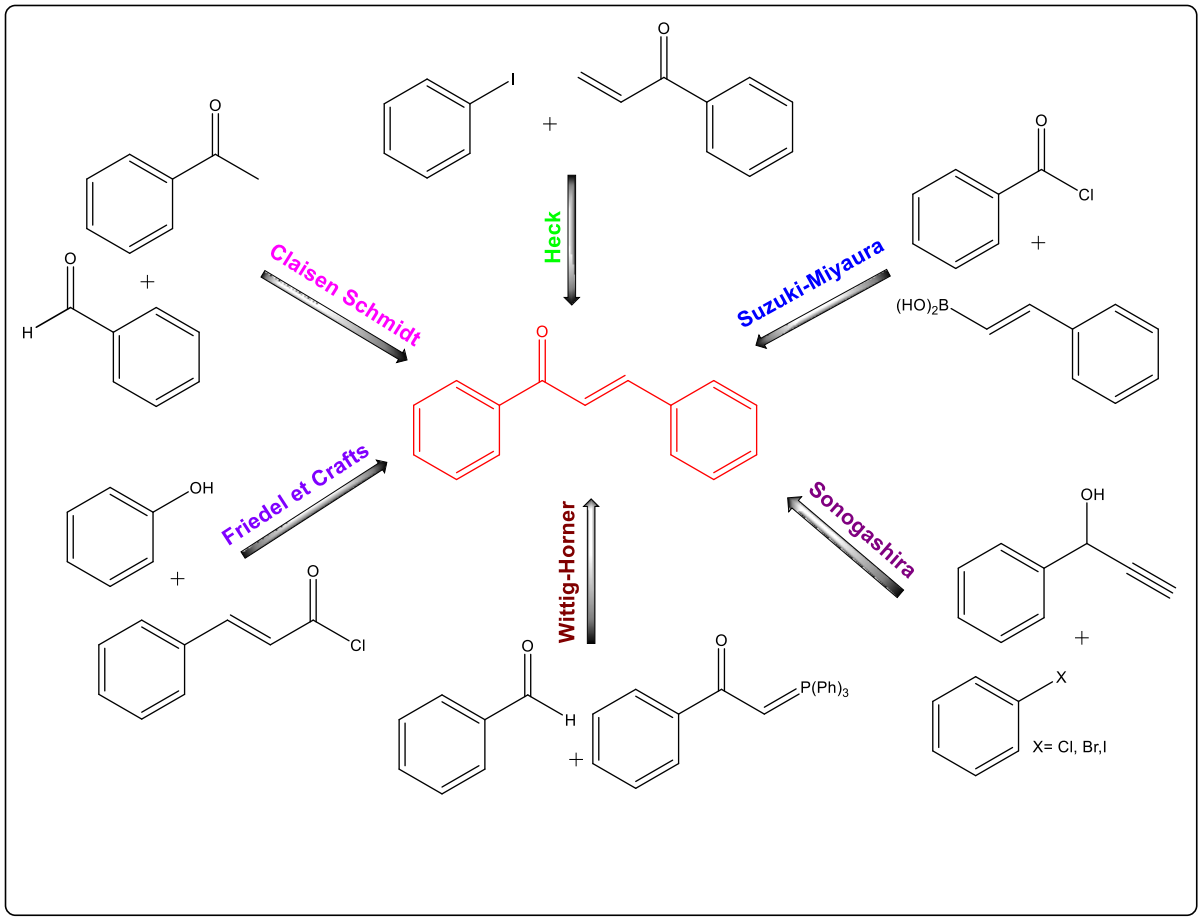
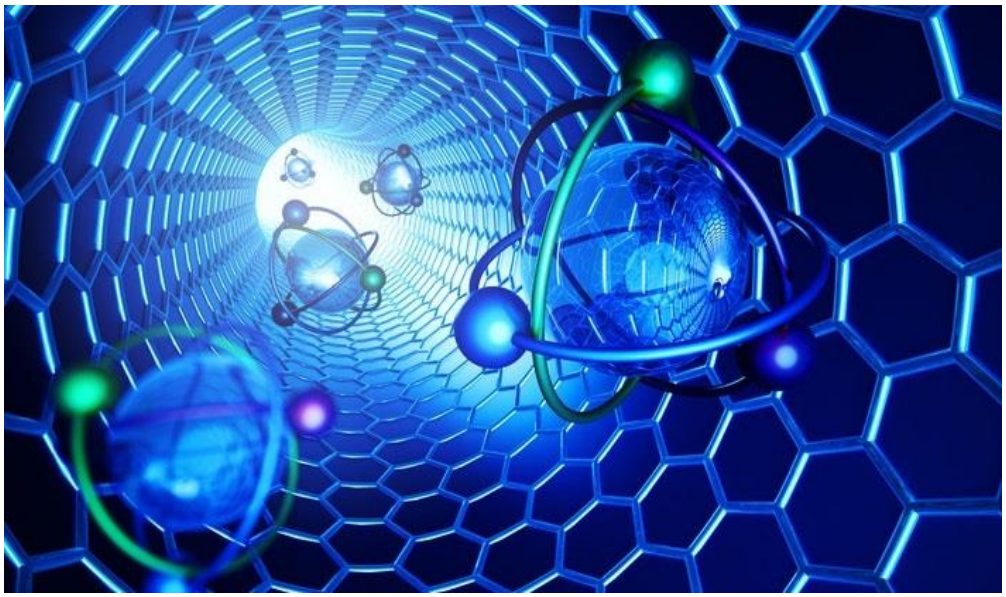


Figure 2-8: Les méthodes de synthèse conventionnelles des chalcones

Chapitre 3 Application des nanocatalyseur pour la synthèse des chalcones



3.1 Nano catalyse : Origine d'un concept écologique

Les nanocatalyseurs sont des nanoparticules métalliques qui ont subi une modification structurale à l'échelle nanométrique afin d'améliorer leur activité catalytique [2]. Ils se caractérisent par leurs morphologies spécifiques, leur petite taille et leur grande surface active. De plus, ils sont hautement sélectifs, réactifs et stables, facilement récupérables et séparable, ce qui les rend supérieurs aux catalyseurs conventionnels.

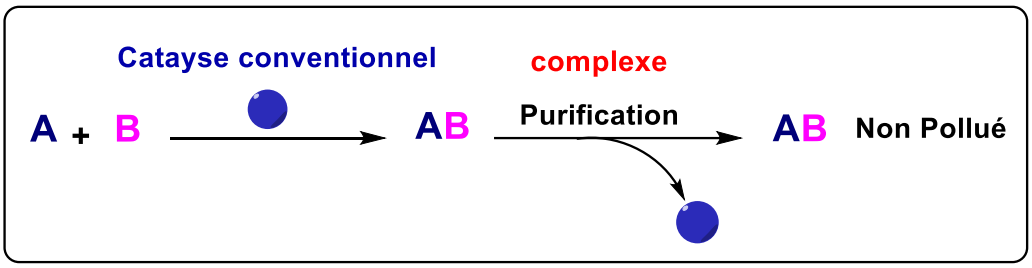


Figure 3-1: Réaction par un catalyse conventionnel.

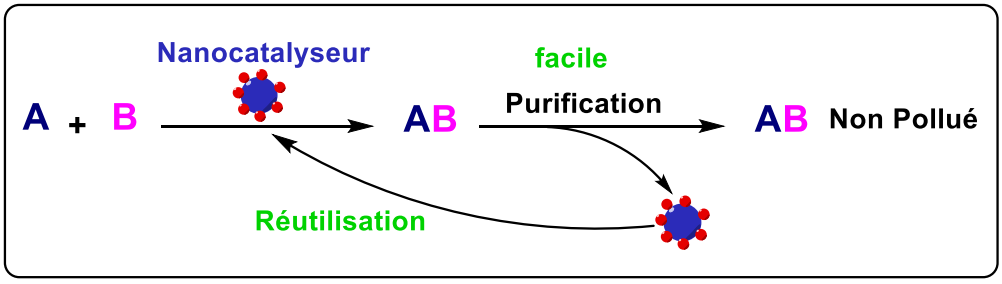


Figure 3-2: Réaction par un nano catalyseur.

Cette innovation nanotechnologique permet ainsi de :

- Combiner les avantages des systèmes catalytiques homogène et hétérogène.
- Augmenter le contacte entre le réactif et le catalyseur considérablement en raison de la taille nanométrique.
- Permettre un meilleur rendement en utilise moins d'énergie et en minimisant la production de déchet, protégeant ainsi l'environnement de divers aspects nocifs des processus industriels. [29, 30]

Les particules nanométriques d'argent sont de plus en plus intéressantes en tant que catalyseurs dans la production de composés organiques. Les nanoparticules d'argent se distinguent par leur réactivité unique, sélectivité, stabilité et recyclabilité, La synthèse organique médiée par le nanosilver a connu une augmentation significative de l'intérêt ces dernières années en raison de l'originalité du concept et des différents avantages économiques et respectueux de l'environnement. [20]

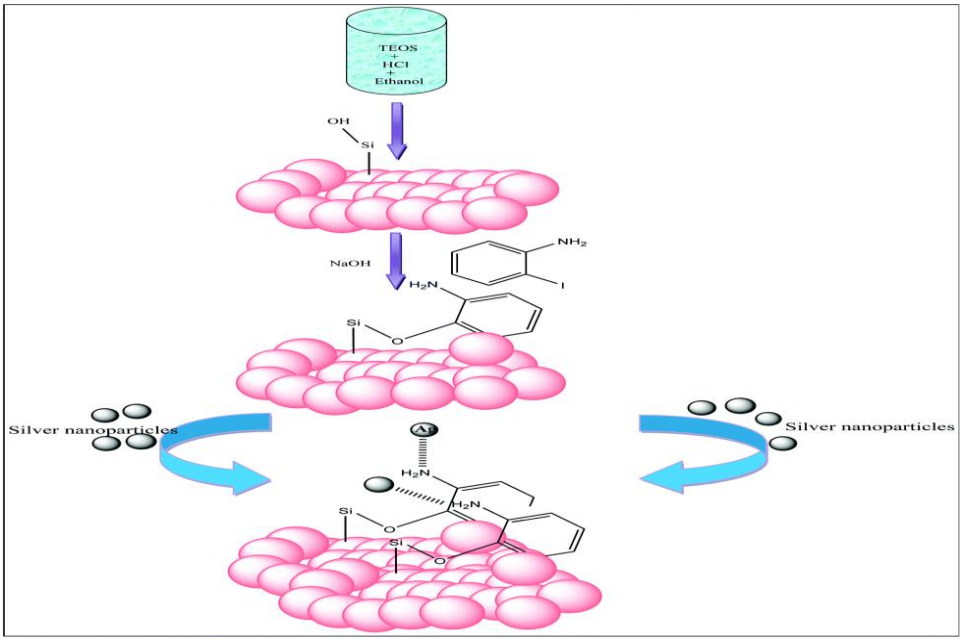


Figure 3-3 : Argent nano catalyse.

3.2 Classification des nano catalyseurs

3.2.1.1 Nano catalyseurs magnétiques

Il s'agit d'une technique catalytique qui utilise des nanoparticules combinant des propriétés magnétiques et catalytiques. Ces nanoparticules sont généralement composées de matériaux magnétiques tels que l'oxyde de fer, ainsi que de métaux catalytiques tels que le Pd, Rh, Ru, Cu, Ni, Pt et Mg. Cela facilite leur récupération après une réaction catalytique à l'aide d'un champ magnétique externe. Cette caractéristique permet une réutilisation efficace des catalyseurs, réduisant ainsi les coûts et les déchets associés.

Les nanoparticules de FeC, FeCNi et FeC-Ru ont toutes démontré leur activité pour l'hydrogénation catalytique du dioxyde de carbone activée par induction magnétique dans un réacteur à flux continu. Les propriétés hyperthermiques de ces nanoparticules magnétiques permettent donc d'atteindre des températures suffisamment élevées pour activer la réaction de Sabatier.[31]

3.2.1.2 Catalyseurs nanométriques supportés

Les catalyseurs nanométriques supportés sont composés de nanoparticules métalliques fixées sur un matériau poreux. Ces supports jouent un rôle important dans la stabilité, la morphologie, l'activité catalytique et les mécanismes réactionnels des catalyseurs nanométriques supportés, ce qui en fait des outils précieux dans diverses applications catalytiques.[32]

Parmi ces catalyseurs, on trouve ceux à base d'or sur des matériaux tels que le TiO_2, l'Al_2O_3, le CeO_2, le ZrO_2 et le SiO_2, ainsi que les catalyseurs PtCo et PtNi sur des nanotubes de carbone (CNTs), et les catalyseurs sur des oxydes métalliques comme la cérine CeO_2.[33]

3.2.1.3 Nano catalyseurs à structure graphène

Les nanocatalyseurs à structure graphène sont des matériaux qui combinent les propriétés des nanoparticules métalliques avec celles de la structure graphène. Cette combinaison permet d'améliorer les performances catalytiques en réaction chimique, leur structure en feuillet atomique du graphène favorise l'adsorption des réactifs à sa surface [34] , La grande surface spécifique des feuillets de graphène offre de nombreux sites actifs pour la catalyse , ce qui permet une grande efficacité catalytique, ainsi qu'une meilleure stabilité et une durabilité accrue due à la structure poreuse du support graphène [35]

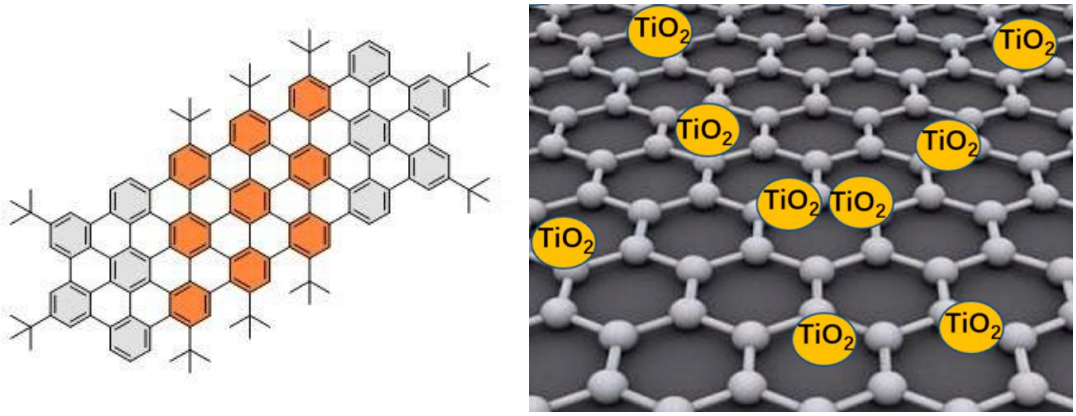


Figure 3-4 : Nano catalyseur à structure Graphene.

3.2.1.4 Oxydes métalliques nanométriques mixtes

Les oxydes métalliques nanométriques mixtes sont des matériaux composés de nanoparticules d'oxydes de métaux variés.

Les nanoparticules possèdent différentes propriétés telles que les oxydes réfractaires, les pigments, les propriétés catalytiques, acides, basiques, optiques, électriques et magnétiques. Ces propriétés résultent de la combinaison de différents métaux et de leurs oxydes. Leur petite taille, composition chimique et leur structure cristalline influencent leurs propriétés. Cela les rend adaptées à des applications spécifiques telles que la catalyse, la conductivité électrique et la réactivité chimique.[36] [37]

3.2.1.5 Nano catalyseurs à cœur-coquille

Sont des nanoparticules catalytiques qui présentent une structure où un matériau catalytique est entouré d'une coquille d'un autre matériau. Leur conception permet d'optimiser l'activité catalytique et la stabilité en ajustant la composition de la coquille afin d'améliorer les propriétés de surface et la réactivité du catalyseur. Ces catalyseurs présentent souvent des synergies entre le cœur et la coquille, ce qui conduit à une activité catalytique meilleur à celle des catalyseurs simples composés des mêmes matériaux.

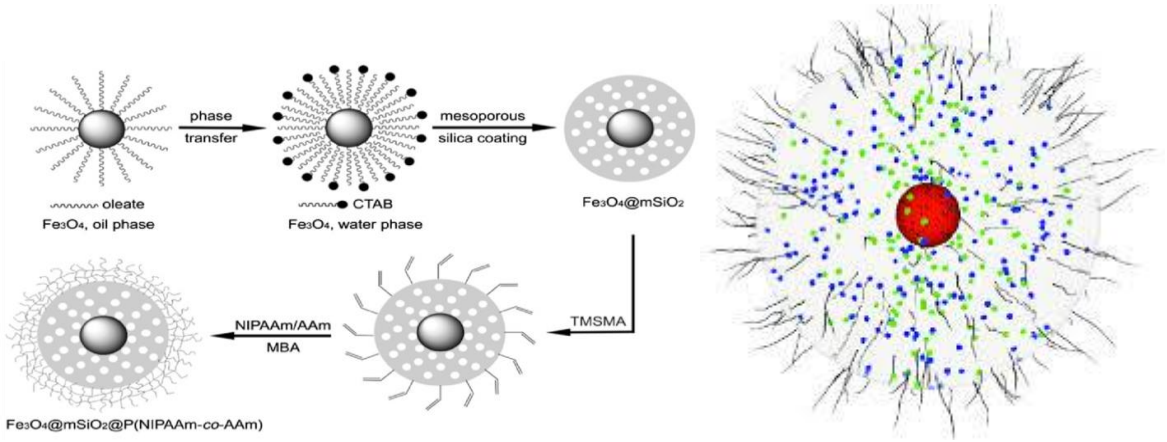


Figure 3-5 : Nanoparticule cœur d'or-coquille de silice.

3.3 Application de nanocatalyseurs pour la synthèse de chalcone

La nouvelle chimie se tourne vers des techniques innovantes qui se concentrent principalement sur l'aspect environnemental. En particulier, la nanocatalyse développe des méthodes efficaces et respectueuses de l'environnement pour la production de composés bioactifs tels que la chalcone.

3.3.1 Application de Tamuly et al

Tamuly et al.ont synthétisé les nano catalyseurs à base de ZnO en utilisant l'écorce de Musa balbisiana.Ce dernier a servi dans la synthèse des chalcones.

Il s'agit du premier rapport de synthèse verte et respectueuse de l'environnement de nanoparticules de ZnO en utilisant l'écorce de Musa balbisiana. Dans cette méthode, l'écorce de Musa balbisiana est d'abord séchée puis brûlée pour obtenir des cendres. Ensuite, les cendres de l'écorce sont lavées avec de l'eau distillée, puis 4 ml de solution de Zn $(NO_3)_2.2H_2O$ sont ajoutés au filtrat et agités pendant 20 min. Un précipité blanc est obtenu,

qui est ensuite filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée. Le précipité est chauffé pendant 2 heures à une température de 120°C pour former des nanoparticules de ZnO en poudre. [38]

La synthèse des chalcones consiste à mélanger une quantité équimolaire d'acétophénone et de benzaldéhyde avec des nanoparticules de ZnO (5%), ce mélange est irradié dans un réacteur à micro-ondes pendant 1 minute à 100ºC. Après refroidissement à température ambiante, le mélange réactionnel est ensuite lavé et filtré par l'acétate d'éthyle afin de séparer le catalyseur solide. Le catalyseur ZnO peut être utilisé consécutivement cinq fois pour la condensation de l'acétophénone et du benzaldéhyde. Après lavage du filtrat, le produit est purifié par chromatographie sur colonne afin d'obtenir le composé pur avec un rendement élevé (88,98%).[38]

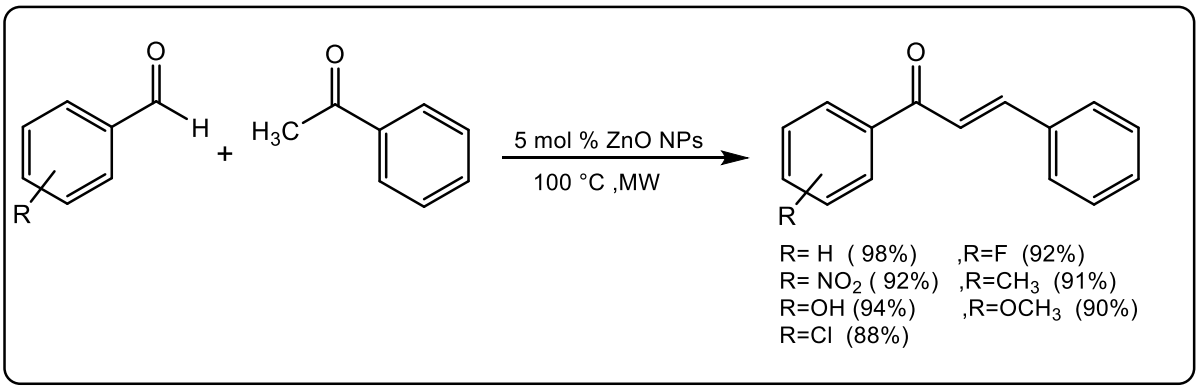


Figure 3-6 : La synthèse des chalcones par le ZnO NPs.

Dans le mécanisme de cette synthèse le nano-ZnO active l'aldéhyde et réagit avec la forme énolique de la cétone pour former le produit condensé. Une molécule d'eau a été éliminée du produit condensé pour former la 1,3-Diphényl-1-phénylpropénone (chalcones) et ses dérivés.

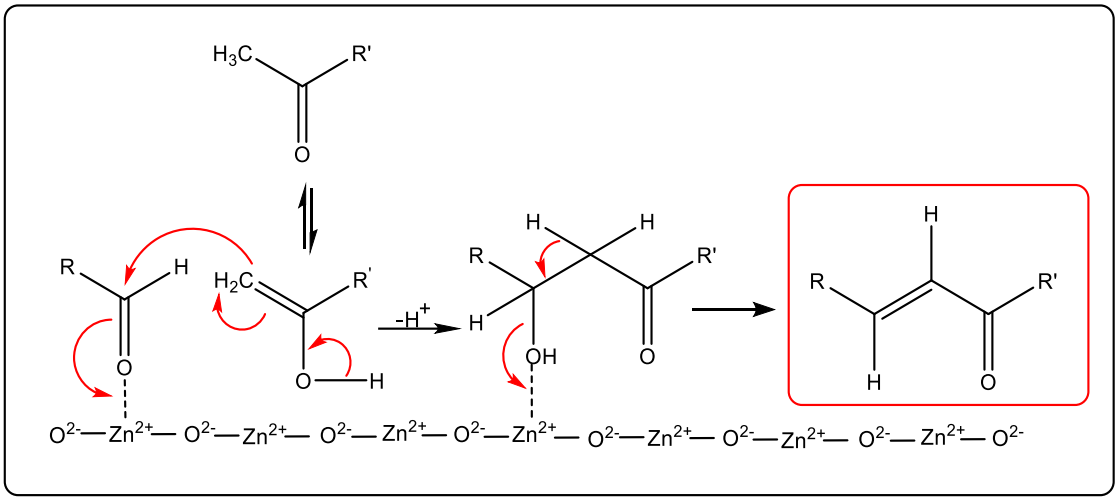


Figure 3-7: Mécanisme réactionnel de la synthése des chalcones par les ZnO NPs.

3.3.2 Application de Mulugeta et al

Mulugeta et al. ont préparé les nanoparticules de ZnO selon la méthode de Pacholski et al.. Les étapes clés comprennent la dissolution d'acétate de zinc dans l'eau, l'ajout progressif d'une solution de KOH puis le chauffage et l'agitation à 60°C pendant 2 heures. La solution a été condensée à environ 10-15 mL puis chauffée à nouveau avec agitation pendant encore 5 heures avant d'arrêter le chauffage. La partie supérieure de la solution a été retirée après 30 minutes et de l'eau (50 mL) a été ajoutée à la solution et agitée pendant 5 minutes. La partie supérieure de la solution a été à nouveau éliminée après 30 minutes puis séchée sous vide pour obtenir des nanoparticules de ZnO.[39]

La synthèse des chalcones consiste à mélanger une quantité équimolaire de vanilline et de dérivé d'acétophénone a été chauffé en présence de ZnO et de $SnCl_2.H_2O$ dans de l'eau à 100°C pendant 2 heures. La réaction a été suivie par (CCM) et le produit a été isolé par précipitation, centrifugation et concentration sous pression réduite. Ensuite, Le produit obtenu a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un rendement de 89,6 %. [39]

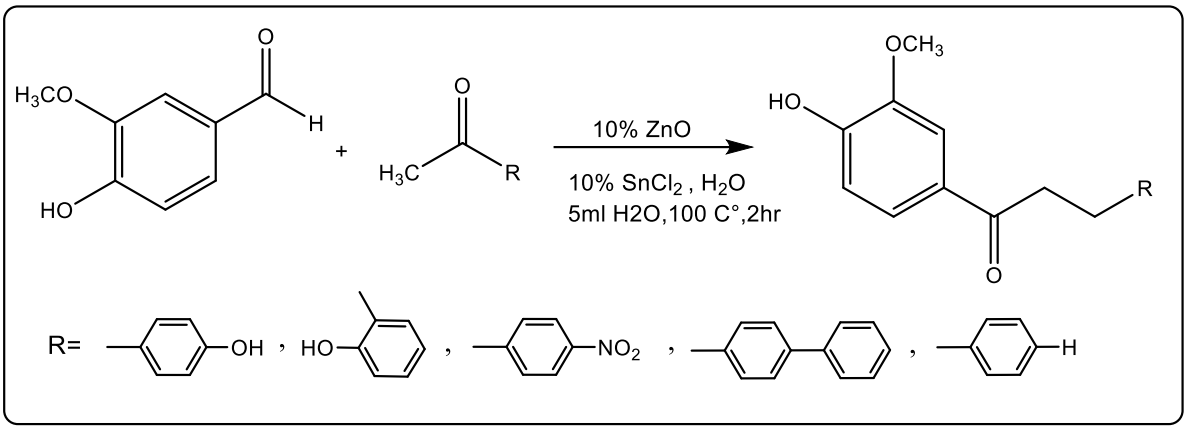


Figure 3-8 : La synthèse de chalcone en utilisant le ZnO NPs.

3.3.3 Application de Eyestani-Naeeni et al.

Les différentes techniques de caractérisation du nanocatalyse MCM-41-SO_3H confirment la fonctionnalisation réussie du MCM-41 par les groupes acides sulfoniques, tout en préservant la structure mésoporeuse ordonnée. Le MCM-41-SO_3H obtenu présente donc les propriétés d'un catalyseur solide acide efficace.[40]

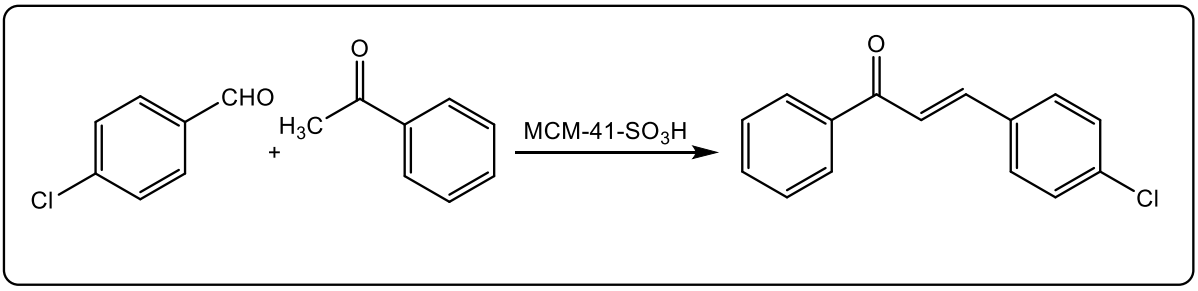


Figure 3-9: La synthèse de chalcone par le Nanocatalyseur MCM-41-SO_3H.

Pour réaliser la synthèse des chalcones à partir d'un 4-chlorobenzaldéhyde et d'une acétophénone, utilisant le MCM-41-SO_3H grâce à ses sites mésoporeux qui agissent comme des nano-réacteurs. La réaction se déroule sous des conditions opératoires pendant 15 minutes à 60°C, celle-ci permet d'obtenir un excellent rendement de 98%.[40]

3.3.4 Application de Albaladejo et al

La synthèse d'une chalcone hétérocyclique à partir de pyridin-2-carbaldehyde et d'alcynes terminaux, en présence de pipéridine et de CuNPs supportées sur du charbon activé, a été réalisée sans solvant à une température de 70 °C. Les CuNPs/C ont été choisies comme catalyseur en raison de leurs performances supérieures, également observées lors de la synthèse de chalcone. [41]

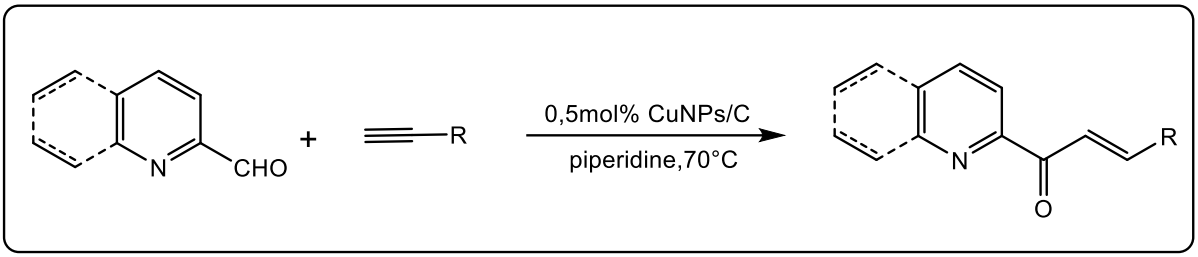


Figure 3-10: La synthése de chalcone hétérocyclique par le CuNPs/C.

3.3.5 Application de Chand et al.

Chand et al. ont créé un processus facile, rapide et écologique pour la production de la chalcone 3-formyl chromone en utilisant une condensation de Claisen-Schmidt catalysée par des nanoparticules de ZnO.

La synthèse de la chalcone 3-formyl chromone a été réalisée en utilisant une condensation de Claisen-Schmidt. Un mélange équimolaire de 3-formylchromone et d'acétophénone est catalysé par 5 % (ou > 5 % en moles) de nanoparticules d'oxyde de zinc à une température de 120 °C, dans un bain d'huile pendant 8 minutes et sans solvant, le produit a été isolé avec un rendement de 95 %. [42]

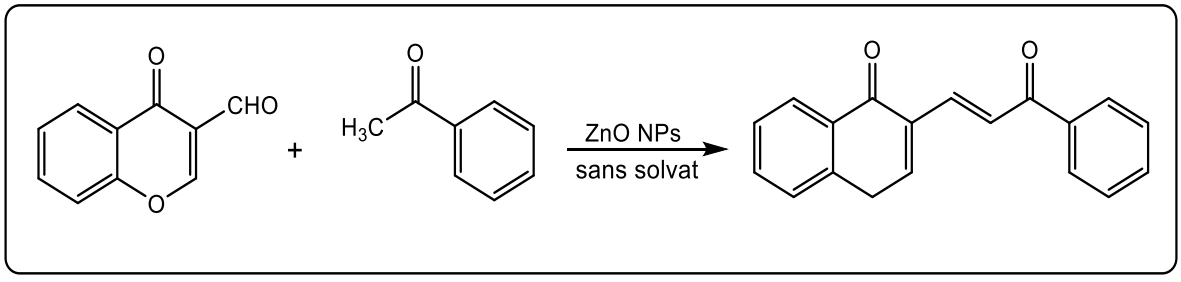


Figure 3-11: La synthèse des chalcones en utilisant le ZnO NPs.

3.3.6 Application de Satheesh et al

Satheesh et al. ont synthétisé les nanoparticules de cuivre ferrite ($CuFe_2O_4$) comme catalyseur pour la synthése des chalcones.

Pour effectuer la synthèse de nanoparticules de ferrite de cuivre par voie sol-gel avec combustion, on prépare des solutions aqueuses de quantités stœchiométriques de nitrate de cuivre et de citrate ferrique. Ces solutions sont ensuite mélangées avec de l'acide citrique. Le pH est ajusté à 7 en utilisant de l'ammoniac, puis du glycol éthylénique est ajouté. La solution est laissée à évaporer lentement jusqu'à la siccité, formant ainsi une masse poreuse. Après le séchage, le précurseur subit une réaction d'auto-inflammation, ce qui produit une poudre fine. Cette poudre est calcinée à 500°C pour éliminer le carbone résiduel, puis refroidie dans un four. [25]

La synthèse des chalcones utilisant le catalyseur de ferrite de cuivre (CuFr NPs), consiste à mélanger une quantité équimolaire d'un aldéhyde aromatique et d'acétophénone dans de l'éthanol, préalablement activé dans un four à micro-ondes pendant 2 minutes, est porté au reflux à 80 °C pendant 2 heures et la réaction a été suivie par CCM. Après achèvement de la réaction, le catalyseur est séparé par un puissant aimant au néodyme et lavé avec de l'éthanol pour son utilisation ultérieure. Le mélange réactionnel est filtré et le produit est recristallisé dans l'éthanol pour obtenir produit pur. [43]

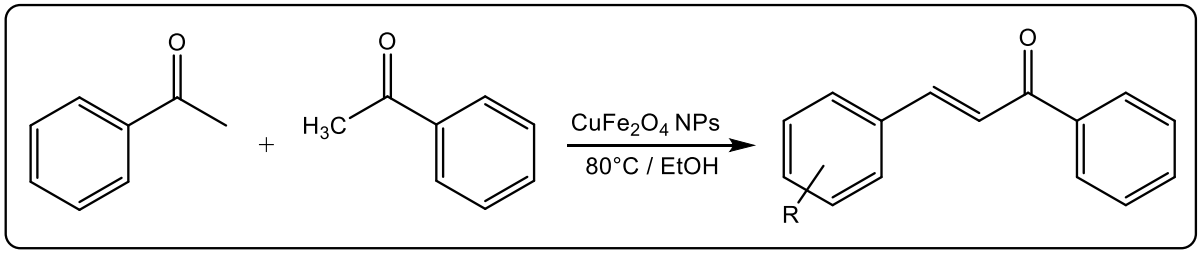


Figure 3-12: La synthèse des chalcones en utilisant le $CuFe_2O_4$ NPs.

Conclusion

Conclusion

La synthèse des chalcones est un sujet de recherche important en chimie organique en raison de leurs nombreuses activités biologiques potentielles.

Au cours de ce travail, nous avons étudié en détails la synthèse des chalcones, en mettant l'accent sur les différentes méthodes conventionnelles utilisées pour leur synthèse. De plus, notre étude met en évidence le rôle des nanocatalyseurs dans la synthèse des chalcones et de leurs dérivés.

L'application des nanocatalyseurs pour la synthèse de dérivés de chalcone par réaction de Claisen-Schmidt est une approche verte et prometteuse qui a été développée par plusieurs chercheurs qui ont exploré cette méthode novatrice en utilisant différents types de nanoparticules. Parmi ceux-ci, on retrouve les ZnO NPs, les Cu/C NPs, $CuFe_2O_4$ NPs, ainsi que le MCM-41-SO_3H nanoporeux. Ces derniers permettent d'obtenir un rendement supérieur à celui obtenu avec les méthodes conventionnelles. Ils nécessitent moins de temps de réaction et une procédure de préparation facile. De plus, ils permettent un recyclage et une purification faciles du catalyseur et ne produisent aucun sous-produit par rapport à la méthode conventionnelle.

Les nanocatalyseurs ouvrent de nouvelles opportunités dans la synthèse des chalcones, apportant ainsi une contribution significative à l'avancement de la recherche et à l'exploration de nouvelles applications dans divers domaines scientifiques et médicaux.

Bibliographie

1. Remy, T.G.J.Э.-и.р.Э.Н.и.в.и.э.Е., *LA CHIMIE VERTE*. 2012: p. 227-229.
2. Rani, A., S. Jain, and S.K.J.G.C.f.e.r. Sharma, *Nano-Catalyst: A Second Generation Tool for Green Chemistry*. 2011: p. 357-378.
3. Jain, S., et al., *Nanocatalysts: Applications in synthesis of chalcones–a review.* 2021. **51**(1): p. 1-12.
4. Rudrapal, M., et al., *Chalcone scaffolds, bioprecursors of flavonoids: Chemistry, bioactivities, and pharmacokinetics.* 2021. **26**(23): p. 7177.
5. Benhamada, N., et al., *Etude physico-chimique des flavonoïdes*. 2009, université de jijel.
6. Zhuang, C., et al., *Chalcone: a privileged structure in medicinal chemistry.* 2017. **117**(12): p. 7762-7810.
7. Davies, K.M., et al., *Production of yellow colour in flowers: redirection of flavonoid biosynthesis in Petunia.* 1998. **13**(2): p. 259-266.
8. Batovska, D.I. and I.T.J.C.c.p. Todorova, *Trends in utilization of the pharmacological potential of chalcones.* 2010. **5**(1): p. 1-29.
9. Lodhi, G.N., M. Pradesh, and A. Nayak, *Chemical and pharmacological evolution of some synthesized Chalcones and Hetrocyclic compounds.* 2021.
10. Nayak, Y.N., S.L. Gaonkar, and M.J.J.o.H.C. Sabu, *Chalcones: Versatile intermediates in heterocyclic synthesis.* 2023. **60**(8): p. 1301-1325.
11. Bhade, M.J.S., *In Vitro ANTIOXIDANT ACTIVITY OF CHALCONE DERIVATIVES.* 2023. **16**(4): p. 2078-2084.
12. Tabata, K., et al., *Xanthoangelol, a major chalcone constituent of Angelica keiskei, induces apoptosis in neuroblastoma and leukemia cells.* 2005. **28**(8): p. 1404-1407.
13. Costa, G., et al., *Antimicrobial effects of Piper hispidum extract, fractions and chalcones against Candida albicans and Staphylococcus aureus.* 2016. **26**(3): p. 217-226.
14. Kamya, G., et al., *Chalcones: A review on synthesis and pharmacological activities.* 2021.
15. Patil, C.B., et al., *Chalcone: A versatile molecule.* 2009. **1**(3): p. 11.
16. Shalaby, M., et al., *Synthesis, reactions and application of chalcones: A systematic review.* 2023.
17. Abe, I. and H.J.N.p.r. Morita, *Structure and function of the chalcone synthase superfamily of plant type III polyketide synthases.* 2010. **27**(6): p. 809-838.
18. Yadav, G.D. and D.P.J.C. Wagh, *Claisen-Schmidt Condensation using Green Catalytic Processes: A Critical Review.* 2020. **5**(29): p. 9059-9085.
19. Nasir Abbas Bukhari, S., et al., *Review of methods and various catalysts used for chalcone synthesis.* 2013. **10**(1): p. 73-83.
20. Marais, J.P., D. Ferreira, and D.J.P. Slade, *Stereoselective synthesis of monomeric flavonoids.* 2005. **66**(18): p. 2145-2176.
21. Climent, M., et al., *Base catalysis for fine chemicals production: Claisen-Schmidt condensation on zeolites and hydrotalcites for the production of chalcones and flavanones of pharmaceutical interest.* 1995. **151**(1): p. 60-66.

22. Rafiee, E. and F.J.M.f.C.-C.M. Rahimi, *A green approach to the synthesis of chalcones via Claisen-Schmidt condensation reaction using cesium salts of 12-tungstophosphoric acid as a reusable nanocatalyst*. 2013. **144**: p. 361-367.
23. Zhang, S., H. Neumann, and M.J.C.S.R. Beller, *Synthesis of α, β-unsaturated carbonyl compounds by carbonylation reactions.* 2020. **49**(10): p. 3187-3210.
24. Selepe, M.A. and F.R.J.M. Van Heerden, *Application of the Suzuki-Miyaura reaction in the synthesis of flavonoids.* 2013. **18**(4): p. 4739-4765.
25. Eddarir, S., et al., *An efficient synthesis of chalcones based on the Suzuki reaction.* 2003. **44**(28): p. 5359-5363.
26. Braun, R.U., M. Ansorge, and T.J.J.C.A.E.J. Müller, *Coupling–isomerization synthesis of chalcones.* 2006. **12**(35): p. 9081-9094.
27. Schramm, O.G., *Multicomponent Heterocycle Syntheses Based upon Sonogashira Coupling-Isomerization*. 2006.
28. Hoff, K.S., *Synthesis of biologically active substituted chalcones.* 1997.
29. Yentekakis, I.V., D.P. Gournis, and M.A.J.C. Karakassides, *Nanomaterials in Catalysis Applications*. 2023, MDPI. p. 627.
30. Hemalatha, K., et al., *Function of nanocatalyst in chemistry of organic compounds revolution: an overview.* 2013. **2013**: p. 4-4.
31. Bordet, A., *Une nouvelle génération de nano-catalyseurs à base de carbure de fer pour le stockage chimique de l'énergie*. 2016, INSA de Toulouse.
32. Deschamps, F., *Mise au point de méthodes d'étude de catalyseurs supportés sur carbones nanostructurés pour piles à combustible à membrane échangeuse de protons.* 2022.
33. Chenouf, M., *Synthèse, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur argile et sur supports oxydes.* 2020.
34. Lemoine, C., *Synthèse de nanocatalyseurs métalliques supportés pour l'électrooxydation du glucose: application en pile implantable*. 2019, Université de Poitiers.
35. Seyedi, N., et al., *Évaluation de l'oxyde de graphène réduit fonctionnalisé amélioré avec des nanoparticules d'or en tant que nanocatalyseur hybride pour l'oxydation sans solvant du cyclohexène par l'oxygène moléculaire.* 2020: p. 63-75.
36. Sabira, B. and C. Samira, *Etude generale e methodes d'elaboration et de caracterisation des oxydes mixtes*. 2020, université de jijel.
37. Hanon, F. and E.M. Gaigneaux, *Synthèse de catalyseurs de type oxydes métalliques simples et mixtes par plasma glidarc à air humide.* 2020.
38. Tamuly, C., et al., *Bio-derived ZnO nanoflower: a highly efficient catalyst for the synthesis of chalcone derivatives.* 2015. **5**(12): p. 8604-8608.
39. Mulugeta, D., et al., *Synthesis of chalcone and flavanone derivatives using ZnO nanoparticle as catalyst for antibacterial activity*. 2018. **10**(6s).
40. Neyestani-Naeeni, E. and M.R.J.S.I. Naimi-Jamal, *Nanoporous MCM-41-SO3H as an efficient catalyst for chalcones and dibenzylidene alkanones synthesis via solvent-free aldol-condensation reaction.* 2015. **22**(6): p. 2282-2289.
41. Albaladejo Maricó, M.J., F. Alonso, and M. Yus, *Synthesis of indolizines and heterocyclic chalcones catalyzed by supported copper nanoparticles.* 2013.
42. Chand, S. and J.S. Sandhu, *ZnO Nanoparticles: An efficient green reusable catalyst for the synthesis of 3-formyl benzopyranones chalcones by Claisen-Schmidt reaction under solvent-free condition.* 2015.
43. Satheesh, A., et al., *Nano copper ferrite catalyzed one pot synthesis and microbial studies of chalcone derivatives.* 2017. **6**(5).