

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Préparation des nanoparticules magnétiques

5,41 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 3,6 g d'Urée sont dissous dans 200 mL d'eau dans un ballon de 500 mL. Le mélange réactionnel est agité pendant 2h à 85°C (une coloration marron est observée) puis refroidi à température ambiante. 2,78 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y sont ajoutés puis progressivement 0,1 mol de NaOH (4 g) jusqu'à pH = 10. Le précipité noir obtenu est dispersé dans un erlenmeyer placé dans un bain à ultrasons à 35°C pendant 30min. Les particules de Fe_3O_4 ainsi obtenues sont rincées à l'éthanol et séchées sous par dessiccation sous vide. Le produit est caractérisé par spectroscopie IR.

Préparation des particules magnétiques couvertes de silice

1,0 g de Fe_3O_4 sont dispersées dans 200 mL d'éthanol dans un ballon de 500 mL à température ambiante pendant 30min. Sont ajoutés successivement 12 mL de NH_4OH puis 2 mL de TEOS. Après 24h d'agitation le précipité noir marron de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ est formé. Il est lavé trois fois à l'éthanol est séché par dessiccation sous vide. Le produit est caractérisé par spectroscopie IR.

Fonctionnalisation de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ par de l'APTES

1,0 g de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ est dispersé dans 200 mL d'éthanol dans un ballon de 500 mL. Le milieu réactionnel est agité pendant 24h après ajout de 5 mL d'APTES. Les particules d' $\text{Am-Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ainsi formées sont filtrées et lavées plusieurs fois à l'éthanol puis séchées à 60°C dans un four. Le produit est caractérisé par spectroscopie IR.

Préparation du catalyseur final Cu-ACP-Am- $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$

Cette synthèse comprend deux étapes. Un mélange d' $\text{Am-Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ (1,0 g) et d'acétylpyridine (2 mL) est mis sous agitation dans 200 mL d'éthanol dans un ballon de 500 mL pendant 24h. 1,5 mmol d'acétate de cuivre (272,5 mg) est ensuite ajouté au milieu réactionnel, qui est soumis à agitation pendant 6h. Le produit final est récupéré magnétiquement, lavé abondamment à l'acétone et séché dans un four à 60°C pour obtenir notre catalyseur. Le produit est caractérisé par spectroscopie IR et MEB.

Réaction Click avec notre catalyseur

0,15 mmol d'ascorbate de sodium (29 mg), 40 mg de catalyseur et 1,2 mmol de NaN_3 (78 mg) sont successivement ajoutés dans un ballon de 25 mL. 1 mmol de bromure de benzyle (0,12 mL), 1 mmol de phénylacétylène (0,11 mL) et 5 mL d'éthanol y sont ensuite ajoutés. Le mélange est porté à reflux à 80°C. Le suivi de la réaction, qui dure environ une trentaine de minutes, est réalisé par CCM (éluant 80:20 éther de pétrole/acétate d'éthyle) du milieu réactionnel. Le produit sort avec un RF de 0,3 environ. Le milieu réactionnel est laissé à refroidir jusqu'à atteindre la température ambiante. Le milieu réactionnel est quenché à l'eau distillée puis extrait par 3 fois 10 mL d'acétate d'éthyle. Une émulsion est souvent observée, on rajoute de l'eau le cas échéant pour l'éliminer. Les phases organiques sont rassemblées et rincées par 10 mL d'eau distillée. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium puis filtrée et évaporée. Le brut est alors analysé par RMN du proton ^1H . Dans le cas où le produit est présent, une

purification est réalisée par chromatographie sur gel de silice. Le produit n'étant pas soluble dans le toluène, un dépôt solide est réalisé directement en solubilisant les cristaux du brut dans du méthanol, les déposant sur de la silice dans un ballon ensuite passé à l'évaporateur rotatif. L'éluant utilisé pour la purification est le même que celui des CCM susmentionnées.

Réaction Click « usuelle » de référence

1,1 mmol de NaN_3 (71,5 mg) et 0,1 mmol de CuI (19 mg) sont successivement ajoutés dans un ballon de 25 mL. 1 mmol de bromure de benzyle (0,12 mL), 1 mmol de phénylacétylène (0,11 mL), 2,5 mmol de DIPEA $i\text{Pr}_2\text{EtN}$ (0,43 mL) et 5 mL d'acétonitrile y sont successivement ajoutés. La réaction est mise sous agitation à température ambiante et suivie par CCM (éluant 80:20 éther de pétrole/acétate d'éthyle, RF de 0,3). Une fois terminée, le milieu réactionnel est quenché à l'eau distillée puis extrait par 3 fois 10 mL d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont rassemblées et rincées par 10 mL d'eau distillée. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée puis évaporée. Les cristaux bruts sont analysés par RMN puis sont purifiés par chromatographie sur gel de silice avec dépôt solide, l'éluant étant le même que précédemment.

Bibliographie

« Synthesis of magnetically separable catalyst $\text{Cu-ACP-Am-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ for Huisgen 1,3 dipolar cycloaddition », S.P. Vibhute, P.M. Mhaldar, S.N. Korade, D.S. Gaikwad, R.V. Shejawal, D.M. Pore, *Tetrahedron Letters* n°59 (2018) 3643–3652