

N° d'ordre :FS / UMBB / 2020

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

TOUBANE Hiba et BENDIBA Leila

Le 10 Novembre 2020

Thème

‘ Contribution à l'étude des propriétés photochimique des dérivés cinnamoyls ’

Mme Naima GHEMMIT	Maître de conférences A -FS-UMBB	Président
M. Nadjib BENOSMANE	Maître de conférences A-FS-UMBB	Promoteur
Mme Karima DEHAK	Maître de conférences A-FS-UMBB	Examineur

Année universitaire 2019-2020

Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie organique appliquée de la faculté de chimie à l'USTHB.

Nous avons l'honneur d'avoir comme encadreur monsieur N. BENOSMANE. Nous lui sommes très reconnaissants, de nous avoir donné sa confiance pour mener à bien ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de notre gratitude pour l'enrichissement qu'il a pu nous apporter et pour le suivi de près de ce travail, afin de valider les principales orientations du travail, qui nous ont en particulier poussés à formaliser les résultats obtenus.

Nous exprimons nos sincères remerciements à Madame N.GHEMMIT, Maître de conférences A-FS-UMBB, nous fait l'honneur d'accepter la présidence de jury de ce mémoire, qu'elle permette de lui exprimer nos vifs remerciements les plus respectueuses.

Madame K.DEHAK, Maître de conférences A-FS-UMBB, en acceptant de participer à ce jury nous fait l'honneur d'apporter le jugement critique du spécialiste, ces conseils nous seront certainement très bénéfiques.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Ma très chère mère pour tout son amour et son dévouement, à mon père qui a toujours été là pour moi et qui m'a donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Mes adorables sœurs Meriem, Ibtissem et Radia, pour leur encouragement indéfectible. Ma chère binôme Hiba et à toute sa famille.

-B. Leïla-

Je dédie ce mémoire à :

Ma très chère mère pour son encouragement et douaa, à mon père qui m'a toujours soutenu durant mon parcours d'études. À mes chères sœurs Nawel, Zohra et Imen qui avaient toujours confiance en moi, à mon frère Nasser-eddine Et ma jolie petite nièce Maya. Mon binôme et sa famille.

-T. Hiba-

Sommaire

Sommaire

- Liste des abréviations
- Liste de tableaux
- Liste des figures

Introduction générale.....1

PARTIE A : Mise au point bibliographique

CHAPITRE I : Aperçu général sur l'acide déhydroacétique

I.	L'acide déhydroacétique.....	4
I.1	Etude structurale de l'acide déhydroacétique (DHA).....	4
	➤ Etude en spectroscopie ultraviolet.....	5
	➤ Etude en Spectroscopie infrarouge.....	5
	➤ Etude en résonance magnétique nucléaire du proton.....	5
	➤ Formes tautomères du DHA.....	6
	➤ Réactivité du DHA.....	6
I.2	Synthèse du DHA.....	7
I.3	Différentes réactions sur le DHA.....	8
I.3.1	Sa transformation en milieu acide.....	8
I.4.2	Hydrogénation.....	8
I.4.3	Chloration de l'acide déhydroacétique.....	9
I.3.4	Bromation de l'acide déhydroacétique.....	9
I.4	Condensation du DHA avec les aldéhydes.....	11
I.4.1	Aldéhydes aliphatiques.....	11
I.4.2	Aldéhydes α - β insaturés.....	11
I.4.3	Aldéhyde aromatique.....	12
I.5	Action des amines sur le DHA.....	13
I.5.1	Les amines mono nucléophiles.....	13
a.	Amine primaires.....	13
	➤ A température ambiante.....	13
	➤ A haute température.....	14
	➤ En excès d'amines.....	14

Sommaire

➤ Amines aromatiques.....	15
b. Amines secondaires.....	15
c. Amines tertiaires.....	16
I.5.2 Les amines bi-nucléophiles.....	17
a. Action de l'hydrazine sur le DHA (1).....	17
b. Action de l'éthylène diamine sur le DHA.....	18
I.5.3 Les diamines aromatiques.....	18
➤ Les dérivées pyrimidines.....	19
II. Aperçu sur les cinnamoyls.....	20

CHAPITRE II : Méthodes de synthèses

III. Méthodes de Synthèse en chimie organique.....	24
III.1 Méthode conventionnelle.....	24
III.2 Méthodes non conventionnelles.....	24
III.2.1 Le four à micro-ondes.....	24
a. La nature des micro-ondes.....	26
b. Le domaine des micro-ondes.....	26
c. Intérêt des micro-ondes.....	27
d. L'activation par micro-ondes.....	27
e. Interactions entre le micro-onde et la matière.....	27
III.2.2 Les ultra-sons.....	28
a. Utilisation des ultrasons en chimie	29
b. Les réactions en chimie organique assistées par les Ultrasons.....	30
III.3 Les solvants organiques.....	31
III.3.1 Classification des solvants.....	31
III.3.2 Quelques propriétés physico-chimiques.....	31
III.3.3 Le rôle du solvant en chimie organique.....	32
IV. La photochimie.....	32
IV.1 Introduction.....	32
IV.2 Historique.....	32
IV.3 Principe de la photochimie	33
IV.4 Loi de la photochimie	36
IV.5 Réactions photochimiques	36
IV.5.1 La photoisomérisation	37

Sommaire

IV.5.2	L'isomérisation cas particulier les cinnamoyls.....	38
IV.5.3	Conditions expérimentales en photochimie.....	39
V.	La spectroscopie de fluorescence.....	41
V.1	Principe de la fluorescence.....	41
V.2	Les spectres de fluorescence.....	42

PARTIE B : Partie pratique

CHAPITRE I : Synthèse des 3-Cinnamoyl-4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone par chauffage thermique classique

I.	Synthèse des 3-Cinnamoyl-4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone C ₍₁₋₅₎	44
I.1	Le mécanisme réactionnel proposé pour cette réaction de condensation en milieu basique.....	44
I.2	Partie expérimentale.....	46
I.2.1	La synthèse des 3-Cinnamoyl-4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone par méthode conventionnelle « MC » (à reflux).....	46

CHAPITRE II : Caractérisation des cinnamoyls C₍₁₋₅₎ par différentes méthodes d'analyses

II.	Étude des Propriétés spectroscopiques des cinnamoyls C ₍₁₋₅₎ par UV-Visible et Fluorescence.....	48
II.1	Interprétation de la phototransformation.....	48
II.2	Mode opératoire.....	48
II.2.1	Etude de l'effet de la nature de solvant sur la photoisomérisation du composé C ₁	49
	➤ Dans l'ACN (LB).....	50
	➤ Dans l'ACN (UV).....	51
	➤ Dans différents solvants.....	52
II.2.2	Etude de l'effet de la température sur la photoisomérisation de C ₁	57
II.2.3	Etude de l'effet de la position et la nature de substituant sur le noyau aromatique sur la photoisomérisation des composés C ₍₂₋₅₎	58
II.2.4	Etude de la photoisomérisation des cinnamoyls par fluorescence.....	62
a.	Etude de composé C ₁ en fluorescence.....	62
	➤ C ₁ dans le chloroforme (LB et UV).....	63
	➤ C ₁ dans différent solvant (LB et UV).....	64

Sommaire

b. Etude de composé C ₍₂₋₅₎ en fluorescence.....	66
II.2.5 Etude de l'effet des radiations ultra-sons sur les cinnamoyls C ₁	69
Conclusion générale.....	72
– Références bibliographiques	
– Annexe	
– Résumé	

Liste des abréviations :

DHA : Acide déhydroacétique

IR : Spectroscopie infrarouge

RMN ¹H : Résonance magnétique nucléaire du proton

ACN : Acétonitrile

Ace : Acétone

MeOH: Ethanol

CHCl₃ (Chl) : chloroforme.

DEE : Di-Ethyle Ether

Tol : Toluène

Pyr : Pyridine

Pip : Pipéridine

MC : Méthode Conventionnelle

MNC : Méthode Non Conventionnelle

KHz : Kilohertz

LB : Une lampe blanche

UV : Ultra-Violet

min : Minute

nm : Nanomètre

M : Mole/litre

% : Pourcentage

E % : Taux d'efficacité de conversion

λ : Longueur d'onde

λ_{émis} : Longueur d'onde d'émission

λ_{exc} : Longueur d'onde d'excitation

°C : Degré Celsius

C : Concentration molaire

A : Absorbance.

I : Intensité

ϵ : Coefficient d'absorption molaire

E : Trans

Z : Cis

LISTE DES TABLEAUX

Tableau A.1: Données spectroscopiques en RMN ¹ H du DHA (1).....	6
Tableau A.2: Solvants utilisés en photochimie avec λ_{cutoff}	28
Tableau A.3: Propriétés physico-chimiques des composés C ₍₁₋₅₎ synthétisé	35
Tableau A.4: Représente les propriétés des solvants	35
Tableau A.5: Solvants utilisés en photochimie avec λ_{Cutoff}	39
Tableau A.6: Absorbance de certains composés organiques.....	40
Tableau B.1 : Propriétés physico-chimiques des composés C ₍₁₋₅₎ synthétisé par MC	46
Tableau B.2 : Les propriétés physiques des solvants étudiés	49
Tableau B.3 : Valeurs de la concentration, longueur d'onde et coefficient d'absorption molaire de C ₁ irradié par une lampe LB.....	51
Tableau B.4 : Valeurs de la concentration, longueur d'onde et coefficient d'absorption molaire de C ₁ irradié par une lampe UV	51
Tableau B.5 : Valeurs de la concentration, longueur d'onde et coefficient d'absorption molaire de C ₁ à différents solvants.....	56
Tableau B.6 : Représente le taux de conversion de la forme Trans vers la forme Cis par rapport à différents solvants de différentes polarités	57
Tableau B.7 : Valeurs de la concentration, longueur d'onde et coefficient d'absorption molaire de C ₁ irradié par LB à différentes T.....	58
Tableau B.8 : Valeurs de la concentration, longueur d'onde et coefficient d'absorption molaire de C ₍₂₋₅₎ irradié par (UV et LB) dans le chloroforme	61
Tableau B.9 : Tableau qui regroupe le taux de conversion calculé à partir des spectres UV.....	61

Tableau B.10 : Les données de $\lambda_{\text{excitation}}$ et $\lambda_{\text{émission}}$ et leurs intensités de composé C_1 dans le **Chl** Irradié par deux lampes (LB et UV).....63

Tableau B.11 : Les données de $\lambda_{\text{émission}}$ et leurs intensités de composé C_1 dans différents solvants Irradié par (LB et UV).....66

Tableau B.12 : Les données de $\lambda_{\text{excitation}}$ et $\lambda_{\text{émission}}$ et leurs intensités des composés $C_{(2-5)}$ dans le **Chl** Irradié par deux lampes (LB et UV)..... .69

Tableau B.13 : Valeurs de la concentration, longueur d'onde et coefficient d'absorption molaire de C_1 irradié par ultrasons.....70

Listes des figures :

Figure A.1: Montage d'un reflux thermique classique.....	24
Figure A.2: Influence de champ électrique sur un composé diélectrique.....	25
Figure A.3: Onde électromagnétique.....	26
Figure A.4: Spectre électromagnétique.....	27
Figure A. 5: Bain-Ultrasons.....	30
Figure A.6: Diagramme de Jablonski.....	34
Figure A.7: Diagramme d'énergie de l'azobenzène impliquant les états triplets.....	37
Figure A.8: Transmission de la longueur d'onde dans la verrerie	40
Figure A.9: Diagramme de Jablonski illustrant les phénomènes de fluorescence et phosphorescence.....	42
Figure B.1: Solution de C₁ irradiée par la lampe UV à $\lambda = 365$ nm.....	49
Figure B.2: Solution de C₁ irradiée par une lampe de lumière blanche (visible).....	50
Figure B.3: Spectre d'absorption UV-Vis de C₁ dans ACN Irradié par une lampe LB.....	50
Figure B.4: Spectre d'absorption UV-Vis de C₁ dans ACN Irradié par une lampe (UV).....	51
Figure B.5: Spectre d'absorption UV-Vis de C₁ dans Ac Irradié par deux lampes (LB et UV).....	52
Figure B.6: Spectre d'absorption UV-Vis de C₁ dans MeOH Irradié par deux lampes (LB et UV).....	53
Figure B.7: Spectre d'absorption UV-Vis de C₁ dans Chl Irradié par une lampe (LB et UV).....	53
Figure B.8: Spectre d'absorption UV-Vis de C₁ dans DEE Irradié par deux lampes (LB et UV).....	55

Figure B.9: Spectre d'absorption UV-Vis de C₁ dans Tol Irradié par deux lampes (LB et UV).....	55
Figure B.10: Spectre d'absorption UV-Vis de C₁ dans ACN Irradié par une lampe de LB à différentes T.....	58
Figure B.11: Spectre d'absorption UV-Vis de C₂ dans Chl Irradiée par deux lampes LB et UV).....	59
Figure B.12: Spectre d'absorption UV-Vis de C₃ dans Chl Irradié par deux lampes (LB et UV).....	59
Figure B.13: Spectre d'absorption UV-Vis de C₄ dans Chl Irradié par deux lampes (LB et UV).....	60
Figure B.14: Spectre d'absorption UV-Vis de C₅ dans Chl Irradié par deux lampes (LB et UV).....	60
Figure B.15: Spectre de fluorescence de C₁ dans Chl Irradié par deux lampes (LB et UV).....	63
Figure B.16: Spectre de fluorescence de C₁ dans Ac Irradié par deux lampes (LB et UV).....	64
Figure B.17: Spectre de fluorescence de C₁ dans MeOH Irradié par deux lampes (LB et UV).....	64
Figure B.18: Spectre de fluorescence de C₁ dans DEE Irradié par deux lampes (LB et UV).....	65
Figure B.19: Spectre de fluorescence de C₁ dans Tol Irradié par deux lampes (LB et UV).....	65
Figure B.20: Spectre de fluorescence de C₂ dans Chl Irradié par deux lampes (LB et UV).....	67
Figure B.21: Spectre de fluorescence de C₃ dans Chl Irradié par deux lampes (LB et UV).....	67
Figure B.22: Spectre de fluorescence de C₄ dans Chl Irradié par deux lampes (LB et UV).....	68

Figure B.23: Spectre de fluorescence de C₅ dans Chl Irradié par deux lampes (LB et UV).....	68
Figure B.24: Solution C₁ porté dans un bain ultra-sons.....	70
Figure B.25: Spectre d'absorption UV-Vis de C₁ dans ACN Irradié par ultra-sons.....	70

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE :

Les composés hétérocycliques oxygénés et azoté forment souvent le squelette de base de nombreux principes actifs d'origine végétale, leurs importance donnent à lieu des applications intéressantes dans le domaine pharmacologique, biologique et industriel. Les 2- pyrones jouent aussi un rôle important dans la synthèse organique et peuvent servir de produits de départ dans la préparation de nouveaux dérivés fonctionnels. Ces composés présentent également un potentiel synthétique important qui permet l'accès à de nouvelles séries différemment substituée.

Le 3-acétyl-4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone connue sous le nom d'acide déhydroacétique DHA (**1**) présente un potentiel synthétique important. Elle est à la base de notre travail. Les composés hétérocycliques que nous avons étudiés sont issus du laboratoire de Composés Hétérocycliques/USTHB. Les dérivés cinnamoyls à base de noyau pyronique ont été synthétisés par les deux étudiantes en Master Boulafaa Lamia et Kherbiche Fatma Zohra, dans le cadre de leur projet de fin d'étude. En effet la condensation de l'acide déhydroacétique avec les aldéhydes aromatique en quantité équimolaire conduit à la formation de la **3-[(2E)-pro-2-enoyl]-4-hydroxy-6-méthyl- 2H-pyran-2-one (16)** [46-49]. Les cinnamoyls pyrones ou 3-[(2E)-3-(X-phényle)-1-oxo-2-propényl]-4-hydroxy-6-méthyle- 2H- pyran-2-one, constituent une classe importante des composés hétérocycliques connu aussi comme des analogues de 2-hydroxychalcone [71] qui sont largement répandus dans la nature. La photochimie, chimie sous rayonnement ultraviolet et visible, est une technique forte particulière pour provoquer des réactions qui n'ont lieu qu'en présence de lumière. Ce travail de recherche vise à étudier les réactions photochimiques des dérivés cinnamoyls, les résultats de notre étude s'articulent autour de *deux parties* : **A** et **B**.

- **Partie A** est une étude bibliographique avec deux chapitres :
 - *Le premier chapitre*, est consacrée à une mise au point bibliographique sur la chimie de la DHA.
 - *Le deuxième chapitre* concerne les méthodes de synthèse en chimie organique.
- **Partie B** comporte deux chapitres :
 - *Le premier chapitre*, décrit la méthode de synthèse des 3-Cinnamoyl-4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone.

Introduction générale

- Le *deuxième chapitre*, décrit l'étude des propriétés photochimiques des dérivés cinnamoyls C (1-5) par spectrophotométries UV et fluorescence ainsi que l'étude de la stabilité de composé C1 sous radiation ultra-sons.

**CHAPITRE I:
APERCU GENERAL SUR
L'ACIDE
DEHYDROACETIQUE**

Partie A : Mise au point bibliographique

CHAPITRE I:

APERÇU GENERAL SUR L'ACIDE DEHYDROACETIQUE

I. L'acide déhydroacétique:

La 3-acetyl-4-hydroxy-6-methyl-2-pyrone ou acide déhydroacétique commercialement abrégé en **DHA (1)** est un composé hétérocyclique oxygéné dérivé de la 2-pyrone connu depuis la détermination de sa structure en 1892 par Feist. [1]

La chimie de l'acide déhydroacétique a été largement étudiée comme modèle des polyketides [2,3] et utilisée comme matière première pour la synthèse de différents produits [4-5]. En effet ce composé joue un rôle important dans la synthèse organique, il est utilisé dans la préparation de nouveaux dérivés fonctionnels à large spectre d'application. [6]

Le **DHA(1)** est un bon ligand chélateur [7] ; il est sujet de plusieurs études récentes de l'activité de nombreux de ses dérivés en tant qu'antibactériens, antimicrobiens [8,9], antifongiques [10] (Sundar et al.,2016), anticancéreux [11] agents DNA-photoclivage [12] analgésiques et anti-inflammatoires [13] antiviraux [14] et anti-HIV.[15]

I.1 Etude structurale de l'acide déhydroacétique (DHA):

La forme la plus privilégiée de l'acide déhydroacétique (**1**) est représentée ci-dessous:

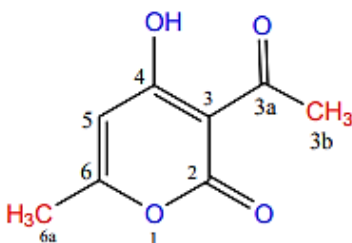


Schéma A.1: 3-acetyl -4-hydroxy-6-methyl-2-pyrone: 1

$C_8H_8O_4$ est la formule brute de plus de 180 isomères de constitution de DHA (**1**), qui peut être cycliques ou linéaires. La détermination de sa structure correcte est devenue incontournable en raison de la grande variété de composés importants qui peuvent être facilement préparés à partir de cet acide. Cependant, il a fallu plus de 70 ans, de 1882 à 1952, afin de mettre une structure finale à l'acide déhydroacétique, après de nombreuses propositions. [16-17].

Partie A : Mise au point bibliographique

Forsen et Nilsson [18] ont conclu par des études spectrales (infra-rouge et RMN) que l'acide déhydroacétique a une structure pyranne. De même, Berson [19] et Billes [20] ont confirmé la formule proposée par Feist, grâce à une étude spectrale vibrationnelle, infrarouge et RMN.

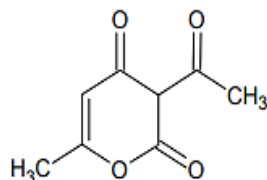


Schéma A.2: Formule proposé par Feist: **1a**

➤ **Etude en spectroscopie ultraviolet:**

Le spectre UV de l'acide DHA **1**, réalisé dans l'éthanol, montre deux bandes d'intensité comparable :

- $\lambda_{max} = 308 \text{ nm}$
- $\lambda_{min} = 223 \text{ nm}$

Pour un grand nombre de pyrone-2 substituées, l'attribution de λ_{max} comprise entre 289 et 316 nm au groupement pyronique.

➤ **Etude en Spectroscopie infrarouge:**

Le spectre IR de DHA (**1**), réalisé dans le KBr présente une bande d'absorption qui apparaît entre $3200\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique du groupement hydroxyle.

D'autre part, nous savons que pour les cétones, la vibration d'élongation de la liaison C=O se situe entre $1725 \text{ et } 1705 \text{ cm}^{-1}$. De plus, la conjugaison du carbonyle avec une liaison éthylénique abaisse la fréquence à $1685\text{-}1666 \text{ cm}^{-1}$.

➤ **Etude en résonance magnétique nucléaire du proton:**

Nous reportons les résultats de la RMN ^1H dans CDCl_3 . (Tableau A.1)

Partie A : Mise au point bibliographique

Tableau A.1: Données spectroscopiques en RMN ^1H du DHA (1)

Solvant	δ (ppm)	Attribution
CDCl_3	2.26	CH_3 (6a)
	2.68	CH_3 (3b)
	5.95	CH (5)
	16.7	OH (4)

➤ Formes tautomères du DHA:

Le DHA à quatre formes tautomères principales dont le : 3-acetyl -4-hydroxy-6-methyl-2-pyrone (1) est la forme la plus stable. [21] Ce système étant le plus conjugué de tous les autres formes tautomères.

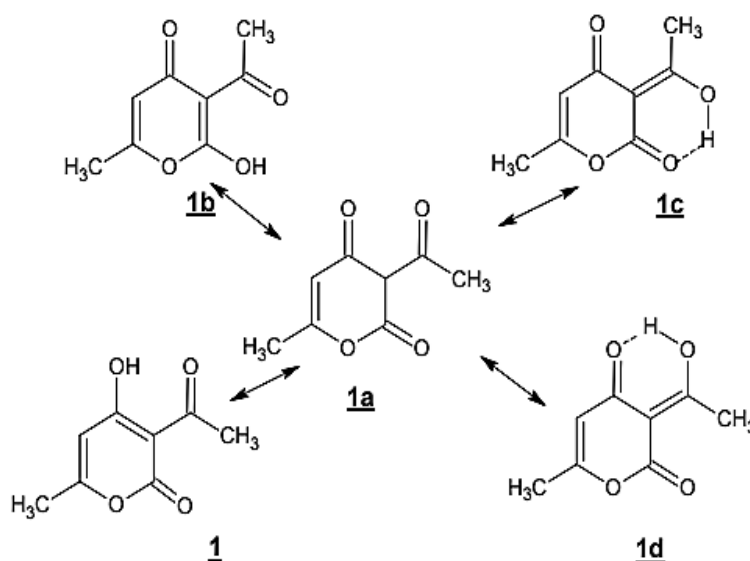


Schéma A.3: Formes limites du DHA

➤ Réactivité du DHA:

L'acide déhydroacétique possède de nombreux sites actifs. Les atomes de carbone C2, C4, C6 et C3a sont des centres hautement électrophiles [22-23,24] alors que les carbones C3 et C5 ont des propriétés nucléophiles. [25]

Partie A : Mise au point bibliographique

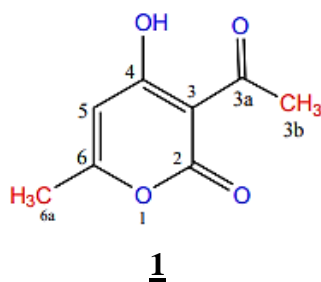


Schéma A.4: Sites d'attaques nucléophiles de l'acide déhydroacétique

Les réactions avec les nucléophiles en C₂ et C₄ provoquent l'ouverture de l'anneau pyronique.

I.2 Synthèse du DHA:

Diverses voies de synthèses ont été expérimentées afin d'obtenir ce composé, les plus anciennes sont montrées par le schéma ci-après : [26-27]

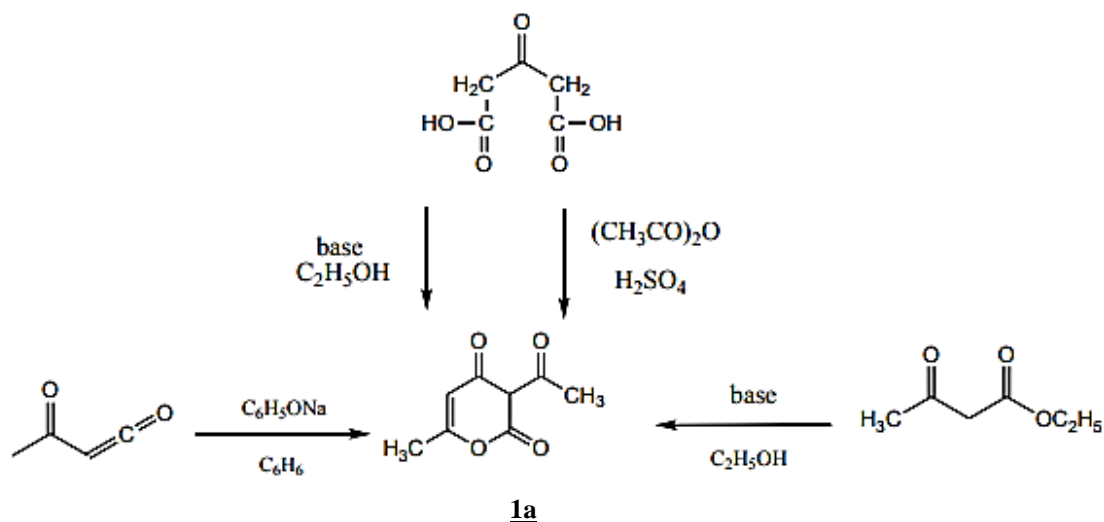


Schéma A.5: Synthèse de l'acide déhydroacétique

La recherche sur la synthèse de l'acide déhydroacétique ne s'arrêtant pas là, le DHA a de même pu être obtenu par polymérisation du dicétène en présence d'une catalyse basique dans des hydrocarbures aromatiques utilisés comme solvant [28-29], ou par

Partie A : Mise au point bibliographique

l'acylation de l'acide triacétique lactone par l'acide acétique [30], l'acétyl chlorique [31] ou l'anhydride acétique [164] en présence de l'acide sulfurique, de la pyridine ou l'acétate de sodium.

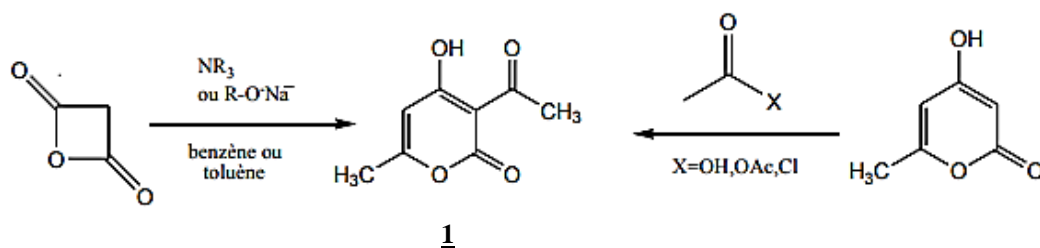


Schéma A.6: Synthèse de l'acide déhydroacétique par polymérisation ou par acylation

I.3 Différentes réactions sur le DHA:

I.3.1 Sa transformation en milieu acide:

Selon la nature de l'acide [33], DHA (**1**) favorise la formation de la structure 2-pyrone (TAL) (**3**) ou la 4-pyrone (DMP) (**2**).

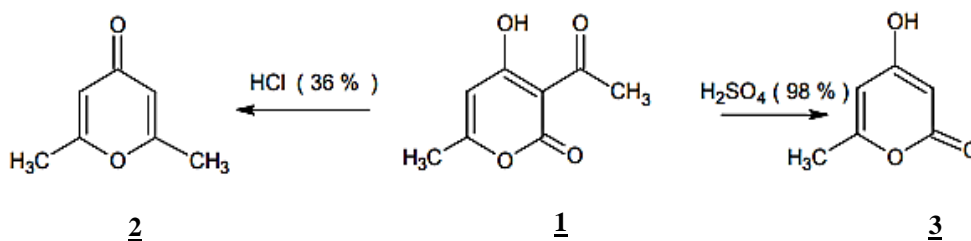


Schéma A.7

I.3.3 Hydrogénation:

L'hydrogénation de la double liaison $\text{C5}=\text{C6}$ de l'acide déhydroacétique a été décrite en 1956 par Walker. [34] Selon la réaction suivante :

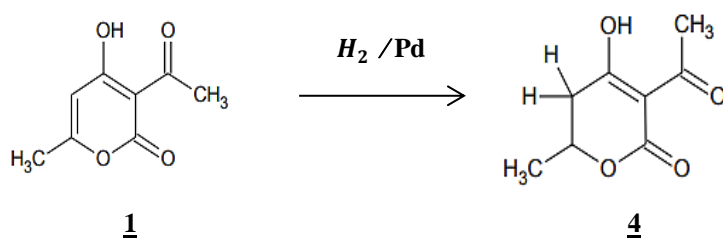


Schéma A.8

Partie A : Mise au point bibliographique

I.3.3 Chloration de l'acide déhydroacétique:

L'acide déhydroacétique peut se transformer en dérivé monochloré ou dichloré selon le réactif utilisé. [35]

La réaction a été réalisée par Kumar et Coll [36], avec deux catalyseurs différents.

- La chloration de l'acide déhydroacétique par la pentachlorure de phosphore (PCl_5) donne la formation de 3-acétyl-4-chloro-6-méthyl-pyran-2-one

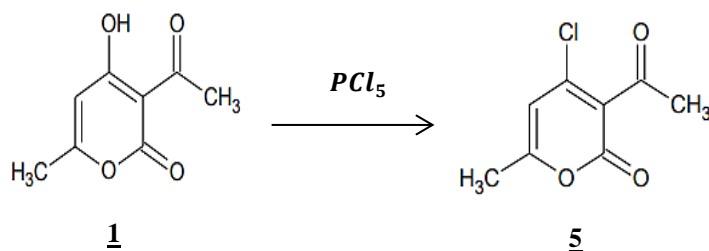


Schéma A.9

- La chloration de l'acide déhydroacétique par trichlorure de phosphore ($POCl_3$) donne le produit 4-chloro-6-méthyl-2-oxo-pyrane-3-chlorure de carbonyle.

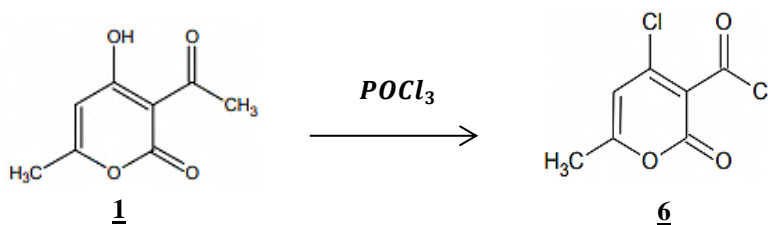


Schéma A.10

I.3.4 Bromation de l'acide déhydroacétique:

La bromation de l'acide déhydroacétique a été étudiée depuis les travaux de A-APPENHEIM et H-PRECHT en 1876 [37], et en 1917 par H-STANDINGE et H-BECKER [38]. Mais les résultats obtenus étaient insuffisants pour établir une structure définitive au produit monobromé. THOMAS-M, HARRIS CONSTANCE-M, CHARLES -K BRUSH ont montré que selon les conditions opératoires adoptées, le DHA peut conduire à différents dérivés bromés [39], ce qui est résumé dans le schéma suivant :

Partie A : Mise au point bibliographique

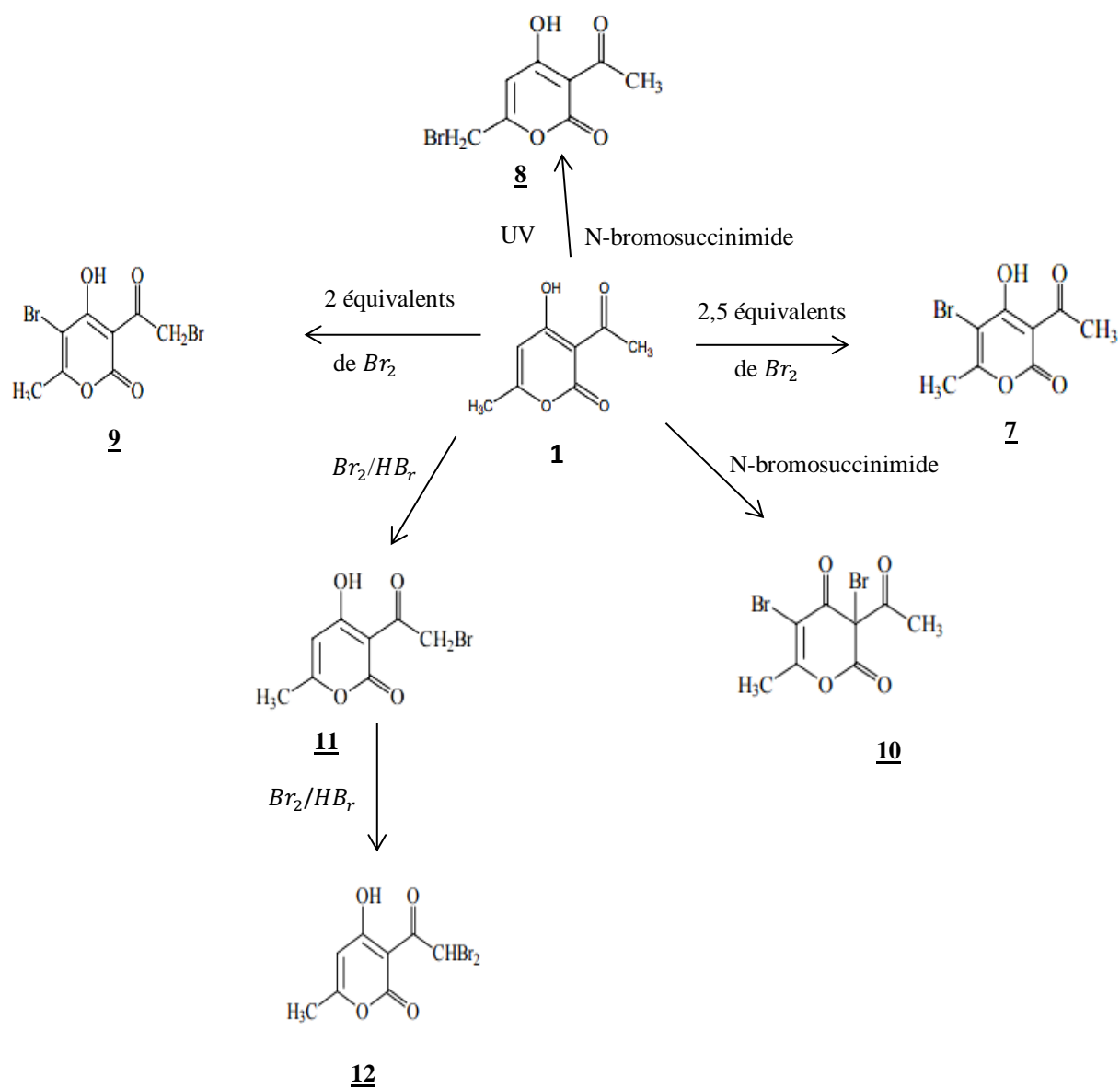


Schéma A.11

A cet effet le brome peut jouer un rôle très important dans la synthèse des séries hétérocycliques. Mais l'expérience montre que les 2-pyrones donnent des mélanges de dérivés mono et dibromés en position 3, en 5 et en 6. [40]

Partie A : Mise au point bibliographique

I.4 Condensation du DHA avec les aldéhydes:

La réaction de condensation de l'acide déhydroacétique (**DHA**) **1** avec les aldéhydes a fait l'objet de nombreux travaux. Nous donnons comme exemple les synthèses suivantes: [41], [42]

I.4.1 Aldéhydes aliphatiques:

Avec les aldéhydes aliphatiques, la littérature révèle la formation des composés cycliques (**13**) selon la réaction de Michael.

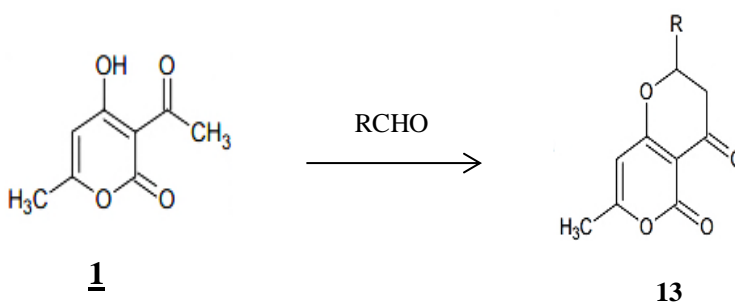


Schéma A.12: Condensation de DHA avec les aldéhydes aliphatique

I.4.2 Aldéhydes α - β insaturés:

La littérature [43-44,45-46] indique que la condensation du cinamaldéhyde avec le DHA (**1**) en quantité équimolaire en présence du chloroforme comme solvant et d'un mélange de deux bases faibles; pipéridine et pyridine V/V comme catalyseur au reflux thermique ou sous irradiations micro-ondes, conduit à la formation de la 4-hydroxy-6- méthyl-3-[(2E, 3E)-5-phenylpenta-2,4-dienoyl]-2H-pyran-2-one.

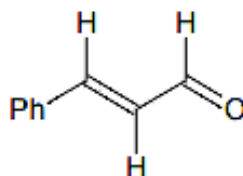


Schéma A.13: Cinamaldéhyde

En présence du mélange catalytique choisi ; la littérature [43-44,45-46] confirme le départ d'un proton en α du carbonyle de groupement acétyle de **DHA** (**1**).

Partie A : Mise au point bibliographique

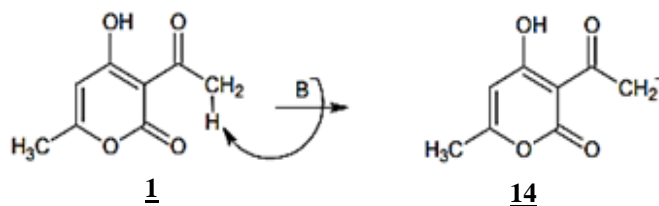


Schéma A.14: Formation du carbanion en α du carbonyle de DHA

Le carbanion formé s'additionne sur le carbone électrophile du groupement carbonyle pour conduire à la formation du composé (**15**) avec perte d'une molécule d'eau au cours de la réaction.

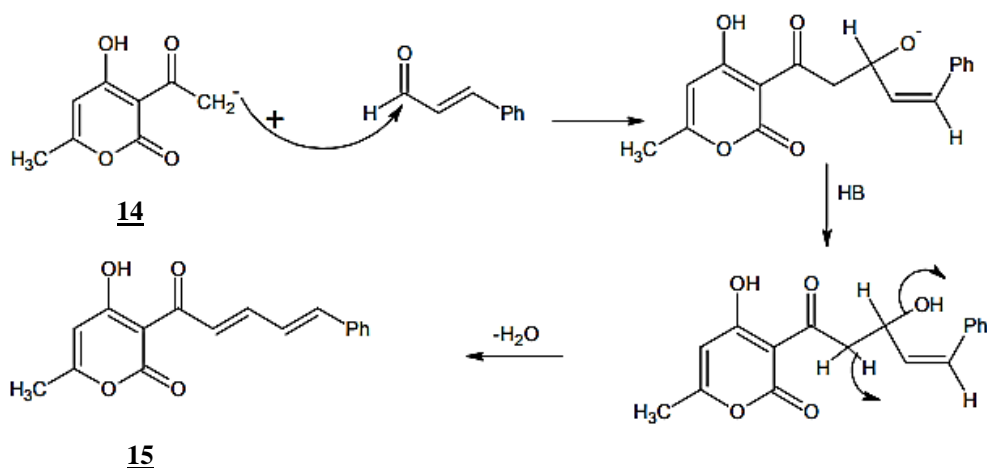


Schéma A.15

I.4.3 Aldéhyde aromatique:

La condensation de l'acide déhydroacétique avec les aldéhydes en quantité équimolaire conduit à la formation de la 3-[(2E)-pro-2-enoyl]-4-hydroxy-6-méthyl- 2H-pyran-2-one (**16**). [46-49]

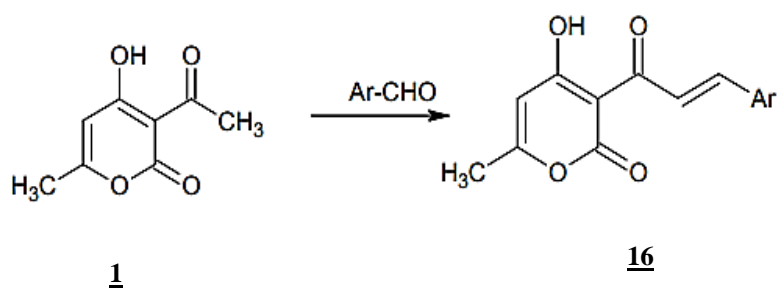


Schéma A.16

Partie A : Mise au point bibliographique

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de ces composés dont les rendements dépendants essentiellement du choix des conditions opératoires.

N.J.Hale [50] a utilisé NaOH et KOH comme catalyseur ; mais il est connu que les bases fortes décomposent le **DHA (1)** en acétone et en dioxyde de carbone. Le rendement de la réaction était donc faible. [51]

D'autres auteurs ont utilisé la pyridine comme solvant de réaction ; non seulement le rendement reste toujours faible mais en plus la toxicité et l'odeur désagréable de la pyridine ne sont pas en faveur de l'utilisation de cette méthode qui demande aussi un temps de reflux assez long.

La littérature a montré aussi que l'utilisation de la pipéridine comme catalyseur et le chloroforme comme solvant en présence de Dean Stark pour la séparation azéotropique conduit à un rendement généralement voisin de **50%** et le temps de reflux est diminué de moitié. [46]

N.Takeuchi et al. [52] ont proposé l'utilisation du toluène comme solvant et la N-benzyl-diène-cyclohexylamine comme catalyseur. Ces auteurs ont synthétisé pour la première fois ; un nouveau composé (**17a**), en traitant le produit obtenu (**16a**) par le benzaldéhyde.

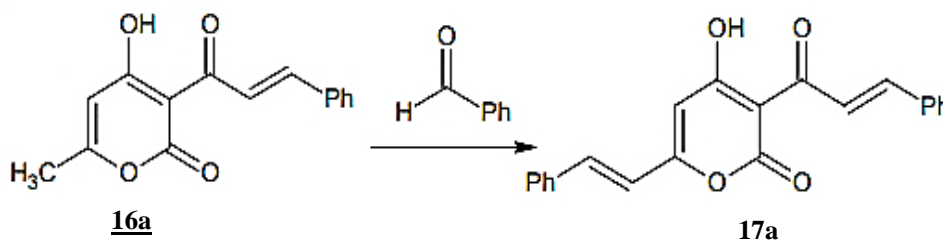


Schéma A.18

I.5 Action des amines sur le DHA :

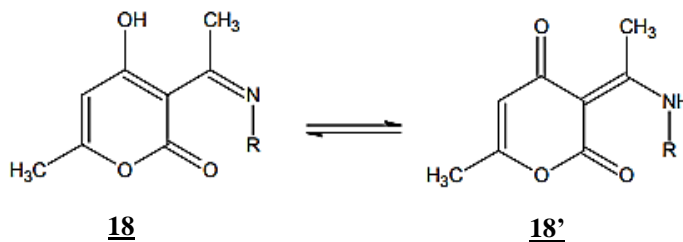
I.5.1 Les amines mono nucléophiles:

a. Amine primaires:

Les réactions d'amines primaires sur (**1**) (DHA), sont connues depuis longtemps et aboutissent, en général, à des composés hétérocycliques variés.

- **A température ambiante:** le mélange réactionnel (DHA, amines primaires) favorise la formation des imines(**18**) [51-54], qui sont en équilibre avec leurs tautomères.

Partie A : Mise au point bibliographique



$R=H, CH_3, Et,$
 $NH_2, NHCH_3,$
 NPH, OH

Schéma A.19

- **A haute température:** Lorsque le mélange réactionnel (DHA-amines primaires) est placé dans un tube scellé, on favorise la formation du 2,6-diméthyl-4-pyridone(**19**). [54-55]

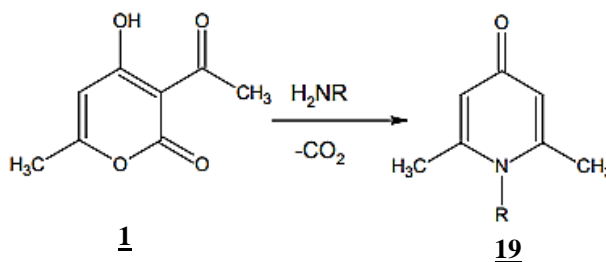


Schéma A.20

Plutard la 4-pyridone (**19**) a été obtenu dans de simples conditions opératoires. [56,57]

- **En excès d'amines:** Dans le mélange réactionnel [58,59] provoqué, par chauffage à reflux, l'ouverture du cycle pyrone pour accéder à la structure (**20**) (2,6-diaminoalkyl-2,5-heptadiène-4-ones).

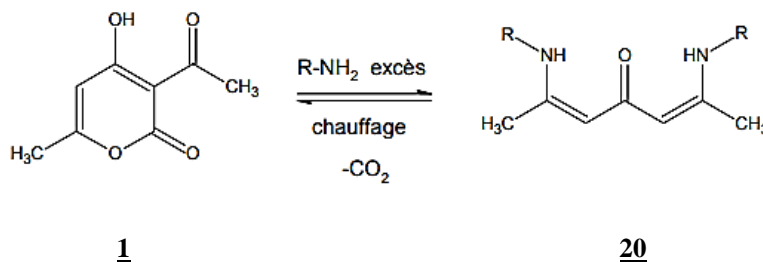


Schéma A.21

Partie A : Mise au point bibliographique

Il est clair que, la condensation des amines primaires sur le DHA (**1**) se fait préférentiellement sur les carbones, en position **2** et **6** de la pyrone ainsi que le carbone du carbonyle de l'acétyle en position **3**.

L'attaque de l'amine sur la position 4 n'a été signalée que récemment [59], permettant l'obtention du composé (**21**).

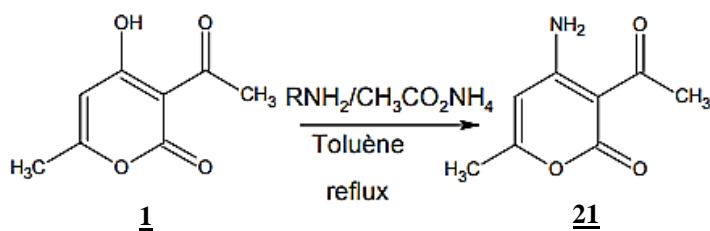


Schéma A.22

- **Amines aromatiques:** Le DHA **1** réagit avec les amines primaires aromatiques et donne selon .S.Iguchi [52-53] une imine hétérocyclique **22**, mais selon Edward [58] le dérivé obtenu est plutôt une énaminocétone **23**.



Schéma A.23

Les deux auteurs ont confirmé leurs structures proposées par **IR** [60-58]

b. Amines secondaires :

Le chauffage d'une solution du DHA (**1**) dissoute dans l'éthanol en présence d'amines secondaires conduit à des composés de structures différentes.

Il a été établi que les amines secondaires réagissent sur le DHA (**1**) et conduisent à des produits d'ouverture de l'hétérocycle pyrone, après une attaque nucléophile du doublet électronique libre de l'atome d'azote sur le site **2** ou **6**. [61-62] (**Schéma A.24**)

Partie A : Mise au point bibliographique

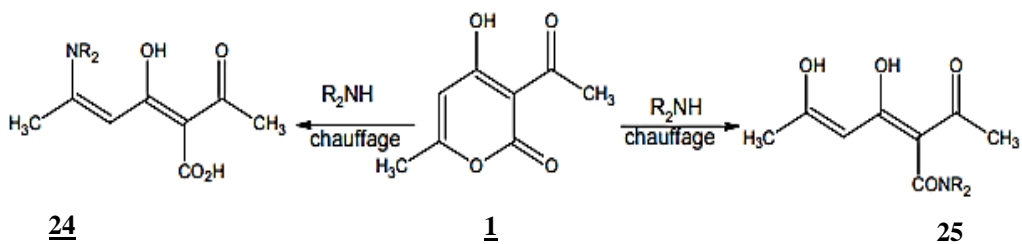


Schéma A.24

Cette réaction en quantité équimolaire permet l'obtention des dérivés (26), alors que l'utilisation de deux équivalents d'amines favorise la formation de la structure (27). [61]

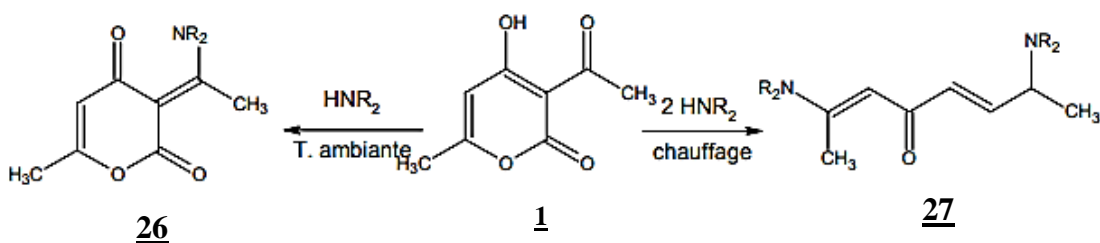


Schéma A.25

D'après ces données bibliographiques, nous remarquons que l'acide déhydroacétique se comporte d'une manière différente, du point de vue réactivité des carbonyles, par rapport aux amines primaires ou secondaires.

c. Amines tertiaires :

Les amines tertiaires ont un caractère basique faible à cause d'encombrement stérique de cette molécule ce qui explique la difficulté pour l'azote de capter un ion H^+ .

L'action des amines sur le DHA (1) à une température ambiante, conduit à la formation des imines et de l'eau.

Cette réaction se produit avec l'ammoniac et les amines primaires et secondaires mais pas avec les amines tertiaires. En effet, lors de cette réaction, il y a perte d'un H^+ porté par l'azote de l'amine ce qui implique que seules les amines primaires et secondaires peuvent réagir, l'azote d'une amine tertiaires ne possédant pas d'hydrogène. [46]

Partie A : Mise au point bibliographique

I.5.2 Les amines bi-nucléophiles:

a. Action de l'hydrazine sur le DHA (**1**):

La synthèse des pyrazoles à partir de l'acide déhydroacétique (**1**) et les hydrazines qui sont des amines binucléophiles, a fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature [63-64].

Dans une première étape, l'action de l'hydroxylamine sur le DHA (**1**) est une condensation classique d'un groupement NH_2 sur un carbonyle [62], comme schématisée ci-dessous:

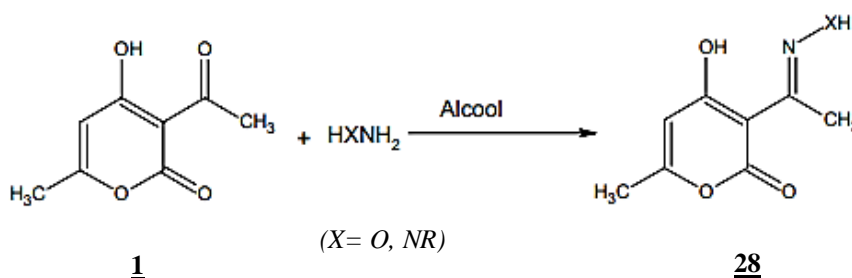


Schéma A.26

L'acide déhydroacétique (**1**) mis en présence de deux équivalents d'hydrazine dans une solution d'acide chlorhydrique, forme dans une première étape l'intermédiaire (**29**) qui se cyclise en structure pyrazole (**30**) selon le schéma réactionnel ci-dessous [65-66], (Schéma A.27).

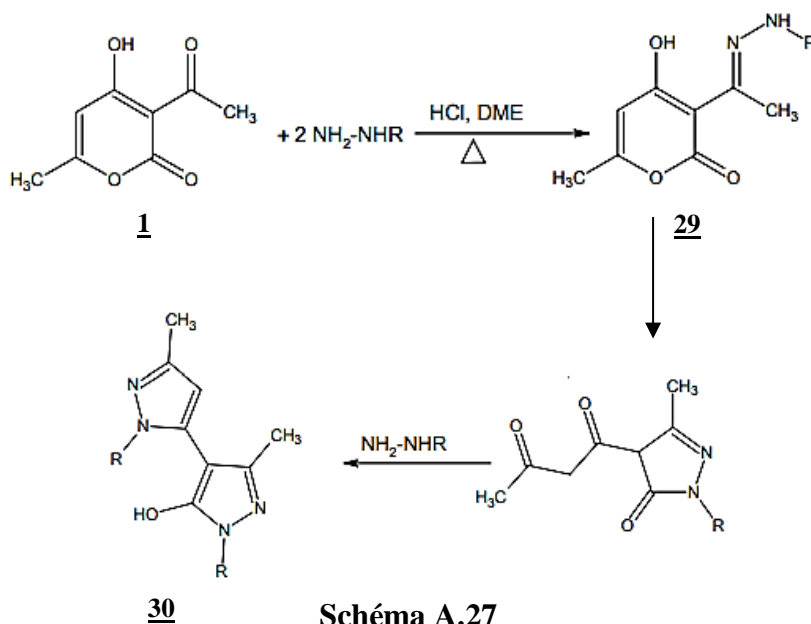
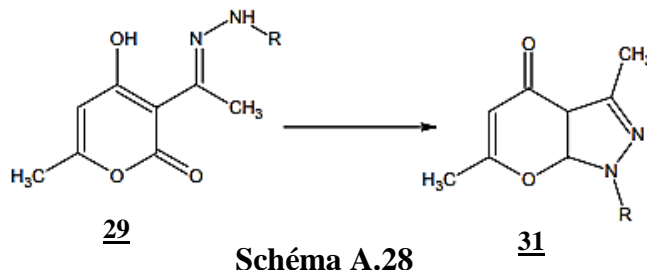


Schéma A.27

Partie A : Mise au point bibliographique

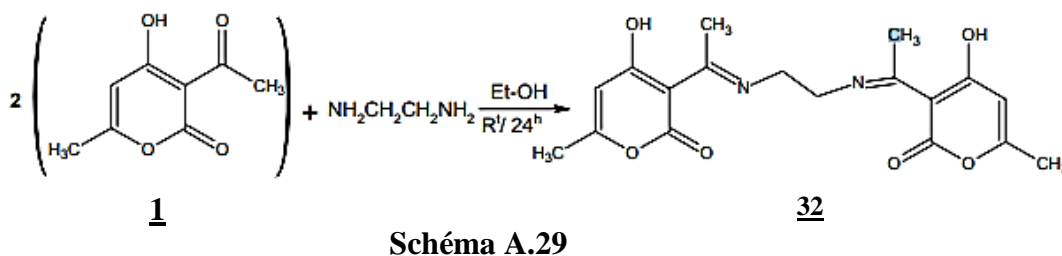
Le composé (**29**) peut aussi se cycliser, par une réaction intramoléculaire de l'atome d'azote libre sur le carbonyle en position 2 de la pyrone, [67,68] pour accéder à la structure pyranopyrazole (**31**).



b. Action de l'éthylène diamine sur le DHA :

La recherche bibliographique a montré que l'action des amines binucléophiles primaires et aliphatiques sur le DHA (**1**) tel que l'éthylène diamine, la 1,2-diaminopropane, la 1,3-diamino-propane, la 1,2-diamino-butane et la 1, 2-diamino-2-méthylpropane dans les conditions stœchiométriques deux moles du DHA (**1**), et une mole de diamine conduit à la formation des composés qui correspondent à la réaction de double condensation [53, 54], il nous a paru intéressant aussi de tester l'action de l'éthylène diamine sur le DHA(**1**), sous l'agitation à froid dans l'éthanol pendant 24^h, le produit (**32**) obtenu du mélange réactionnel constitué d'un équivalent de diamines pour deux équivalents d'acide déhydroacétique DHA (**1**).

La structure de ce dérivé a été confirmée par les différentes méthodes d'analyse (RMN ¹H, masse et analyse élémentaire). [53,54]



I.5.3 Les diamines aromatiques:

Les 1,2-diamines aromatiques se comportent de la même manière que les monoamines et les hydrazines en présence du DHA (**1**), c'est-à-dire que la réaction de

Partie A : Mise au point bibliographique

condensation de l'amine [68] est portée préférentiellement sur le carbone du carbonyle de l'acétyle en position 3 du cycle pyronique (**Schéma A.30**).

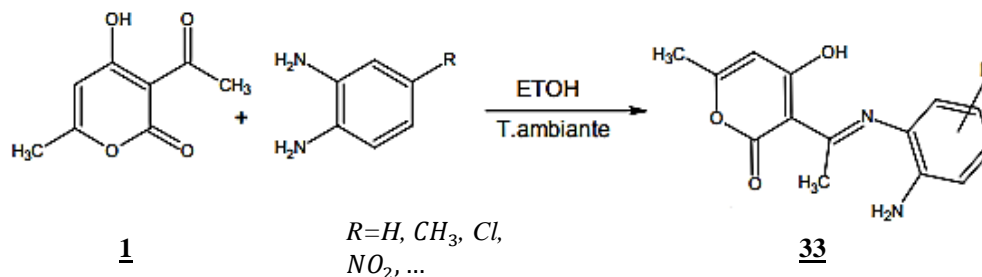


Schéma A.30

On signale que ce mélange réactionnel porté au reflux de l'éthanol ne forme que le produit (**33**).

- D'autre part les réactifs de la réaction précédente sont reprise dans le toluène en présence de l'acide paratoluène sulfonique comme catalyseur et à l'aide d'un séparateur d'eau du type Dean Stark, donne des produits de structure 1,5-pyranobenzodiazepine. [75] (**Schéma 31**)

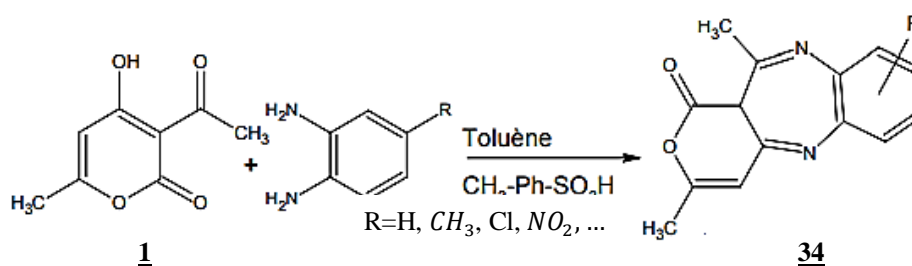


Schéma A.31

➤ Les dérivées pyrimidines:

La réaction de 2-amino-3-hydroxypyridine sur l'acide déhydroacétique au reflux du butanol, conduit à la pyridopyrimidine-2-one [69], qui existe en solution dans le chloroforme (**Schéma A.32**) sous deux formes tautomères (**35**) et (**35'**)

Partie A : Mise au point bibliographique

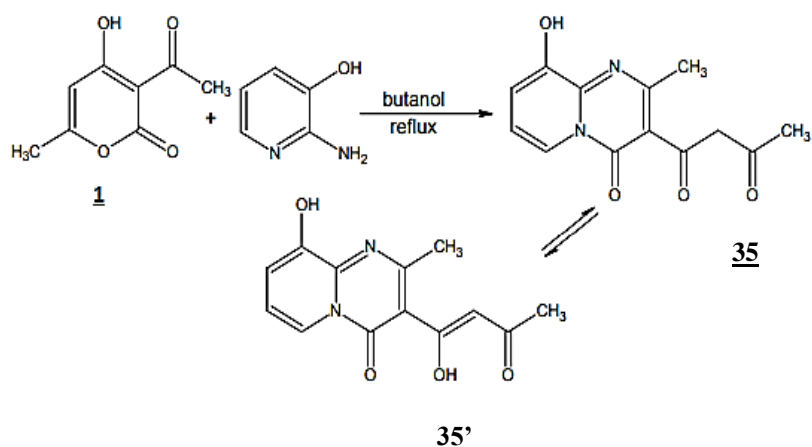


Schéma A.32

II. Aperçu sur les cinnamoyls:

Les cinnamoyls pyrones ou 3-[(2E)-3-(X-phényle)-1-oxo-2-propényl]-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one, constituent une classe importante des composés hétérocycliques connu aussi comme des analogues de 2-hydroxychalcone [70] qui sont largement répandus dans la nature.

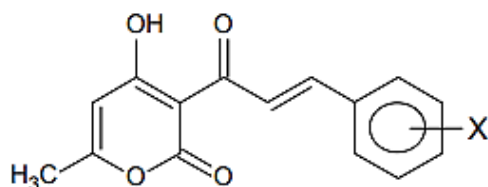


Schéma A.33 : Structure de cinnamoylpyrone.

Ces composés peuvent exister sous plusieurs formes tautomères qui possèdent des liaisons hydrogène intramoléculaires **a**, **b**, **c**, **d** et **e**, chacune d'eux liaisons hydrogène. Ces dernières structures peuvent être envisagées dans la figure ci-dessous :

Partie A : Mise au point bibliographique

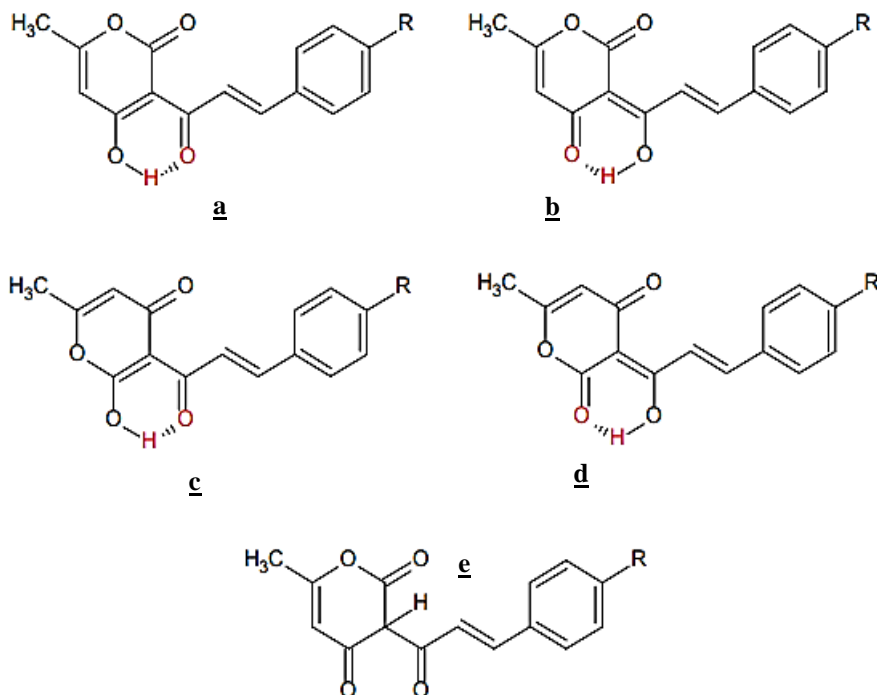


Schéma A.34: Structure des formes tautomères possibles des cinnamoyls.

Ils sont connus comme des médicaments ou produits intermédiaires dans la synthèse des médicaments [71] ou bien dans la synthèse des composés hétérocycliques contenant un très grand nombre d'azote et d'oxygène. [70]

Les recherches menées sur les cinnamoyls pyronnes ont montré que leur domaine d'application est vaste. Ces composés possèdent une activité biologique [70]. Ils ont un effet antimicrobien, antifongique, anti inflammatoire, antiviral [72], Anticoagulant [73]. Ils permettent l'inhibition de l'agrégation des plaquettes sanguines et agissent aussi comme des agents inhibant la transcription des gènes de collagène. [70] Une étude récente montre qu'ils puissent agir comme des agents chimio préventive permettant un effet anti-tumoral. [74]

Les cinnamoyls existent sous cinq formes tautomères, les spectres RMN ^1H du proton des composés C₍₁₋₅₎ montrent que seule un tautomère est prédominant en solution. Rappelons que les constantes du couplage $J_{\text{H}\alpha\text{-H}\beta}$ du proton $\text{H}\alpha$ et $\text{H}\beta$ des composés sont entre 13 et 15 Hz supérieur à 12 Hz ce qui confirme la configuration Trans (E) des liaisons éthyléniques des composés C₍₁₋₅₎.

Partie A : Mise au point bibliographique

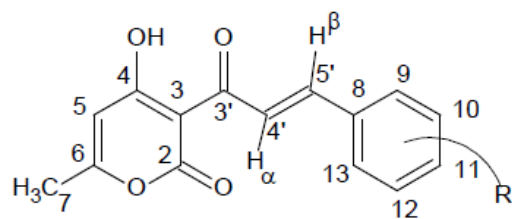


Schéma A.35

**CHAPITRE II:
METHODES DE
SYNTHESES EN CHIMIE
ORGANIQUES**

Partie A : Mise au point bibliographique

III. Méthodes de Synthèse en chimie organique:

III.1 Méthode conventionnelle:

III.1.1 : Chauffage à reflux :

Certaines synthèses sont lentes à température ambiante. Il est possible de les accélérer en chauffant le mélange réactionnel de manière à le porter à l'ébullition.

Lors du chauffage du milieu réactionnel, le solvant (et éventuellement les composés dissous) s'évaporent. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant à eau qui est une pièce de verrerie ouverte dont les parois sont refroidies par une circulation d'eau continue. Les vapeurs s'y condensent et le liquide retombe au goutte à goutte dans le milieu réactionnel : il s'agit d'un chauffage « à reflux ». [76] (**Figure A.1**).

Le système à reflux empêche la perte des réactifs utilisés ou des produits formés par évaporation.

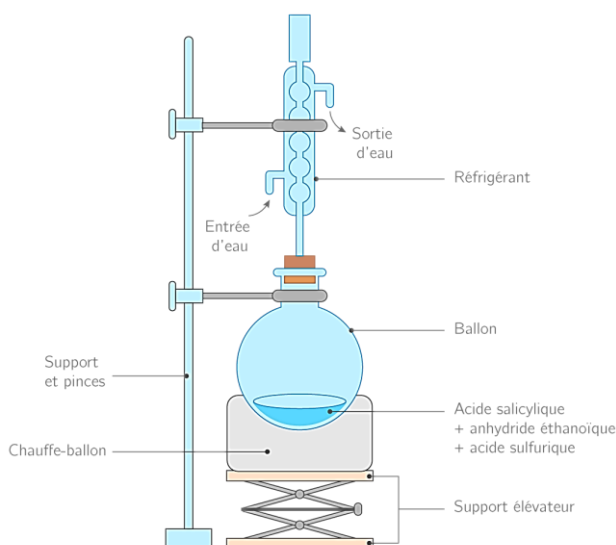


Figure A.1: Montage d'un reflux thermique classique.

IV.2 Méthodes non conventionnelles:

III.2.1 Le four à micro-ondes:

Il a fait ses entrées dans nos cuisines à la fin du 20^{ème} siècle et a révolutionné nos habitudes alimentaires. Il est le fruit à la fois de découvertes majeures sur l'électromagnétisme au 19^{ème} siècle et du développement technologique tout au long du 20^{ème} siècle, en parallèle notamment avec celui de la communication radio et mobile. [77]

Partie A : Mise au point bibliographique

Le chauffage des produits soumis à une irradiation MO résulte des interactions entre les ondes et les matériaux. Il est apporté du fait d'une transformation en chaleur d'une partie de l'énergie contenue dans l'onde électromagnétique. Les molécules polaires possèdent la propriété de pouvoir s'orienter dans un champ électrique selon le phénomène de polarisation dipolaire. En absence de champ, les dipôles sont orientés de manière aléatoire et les molécules ne sont soumises qu'au mouvement brownien sans aucune orientation préférentielle. S'ils sont soumis à un champ électrique continu, tous les dipôles s'orientent mutuellement selon le sens du champ. S'ils sont soumis à un courant alternatif, le champ électrique subit une inversion de sens à chaque alternance avec, comme conséquence, une tendance des dipôles à se mouvoir ensemble pour suivre le sens du champ. Une telle caractéristique induit des frottements et frictions des molécules qui se dissipent sous forme de chaleur [78] (**Figure A.2**).

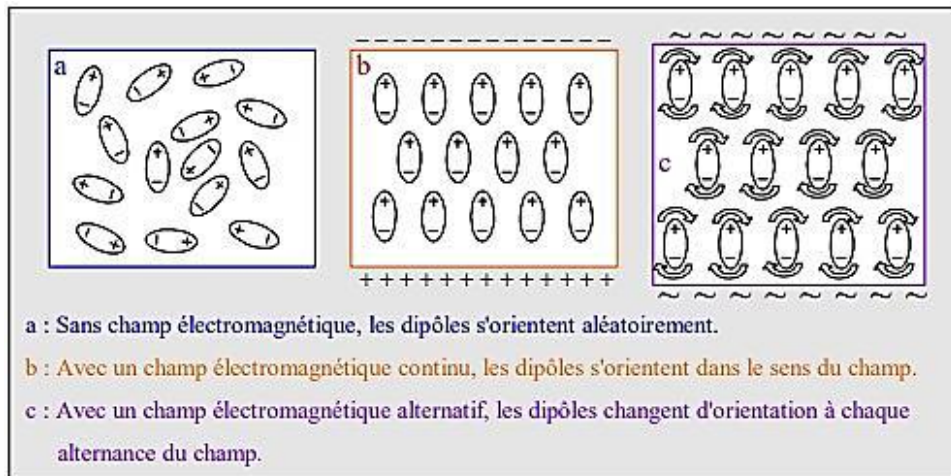


Figure A.2 : Influence de champ électrique sur un composé diélectrique

Partie A : Mise au point bibliographique

a. La nature des micro-ondes:

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui résultent de la superposition d'un champ électrique E et d'un champ magnétique perpendiculaire, E et B variant de façon sinusoïdale dans le temps. (Figure A.3).

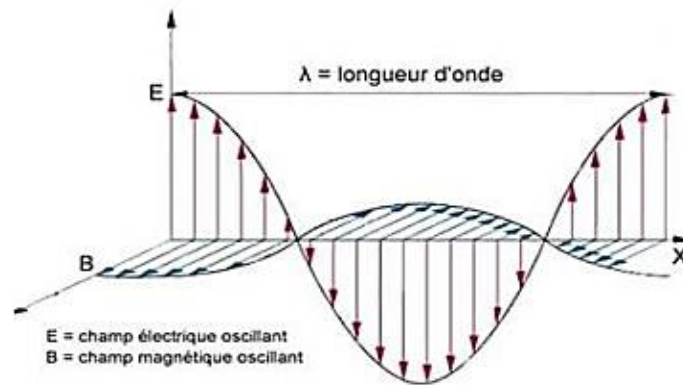


Figure A.3 : Onde électromagnétique.

L'onde se propage dans une direction perpendiculaire au plan contenant les champs qui la composent (E et B), cette propagation s'effectue à la vitesse de la lumière (C).

$$C = 3.10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

b. Le domaine des micro-ondes:

Dans le spectre électromagnétique (Figure A.4), les micro-ondes occupent une bande de fréquence de trois décades de 300 GHz à 300 MHz. Les longueurs d'ondes associées s'étalent de 1 millimètre à 1 mètre. [79] [80]

Partie A : Mise au point bibliographique

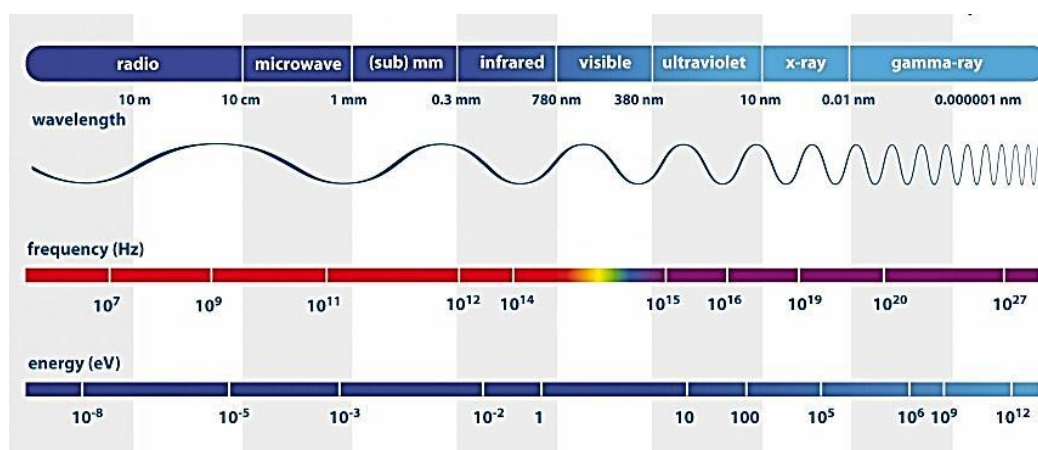


Figure A.4 : Spectre électromagnétique.

c. Intérêt des micro-ondes :

Les micro-ondes échauffent la matière par un processus original, différent des autres types de chauffage, ses avantages sont :

- Rapidité.
- Absence d'inertie, seul le produit est chauffé.
- Facilité d'utilisation.
- Transfert rapide d'énergie dans toute la masse.
- Economique.

d. L'activation par micro-ondes :

Le rayonnement micro-ondes est une méthode d'activation des réactions chimiques permettant notamment de faire des réactions sans solvant. De plus, la consommation d'énergie par cette méthode est inférieure à la consommation d'énergie lors d'un chauffage classique. Ces raisons-là font du rayonnement micro-ondes une méthode prometteuse dans le domaine de la chimie propre.

e. Interactions entre la micro-onde et la matière :

L'énergie quantifiée mise en jeu évaluée par la loi de Planck, lors d'une irradiation, est insuffisante pour casser les liaisons et par conséquent impossible de provoquer des

Partie A : Mise au point bibliographique

réactions (tableau A.2). Alors l'effet thermique des micro-ondes résulte du phénomène de la polarisation des molécules. Cette polarisation est en fonction de deux mécanismes.

Le premier étant la polarisation des molécules par leurs moments dipolaires et le second par leur conduction ionique. [81]

Tableau A.2 : Energie des liaisons chimiques en comparaison avec différentes énergies des micro-ondes

		<i>Energie/eV</i>	<i>Energie /KJ mol⁻¹</i>
1	CC liaison simple	3.61	347
2	CC liaison double	6.35	613
3	CO liaison simple	3.74	361
4	CO liaison double	7.71	744
5	CH liaison	4.28	413
6	OH liaison	4.80	463
7	liaison d'hydrogène	0.04-0.44	4-42
8	MW 0.3 GHz	$1.2 \cdot 10^{-6}$	0.00011
9	MW 2.45 GHz	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.00096
10	MW 30 GHz	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.11

III.2.2 Les ultrasons:

De nos jours, l'utilisation des ultrasons est surtout associée à la médecine avec les échographies pour le développement embryonnaire, au test mécanique non destructif des matériaux et à la technologie des SONARS dans le domaine maritime. Les ultrasons sont des ondes acoustiques sinusoïdales dont la plage de fréquence se situe entre 16 kHz et 10 MHz. L'unité de mesure des ultrasons se nomme Hertz (Hz).

L'utilisation des ultrasons en chimie n'était qu'une simple curiosité il y a quelques années. Le concept de la cavitation acoustique était peu connu dans le domaine de la chimie appliquée. Avec le prix élevé des réactifs en chimie organique et leur grande toxicité, l'utilisation des ultrasons est devenue une avenue intéressante pour le chimiste pour diminuer l'utilisation de réactifs et les temps de réaction.

Depuis les 20 dernières années, plusieurs recherches ont été effectuées sur l'utilisation des ultrasons lors de réaction chimique, la sonochimie est née.

Partie A : Mise au point bibliographique

Les avantages de la sono chimie sont multiples; l'utilisation d'un milieu réactionnel organique ou aqueux, la production de radicaux lors de la cavitation et la production de zones de haute vélocité lors de l'éclatement de la bulle de cavitation.

L'utilisation des ultrasons est aussi associé au domaine de la chimie verte, car il diminue la consommation d'énergie pour certaines réactions chimiques et diminue l'utilisation de divers réactifs toxiques pour l'environnement.

Lors de la présente étude, seulement le milieu aqueux a été étudié. [83]

a. Utilisation des ultrasons en chimie:

Dans un premier temps, l'utilisation de la puissance des ultrasons par les chimistes est une nouvelle avenue pour l'application d'une énergie d'activation différente de ce qu'il est présentement utilisé soit, le chauffage, la lumière et la pression. Le premier chimiste qui étudié l'effet des ultrasons au travers un liquide est Alfred L. Loomis en 1927. [82]

L'utilisation des ultrasons permet, selon les réactions, d'obtenir des résultats différents de ceux obtenus par la méthode traditionnelle, à savoir le chauffage. Parmi ces effets, on trouve l'amélioration du rendement de réaction, une diminution du temps de réaction ou encore un changement de la régiosélectivité de la réaction. [83]

Le spectre sonore est généralement divisé en quatre intervalles définis en fonction de l'onde émise :

- Les infrasons dont la fréquence est comprise entre 0 et 16 Hz.
- Les sons audibles dont la fréquence est comprise entre 16 Hz et 16 KHz.
- Les ultrasons dont la fréquence est comprise entre 16 KHz et 200 MHz.
- Les hypersons dont la fréquence est supérieure à 100 GHz.

Nous avons utilisées le bain-ultrasons à une fréquence de 80 KHz (**Figure A.5**).

Partie A : Mise au point bibliographique

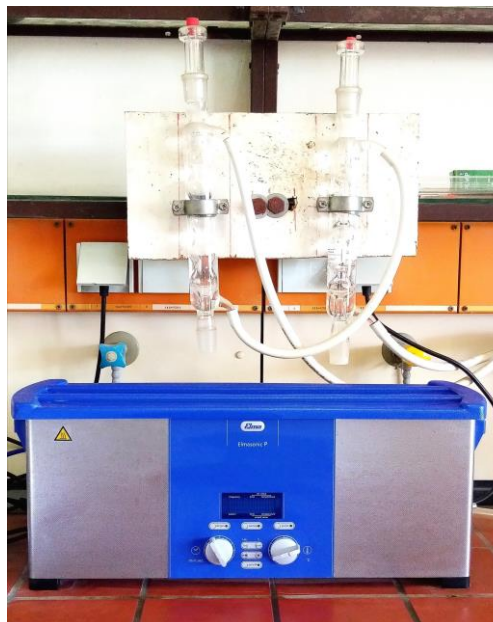


Figure A.5: Bain-Ultrasons

b. Les réactions en chimie organique assistées par les Ultrasons :

Les réactions assistées par des ultrasons peuvent être réalisées soit en immergeant un réacteur dans un bain à ultrasons soit en plongeant une sonde ultrasonique dans le milieu réactionnel. Ce dernier équipement est disponible au laboratoire et a été utilisé pour promouvoir diverses transformations chimiques.

Les temps de réaction sont diminués d'un facteur 5 à 50 pour des rendements identiques. Lorsque l'onde ultrasonique se propage dans un milieu liquide (solvant), elle génère des petites bulles de gaz ou de vapeur appelées bulles de cavitation. Celles-ci grossissent avec le temps jusqu'à atteindre une taille critique où elles implosent (s'effondrent), créant, selon la théorie des points chauds, des conditions de pression et de température extrêmes (4 500 à 5 000 °C et 1 700 atm). [85] Cette implosion fournit l'énergie nécessaire aux transformations chimiques.

On observe la formation de bulles de cavitation aussi dans les infrasons, la plage des audiofréquences (en) (16 Hz à 18 KHz), et ce jusqu'à 3 MHz, où la cavitation n'est plus possible. La sonochimie ne se limite donc pas aux ultrasons. [84]

Grâce à un bain à ultrasons (opérant en général à 20 KHz). Pour ce faire, le réacteur (ballon, bécher, etc...) contenant les réactifs est placé dans l'eau de la cuve du bain à ultrasons.

Des transducteurs placés au fond de la cuve émettent des ondes par piézoélectricité. Les ondes ainsi formées se propagent à travers l'eau puis à travers le solvant de la réaction où les transformations chimiques ont lieu.

Partie A : Mise au point bibliographique

III.3 Les solvants organiques:

Un solvant est une substance, liquide à sa température d'utilisation, qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. Les solvants sont utilisés dans des secteurs très diversifiés tel que la synthèse organique.

En chimie organique, c'est en fonction des caractéristiques de la réaction que nous serons tentés d'utiliser un solvant particulier de façon à orienter la réaction vers la formation préférentielle d'un produit. Il existe de nombreuses classifications des solvants : en fonction de la nature chimique du composé, de sa polarité, de ses propriétés physico-chimiques, etc. [85] [86]

III.3.1 Classification des solvants :

Selon leur structure moléculaire, les solvants sont classés en:

- **Solvants aprotiques apolaires :** Ces solvants n'influencent pas, ou très peu, la réaction. Ils sont souvent insolubles à l'eau. On retrouve : hexane, benzène, toluène..
- **Solvants aprotiques peu polaires :** Ces solvants possèdent un moment dipolaire faible. Ils ne peuvent pas former de liaison hydrogène. On retrouve : éthers, THF
- **Solvant aprotiques dipolaires :** Ces solvants ne peuvent pas former de liaison hydrogène, mais leurs molécules agissent comme des dipôles. On observe que des charges opposées apparaissent par mésomérie. Ils possèdent un fort moment dipolaire et un constant diélectrique élevé.
- **Solvants protiques polaires :** Ces solvants peuvent former des liaisons hydrogène, possèdent un fort pouvoir ionisant et un pouvoir séparateur élevé. Ils sont souvent solubles à l'eau. On retrouve : H₂O, alcools, acides carboxyliques.

III.3.2 Quelques propriétés physico-chimiques des solvants :

- Leur température d'ébullition et leur plus ou moins grande volatilité permettant de prévoir leur élimination par simple distillation ou non.
- Leur densité par rapport à celle de l'eau permettant de repérer une phase aqueuse et une phase organique non miscibles.
- Leur acidité/basicité au sens de Brønsted. [87]

Partie A : Mise au point bibliographique

III.3.3 Le rôle du solvant en chimie organique :

Avoir un milieu réactionnel permettant la solvataion des différents réactifs ou des intermédiaires de réaction dans une phase homogène favorisant ainsi le bon déroulement d'une réaction chimique. Il est aussi utilisable comme un solvant d'extraction ou de purification ou pour effectuer une dilution. [87]

IV. La photochimie:

IV.1 introduction:

La photochimie, chimie sous rayonnement ultraviolet et visible, est une technique forte particulière pour provoquer des réactions qui n'ont lieu qu'en présence de lumière. Cependant, après la deuxième guerre mondiale, elle a cessé de n'être que cela dans les laboratoires. Tous d'abord moyen d'étude cinétique ou méthode de synthèse organique, la photochimie s'est, en fait, développée avec les succès de la mécanique quantique et de la spectroscopie théorique et expérimentale. De nombreux chercheurs se sont alors intéressés à l'étude plus fondamentale et plus précise du comportement des états excités. Une telle progression a provoqué l'éclatement des chercheurs en photochimie en les zones de différentes spécialités. [88]

IV.2 Historique:

La sensibilité des complexes métalliques à la lumière est connue depuis longtemps. En effet, le premier rapport scientifique rédigé par C. W. Scheele décrivant l'effet de la lumière sur des sels d'argent date de 1772. À la suite de celui-ci, la photographie a pu être développée dans différents pays dans les années 1830. [89] En 1912, le Pr. Ciamician a reconnu que la lumière du soleil était une source d'énergie renouvelable, abondante et propre, capable de provoquer des réactions chimiques. Dans son article « The Photochemistry of the Future », il envisage la création de nouvelles industries chimiques qui se baseraient sur l'énergie solaire, libérant ainsi l'humanité de la dépendance aux énergies fossiles et en particulier au charbon.[90] À la même période, un développement important de la physique moderne a conduit à une meilleure compréhension des phénomènes liés à une irradiation lumineuse : il est alors connu que l'absorption de la lumière correspond à la capture d'un photon par une molécule. La loi de l'équivalence photochimique aussi appelée loi de Stark-Einstein, établie par J. Stark et A. Einstein indépendamment en 1908 et 1912, stipule que lors d'une réaction

Partie A : Mise au point bibliographique

photochimique, chaque photon absorbé va générer une réaction chimique. [91] Ces découvertes ont fait naître un intérêt pour la photochimie et ont permis de mettre en place les outils nécessaires pour exploiter le potentiel de ce nouveau domaine.

IV.3 Principe de la photochimie :

Lors du processus d'absorption, un photon est absorbé pour transférer un électron du niveau d'énergie bas au niveau d'énergie plus élevé. Le choix des énergies à utiliser va dépendre des molécules et de leur capacité à absorber le rayonnement à cette longueur d'onde. En effet, d'après la physique quantique, on sait que les énergies des électrons d'un atome et les énergies de liaison d'une molécule sont quantifiées. De ce fait, tout changement dans la répartition électronique correspond à un gap d'énergie quantifié et donc à une longueur d'onde bien précise. [94]

A l'état fondamental, les électrons d'une molécule sont répartis dans les orbitales de plus basses énergies. D'après le principe d'exclusion de Pauli, chaque orbitale peut être remplie par au plus deux électrons de spin différents. En effet, deux électrons ne peuvent se trouver dans le même état quantique. Au moins une de leur caractéristique doit être différente (niveau d'énergie, spin $\pm 1/2$). Pour être à l'état dit « excité » (EE), une molécule doit absorber un photon d'énergie au minimum égale à la différence entre l'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée par les électrons (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO). [94]

Lorsque la molécule est dans un état excité, celle-ci a acquis de l'énergie qui peut être dissipée en menant au produit recherché mais aussi par d'autres voies : on parle alors de désactivation. Deux types de processus de désactivation sont rencontrés selon qu'ils s'accompagnent d'une radiation ou non. [94] Pour les processus non radiatifs, il peut s'agir d'une perte d'énergie vibrationnelle lorsque celle-ci n'est pas dans l'état d'énergie vibrationnelle zéro après la transition de Franck-Condon.

Ce processus est immédiat, le temps de relaxation associé est de l'ordre de 10–12s environ. Une molécule peut être aussi désactivée de l'état S_2 à l'état S_1 . Il est rare de voir une réaction photochimique à partir de l'état S_2 : tout se passe comme si la molécule était directement activée dans l'état S_1 .

De même l'état S_1 peut retourner à l'état fondamental S_0 . Tous ces phénomènes de désactivation non radiative avec conservation de la multiplicité sont regroupés sous le terme de conversion interne, noté CI.

Partie A : Mise au point bibliographique

Lorsqu'il y a un phénomène de désactivation avec changement de la multiplicité, par exemple la désactivation de l'état singulet à l'état triplet, on parle alors de conversion intersystème, noté encore CIS. [94]

En ce qui concerne les processus radiatifs, il s'agit d'une désactivation par émission d'une radiation. On parle dans ce cas de luminescence. Si cette émission se produit entre deux états de même multiplicité, elle est nommée fluorescence. Si elle se produit entre deux états de multiplicité différente, elle est appelée phosphorescence. Tous ces phénomènes de désactivation sont illustrés sur le diagramme de Jablonski. [94] (**Figure A.6**).

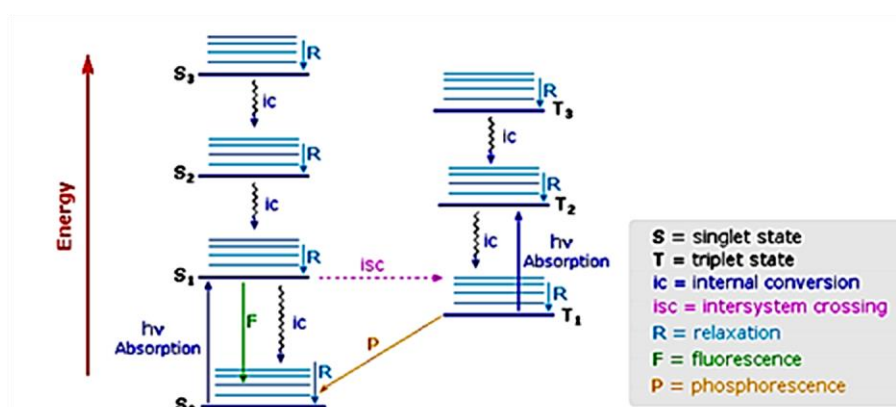


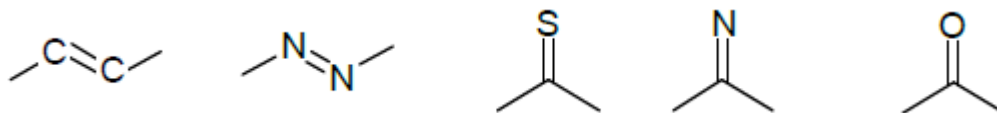
Figure A.6 : Diagramme de Jablonski

-Les groupements chromophores :

Pour que le produit soit sensible aux rayonnements UV, il doit posséder des groupements chromophores. Ceux-ci sont répertoriés en quatre catégories correspondant aux différentes transitions électroniques possibles. En effet, lors de l'absorption de l'énergie, les électrons des orbitales s, p et n de l'état fondamental passent à un état excité (s* et p*).

-La transition $\pi\pi^*$

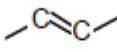
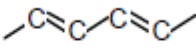
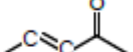
Ces structures (*Figure 30*) possèdent des électrons formant des liaisons π .



Ces chromophores peuvent être conjugués et ainsi leur longueur d'onde d'absorption est augmentée (**Tableau A.3**).

Partie A : Mise au point bibliographique

Tableau A.3 : Valeurs de λ et ϵ pour des chromophores typiques.

Structure			
λ_{\max} (nm)	170	209	210
ϵ_{\max} (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	16500	25000	12000

-L'effet du solvant :

Dans le cas des transitions $\pi\pi^*$ et $\pi\pi^*$, les longueurs d'onde d'absorption dépendent du solvant utilisé. L'augmentation de la polarité du milieu entraîne une diminution de la longueur d'onde d'absorption [26] pour la transition $\pi\pi^*$ et une augmentation pour celle correspondant à la transition $\pi\pi^*$ (Tableau A.4).

Tableau A.4 : Effet du solvant pour le composé 4-méthyl-3-penten-2-one sur les longueurs d'onde d'absorption.

Solvant	λ_1 ($\pi\pi^*$)	λ_2 ($\pi\pi^*$)
Hexane	327	230
Éthanol	315	237
Eau	305	246

D'une part, lors de la transition $\pi\pi^*$, la molécule "sensibilisée" devient polarisée, ainsi l'énergie nécessaire à cette excitation sera plus faible dans un solvant polaire. D'autre part, en présence de solvants polaires, les électrons non-liants (DNL) ont tendance à former des liaisons hydrogènes avec les atomes d'hydrogène du solvant. Par conséquent, la transition $\pi\pi^*$ est accompagnée par la rupture de cette liaison hydrogène, et demande donc une énergie d'excitation plus élevée.

Partie A : Mise au point bibliographique

IV.4 Loi de la photochimie:

La photochimie concerne la transformation de la matière suite à l'interaction des photons avec cette dernière. Rappelons que les photons sont caractérisés par leur énergie E (J photon⁻¹) qui est donnée par la relation de Planck :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad [\text{J.photon}^{-1}]$$

h : constante de Planck = $6.6256 \cdot 10^{-34}$ (j.s.photon⁻¹)

c : vitesse de la lumière = $2,9979 \cdot 10^8$ (m.s⁻¹)

ν : Fréquence de la radiation (s⁻¹)

λ : Longueur d'onde de la radiation (nm).

La valeur de l'énergie transportée par N photons ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$) est alors égale à

$E = N h C / \lambda$ en joule.Einstein⁻¹= 1 mole de photons).

En remplaçant h , C et N par leurs valeurs respectives, l'énergie transportée par N photons est égale à: $E = 1,197 \cdot 10^{-4} / \lambda$ (KJ. Einstein⁻¹). [93]

IV.5 Réactions photochimiques:

En effet la réaction photochimique a lieu suite à l'absorption par une molécule d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée (dans le domaine visible, UV ou plus rarement IR). Cela excite la molécule qui va alors subir des transformations chimiques ou physiques. Le domaine de longueurs d'ondes utilisé pour une telle excitation se situe entre 200 nm et 700 nm (ultraviolet et visible) correspondant à des énergies entre 600 et 170 kJ/mol. [92]

Lors de l'absorption d'un photon, il existe plusieurs chemins photochimiques possibles :

Partie A : Mise au point bibliographique

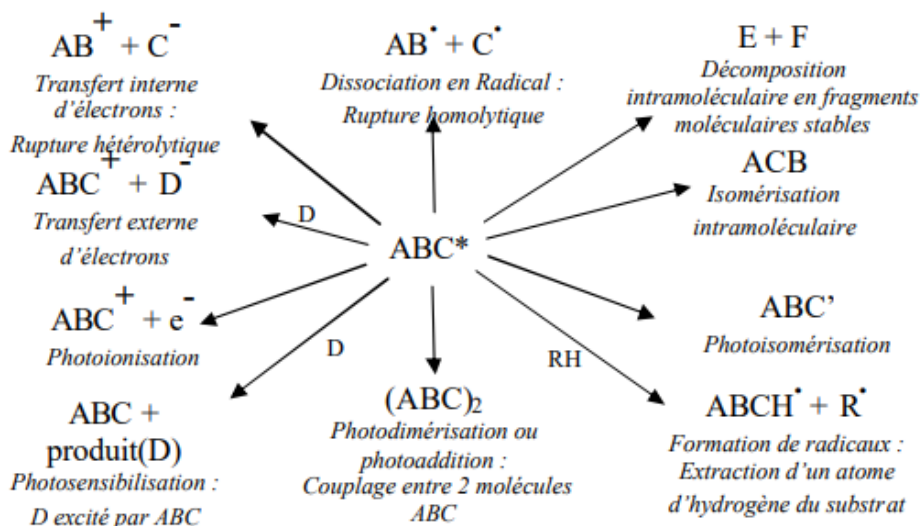


Schéma A.36: Réactions photochimiques caractéristiques possible lors de l'absorption d'une radiation.

IV.5.1 La photoisomérisation :

Comme nous l'avons vu précédemment, l'isomérisation est une réaction photochimique . Elle résulte de l'excitation d'un électron appartenant soit à la plus haute orbitale non liante occupée (notée n), soit à la plus haute orbitale π occupée, vers la plus basse orbitale π non occupée (notée π^*). La transition $n-\pi^*$ est associée au passage de la molécule de son état fondamental au premier état singulet S_1 , tandis que la transition $\pi-\pi^*$ correspond au passage d'un électron de l'état fondamental au deuxième état singulet S_2 (**Figure A.7**).

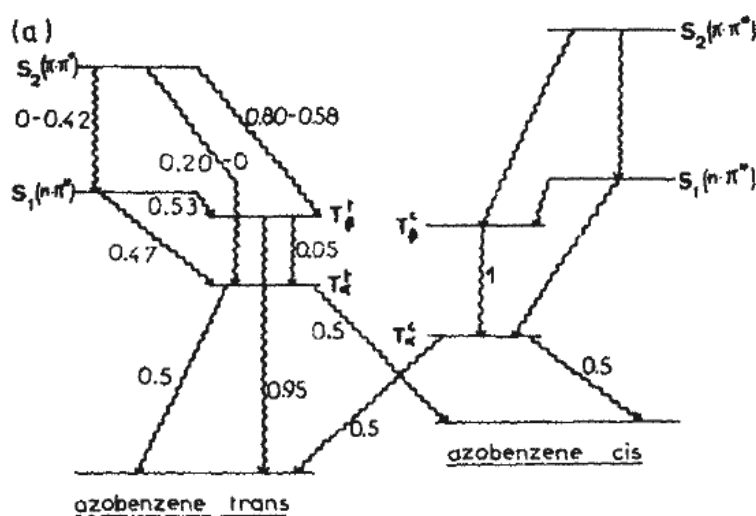


Figure A.7 : Diagramme d'énergie de l'azobenzène impliquant les états triplets.

Partie A : Mise au point bibliographique

Les chiffres indiquent les probabilités correspondant à la transition électronique. L'isomérisation peut être induite soit directement, soit en utilisant les niveaux triplets intermédiaires

En effet, Ronayette et al ont montré que l'isomérisation de l'azobenzène peut être sensibilisée par des composés aromatiques (phenanthrène, naphthalène) grâce à des transferts d'énergie triplet-triplet. Cependant, il existe peu de données spectroscopiques concernant les énergies des états triplets du fait de l'absence de phosphorescence et la majorité des études sont des calculs théoriques confrontés aux résultats expérimentaux. La spectroscopie associée à la réaction de photo isomérisation est donc encore mal connue et fait l'objet de nombreuses études

IV.5.2 L'isomérisation cas particulier les cinnamoyls :

Lors de l'isomérisation une transition électronique de type $\pi-\pi^*$ affecte l'orbitale moléculaire π de la double liaison C=C, portant le système à l'état triplet $T_1 (\pi^*)$ avec une énergie de 217 KJ/mol. En effet les deux atomes de carbone formant la double liaison ne sont liés que par une simple liaison σ pendant la durée de l'isomérisation après absorption d'une radiation lumineuse. De ce fait des mouvements de rotation autour de la liaison C-C, ainsi une fois le système est au repos c-à-d il revient à son état stable, deux situations peuvent se présenter :

- soit la géométrie initiale de la molécule est sauvegardée
- soit on observe une rotation autour de la liaison C-C, ce qui va changer l'isomère

Les deux molécules résultantes de cette photo transformation, sont l'isomère Trans, où les deux atomes d'hydrogènes sont de part et d'autre de la liaison C=C et l'isomère cis où les hydrogènes sont de même côté de la liaison C=C.

La rotation autour de la liaison simple σ entre C_2-C_3 affecte sa conformation, elle se fait à température ambiante c'est le résultat de l'agitation thermique. La **figure A.37** montre les deux isomères Cis et Trans de groupement cinnamoyls.

Partie A : Mise au point bibliographique

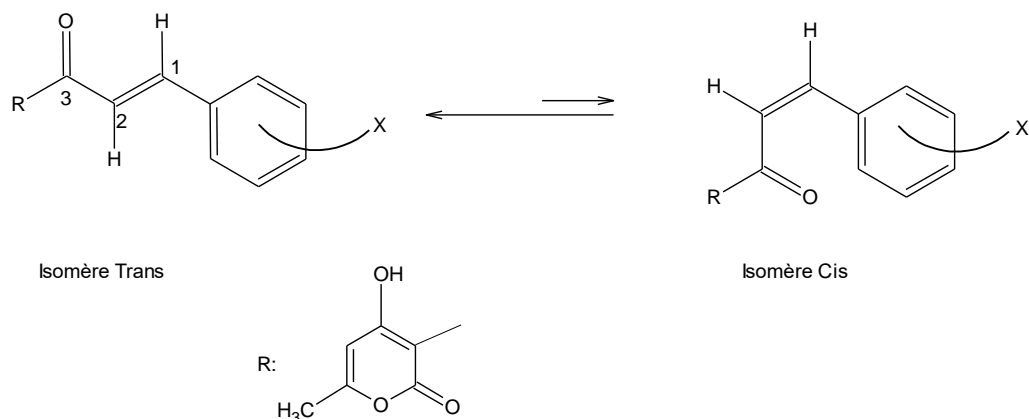


Schéma A.37

IV.5.3 Conditions expérimentales en photochimie

En photochimie, les conditions expérimentales optées sont d'une grande importance pour le déroulement d'une réaction en chimie. Ainsi, la nature de solvants, la température, filtre de verrerie, concentration, domaine d'émission ou encore système d'irradiation seront très importantes et à choisir judicieusement.

-Solvants

Les réactions de photochimie peuvent être réalisées à l'état solide, gazeux ou liquide. Pour des raisons pratiques, elles se font généralement effectuées en solution. Le choix du solvant est alors primordial car il doit solubiliser au mieux le chromophore sans pour autant absorber la lumière émise par la source lumineuse (**Tableau A.5**).

Tableau A.5 : Solvants utilisés en photochimie avec λ_{Cutoff}

Solvant	Eau	Acétonitrile	Acétone	Chloroforme	Diéthyléther	Méthanol	Toluène
UV λ_{Cutoff} (nm)	200	190	330	245	220	205	285

-Température

La température joue un rôle important dans les réactions de photochimie. Lorsqu'elle est trop élevée, elle peut favoriser des réactions secondaires thermiques telles que le réarrangement de Cope qui conduit à des macrocycles par ouverture de cyclobutanes. La lumière émise pendant

Partie A : Mise au point bibliographique

l'irradiation dégageant de la chaleur, il sera donc préférable de travailler à basse température ou d'utiliser des systèmes de refroidissement pendant la réaction.

-Filtre

En photochimie, le filtre représente le type de verre utilisé, généralement du pyrex ou du quartz. Celui-ci ne doit pas bloquer la lumière émise aux longueurs d'ondes choisies. Les différents filtres transmettent plus ou moins bien la lumière dans des gammes de longueurs d'ondes différentes (**Figure A.8**). Le pyrex qui est la verrerie la plus utilisée au laboratoire sera choisi pour des longueurs d'ondes au-delà de 300 nm, alors que le quartz sera préféré pour les plus basses longueurs d'ondes.

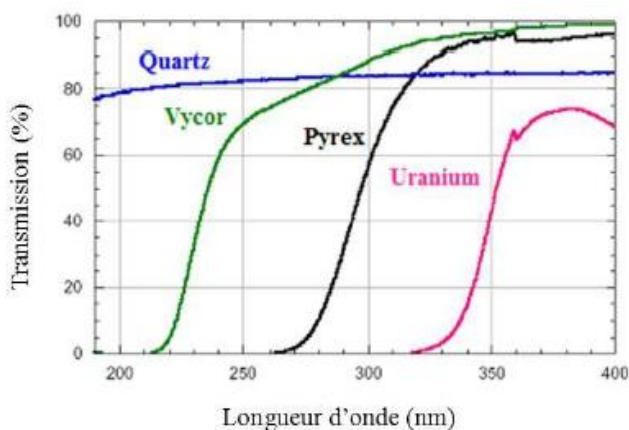


Figure A.8 : Transmission de la longueur d'onde dans la verrerie

IV.5.4 Domaine d'émission

Bien que les absorbances maximales de certaines fonctions chimiques soient connues et décrites (**Tableau A.6**), il est préférable d'obtenir le spectre d'absorption UV de chaque substrat avant de l'irradier. Celui-ci va permettre de déterminer la longueur d'ondes à émettre pour exciter au mieux le composé à son absorbance maximale.

Partie A : Mise au point bibliographique

Tableau A.6 : Absorbance de certains composés organiques

Composés organiques	Absorbance max (nm)
Alcène simple	190 - 200 ($\pi - \pi^*$)
Diène non cyclique	220 – 250 ($\pi - \pi^*$)
Diène cyclique	250 – 270 ($\pi - \pi^*$)
Styrène	270 – 300 ($\pi - \pi^*$)
Cétone α,β -insaturée	200 - 280 ($\pi - \pi^*$), 310 - 330 ($n - \pi^*$)
Composés aromatiques	250 - 280 ($\pi-\pi^*$)

Les réactions de photochimie peuvent être réalisées à l'état solide, gazeux ou liquide. Pour des raisons pratiques, elles se font généralement effectuées en solution. Le choix du solvant est alors primordial car il doit solubiliser au mieux le chromophore sans pour autant absorber la lumière émise par la source lumineuse. [97]

V. La spectroscopie de fluorescence:

V.1. Principe:

La spectroscopie de fluorescence s'appuie sur le phénomène de luminescence, à savoir, le rayonnement émis par des molécules qui, après avoir été excitées par une onde électromagnétique, reviennent à leur niveau d'énergie inférieur. La luminescence est divisée en deux catégories selon la nature de l'état excité : la fluorescence et la phosphorescence. [97]

La fluorescence est l'une des propriétés de certaines molécules qui, absorbant un photon incident, passent de l'état énergétique de repos à un état excité. Afin de revenir à l'état de repos, différents phénomènes sont possibles, dont la fluorescence. La **Figure A.9** présente le diagramme de Jablonski, illustrant les différents phénomènes de retour à l'état fondamental après absorption d'un photon incident, par processus linéaire. La molécule fluorescente absorbe l'énergie d'un photon incident, ce qui la fait passer de l'état de repos S_0 à un état excité S_1 ou S_2 par exemple. Après une étape de reconversion interne de l'énergie captée, le retour à l'équilibre de la molécule s'effectue soit par une libération non radiative d'énergie, soit par une émission de photons moins énergétiques, donc de longueur d'onde plus grande que le photon initialement absorbé.

Ce phénomène de réémission de lumière est appelé fluorescence si la molécule excitée se trouvait dans un état singulet, ou phosphorescence si la molécule excitée se trouvait dans un état triplet.

Partie A : Mise au point bibliographique

L'état singulet ou triplet dépend des spins des électrons de la molécule. L'émission de fluorescence est plus rapide que l'émission de phosphorescence. L'énergie nécessaire pour exciter une molécule dépend de ses niveaux d'énergie. L'absorption d'un photon à la fréquence ν par une molécule est régie par la relation $E=h \nu$ d'où :

E : est l'énergie nécessaire.

h : la constante de Planck

ν : la fréquence du photon incident, avec : $\nu = c/\lambda$

c : vitesse de la lumière.

λ : longueur d'onde.

Un spectre d'absorption permet d'identifier les longueurs d'ondes optimales pour exciter une molécule. [95]

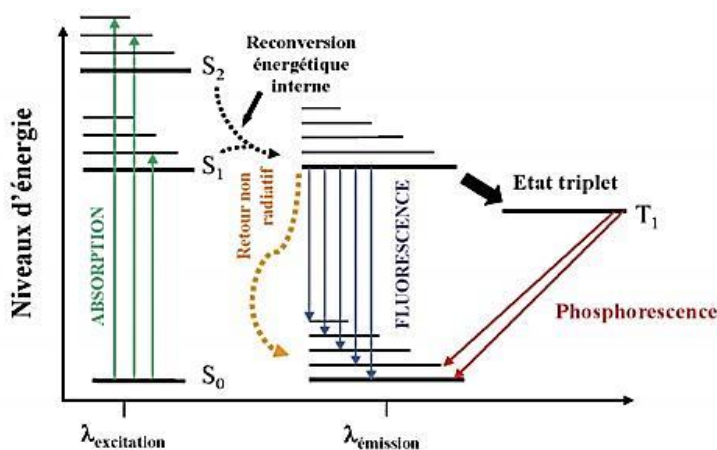


Figure A.9 : Diagramme de Jablonski illustrant les phénomènes de fluorescence et phosphorescence

V.2. Les spectres de fluorescence:

Les données de fluorescence sont généralement présentées sous forme de spectres (d'excitation ou d'émission) constitués de plusieurs centaines de points de mesure. Contrairement aux spectres IR, les spectres d'émission de fluorescence présentent souvent une seule bande avec un seul maximum parfois accompagné d'un ou plusieurs épaulements. L'allure du spectre d'émission d'un fluorophore varie en fonction de la structure chimique de la molécule excitée mais également en fonction des caractéristiques physico-chimiques de son environnement proche. [96]

CHAPITRE I :
SYNTHESE DES 3-CINNAMOYL-
4-HYDROXY-6-METHYL-2-
PYRONE PAR CHAUFFAGE
THERMIQUE CLASSIQUE

Partie B : Partie pratique

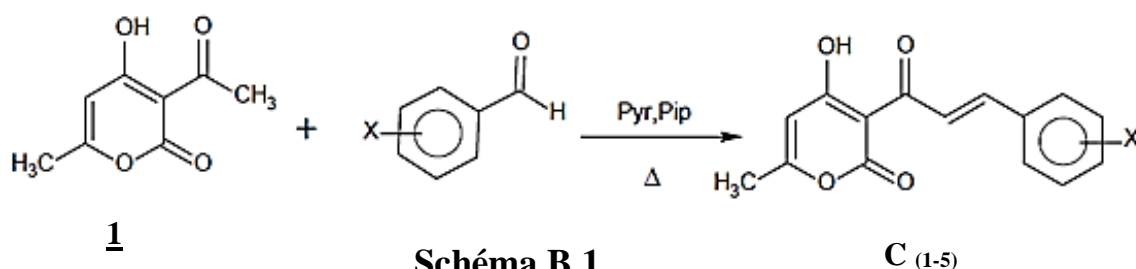
Chapitre I : Synthèse des 3-Cinnamoyl-4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone par chauffage thermique classique.

I. Synthèse des 3-Cinnamoyl-4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone C₍₁₋₅₎:

Dans cette partie nous avons synthétisé les composés C₍₁₋₅₎ en faisant réagir plusieurs aldéhydes aromatiques sur l'acide déhydroacétique **DHA** par la condensation de Knoevenagel en milieu basique, et cela par la méthode conventionnelle (chauffage thermique classique). Puis nous avons caractérisé nos produits par différentes méthodes d'analyse physico-chimiques.

I.1 Le mécanisme réactionnel proposé pour cette réaction de condensation en milieu basique :

Le mélange de base est (la pyridine (Pyr)/ pipéridine (Pip)) employé comme catalyseur basique (IB) dans cette réaction de condensation. Le mécanisme que nous proposons est le suivant :



➤ Formation d'un carbanion:

En milieu basique l'hydrogène en alpha d'un groupement carbonyle est labile, en effet cette mobilité provient de l'effet inductif exercé par l'oxygène et par la stabilisation par résonance du carbanion formé.

Partie B : Partie pratique

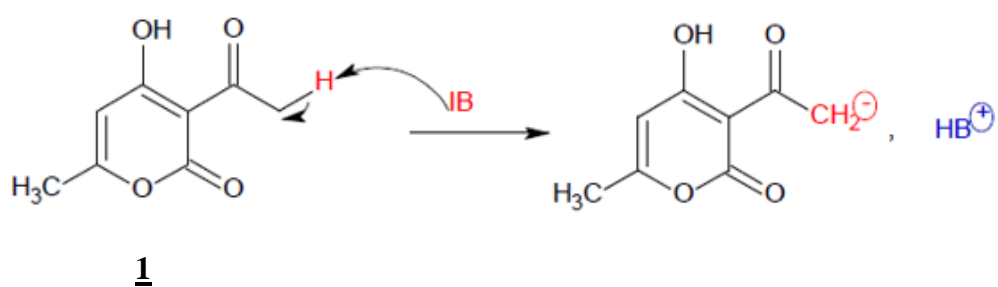


Schéma B.2

- Le carbanion formé est susceptible d'attaquer le carbone électrophile de la molécule de l'aldéhyde, puis élimination d'une molécule d'eau suivant le mécanisme ci-dessous:

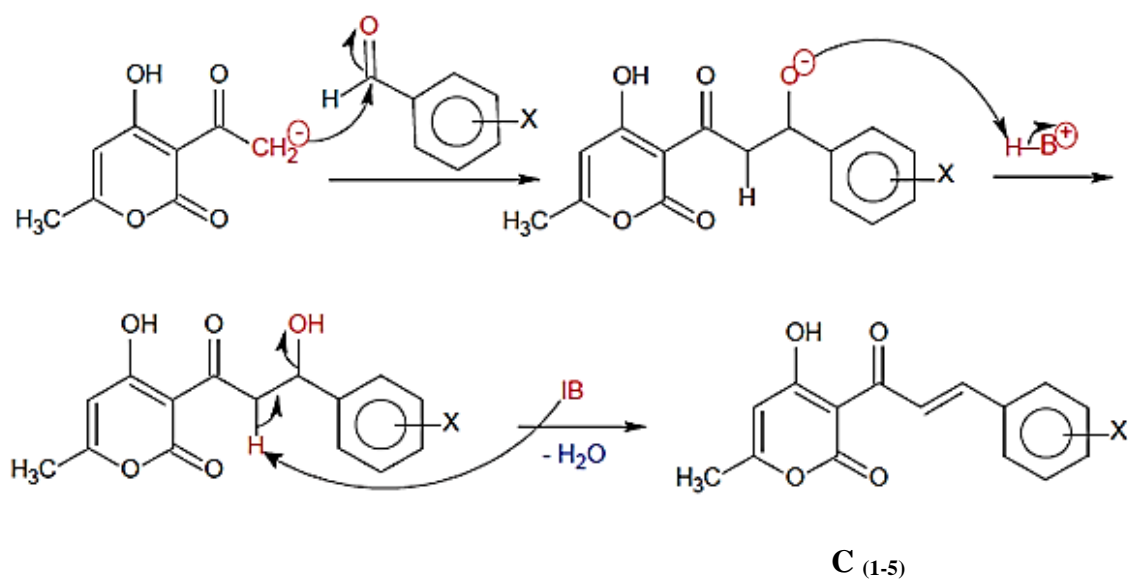


Schéma B.3

Partie B : Partie pratique

I.2 Partie expérimentale :

I.2.1 La synthèse des 3-Cinnamoyl-4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone par méthode conventionnelle « MC » (à reflux) :

Dans un ballon de 250 ml équipé d'un barreau aimanté, nous avons fait réagir la DHA avec l'aldéhyde en quantité équimolaire équivalente à 5 mmole dans 20 ml de chloroforme CHCl_3 en présence de catalyseur qui est le mélange de deux bases, pyridine et pipéridine avec des quantités égales à 5 gouttes de chacune à l'aide d'une pipette pasteur avec doit.

Le ballon ensuite, est porté au reflux pendant une durée de 24h. Chaque réaction a été suivie par chromatographie sur couche mince dont l'éluant est composé de 4 ml de chloroforme et de 3 gouttes de méthanol. Après l'évaporation du solvant sous pression réduite, le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

Les propriétés physico-chimies des composés synthétisés par MC sont données ci-dessous.

Tableau B.1 : Propriétés physico-chimiques des composés **C** (1-5) synthétisé par MC.

Composés	Formule Brute	M (g/mol)	Aspect
C₁: X= H	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$	256.25	Poudre Jaune
C₂: X= 2-OCH ₃	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$	286.27	Poudre Orange
C₃: X= 4-OCH ₃	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$	286.27	Poudre Jaune
C₄ : X= 3-NO ₂	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_6$	301.25	Poudre Jaune
C₅ : X= 4-NO ₂	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_6$	301.25	Poudre jaune

Les composés que nous avons étudiés sont issus du laboratoire de chimie organique appliquée (équipe de composés hétérocycliques/USTHB). Ces composés ont été synthétisés par les deux étudiantes en Master Boulafaa Lamia et Kherbiche Fatma Zohra, dans le cadre de leur projet de fin d'étude. [98]

CHAPITRE II :
ETUDE DES PROPRIETES
PHOTOCHIMIQUES DES
DERIVEES CINNAMOYLS C (1-5)
PAR
SPECTRPHOTOMETRIE UV ET
FLUORESCENCE

Partie B : Partie pratique

Chapitre II : Etudes des propriétés photochimiques des dérivées cinnamoyls C₍₁₋₅₎ par spectrophotométries UV et fluorescence

II. Étude des Propriétés spectroscopiques des cinnamoyls C₍₁₋₅₎ par UV-Visible et Fluorescence

Les produits C₍₁₋₅₎ ont été irradiés dans différents solvants organique par deux types de radiation :

- Radiation de faible énergie dans le visible générée par une lampe de lumière blanche (LB) (dans le visible **figure B.1**)
- radiation UV générée par une lampe UV à une longueur d'onde qui égale à 365 nm (**figure B.2**)

La photo transformation a été étudiée à l'aide de la spectrophotométrie UV et la fluorescence

II.1 Interprétation de la phototransformation:

Lors de l'absorption d'une radiation par une molécule donnée, deux types de photo transformation peuvent avoir lieu soit : l'*isomérisation* ou bien la *dimérisation*. En effet ces transformation vont affectés la double liaison C=C des cinnamoyls selon la longueur d'onde utilisée.

La dimérisation apparait dans les plus faibles longueurs d'ondes, vers 250 nm. Tandis que, l'isomérisation apparait à des longueurs d'ondes plus grandes, vers 365 nm et plus. [99]

II.2 Mode opératoire :

Dans cette partie nous avons irradié des solutions diluées C₍₁₋₅₎ dans différent solvant organique de polarité différentes (concentration de l'ordre de 10⁻⁵M) par deux lampes, une lampe UV de longueur d'onde $\lambda = 365$ nm et une deuxième lampe de lumière blanche, l'analyse quantitative a été réalisée à l'aide de la spectrophotométrie UV et la fluorescence à travers l'observation de la bande caractéristique de groupement chromophore étudié le cinnamoyl.

Partie B : Partie pratique

Nous avons réalisé l'étude dans des solvants de polarité décroissante, le tableau (B.2).

Tableau B.2 : Les propriétés physiques des solvants étudiés.

Solvants	Température d'ébullition °C	Indice de polarité (nature)	UV (nm) λ_{cutoff}
Acétonitrile	82	5,8 (polaire-aprotique)	190
Acétone	56	5,1 (polaire-aprotique)	330
Méthanol	65	5,1 (polaire-protique)	205
Chloroforme	61	4,1 (polaire-aprotique)	245
Diéthyléther	34	2,8 (apolaire-aprotique)	220
Toluène	111	2,4 (apolaire-aprotique)	285

II.2.1 Etude de l'effet de la nature de solvant sur la photoisomérisation du composé C₁ :

Le composé C₁ a été irradié par deux lampes (UV et lampe blanche) dans différents solvants, pendant 30 min, un prélèvement a été effectués chaque 5 min, pour observés les changements susceptible. (Voir les photos ci-après)



Figure B.1 : Solution de C₁ irradiée par la lampe UV à $\lambda = 365 \text{ nm}$

Partie B : Partie pratique



Figure B.2 : Solution de C_1 irradiée par une lampe de lumière blanche (visible)

- **Dans l'ACN (LB) :** La solution C_1 irradiée sous la lumière blanche pendant 30 min prélèvement à un intervalle de 5 min, et pendant 5min prélèvement chaque 1 min, à une concentration de $5,46 \cdot 10^{-5}$ M.

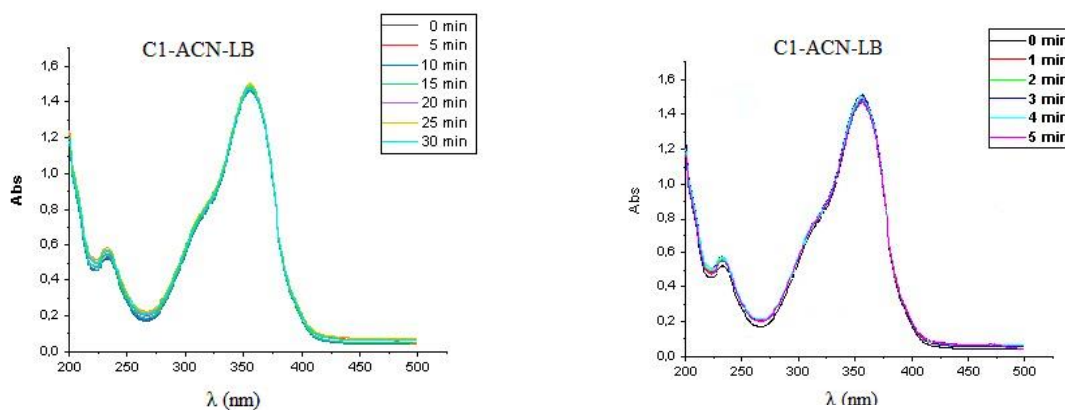


Figure B.3 : Spectre d'absorption UV-Vis de C_1 dans ACN Irradié par une lampe LB

Partie B : Partie pratique

Tableau B.3 : Valeurs de la concentration, longueur d'onde et coefficient d'absorption molaire de C_1 irradié par une lampe LB.

C (mol/L)	0mn→30mn			0mn→5mn		
	A	λ (nm)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	A	λ (nm)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
$5,46 \cdot 10^{-5}$	$A_1=0,58$ $A_2=1,5$	$\lambda_1 =230$ $\lambda_2 =360$	$\epsilon_1= 10623$ $\epsilon_2=27473$	$A_1=0,55$ $A_2=1,5$	$\lambda_1 =230$ $\lambda_2 =360$	$\epsilon_1= 10073$ $\epsilon_2=27473$

- **Dans l'ACN (UV) :** La solution C_1 irradié sous la lumière UV pendant 30 min prélèvement à un intervalle de 5 min, et pendant 5min prélèvement chaque 1 min à une concentration de $3,59 \cdot 10^{-5}$ M.

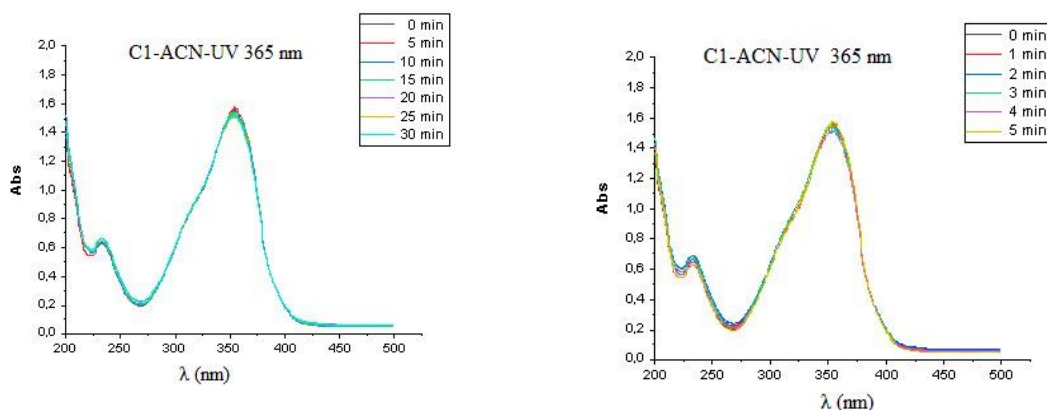


Figure B.4 : Spectre d'absorption UV-Vis de C_1 dans ACN Irradiée par une lampe UV

Tableau B.4 : Valeurs de la concentration, longueur d'onde et coefficient d'absorption molaire de C_1 irradié par une lampe UV.

C (mol/L)	0mn→30mn			0mn→5mn		
	A	λ_{max} (nm)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	A	λ_{max} (nm)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
$3,59 \cdot 10^{-5}$	$A_1=0,62$ $A_2=1,52$	$\lambda_1 =230$ $\lambda_2 =360$	$\epsilon_1= 17270$ $\epsilon_2=42340$	$A_1=0,64$ $A_2=1,57$	$\lambda_1 = 230$ $\lambda_2 =360$	$\epsilon_1= 17827$ $\epsilon_2=43733$

Partie B : Partie pratique

Interprétation : En UV-Vis nous avons observé l'apparition de deux bandes d'absorption pour ce composé respectivement localisée à $\lambda_1 = 230$ nm et $\lambda_2 = 360$ nm, λ_1 à 230 nm caractérisant la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des groupements éthyléniques dont la double liaison C=C, et λ_2 qui représente λ_{\max} est attribuable à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupe carbonyle (cétone) C=O dans le cycle pyronique.

- **Dans différents solvants:** Le composé **C₁** a été irradié par deux lampes (UV et lampe blanche) dans différents solvants, pendant 5 min, un prélèvement a été effectué chaque 1 mn, à des concentrations de l'ordre 10^{-5} M.

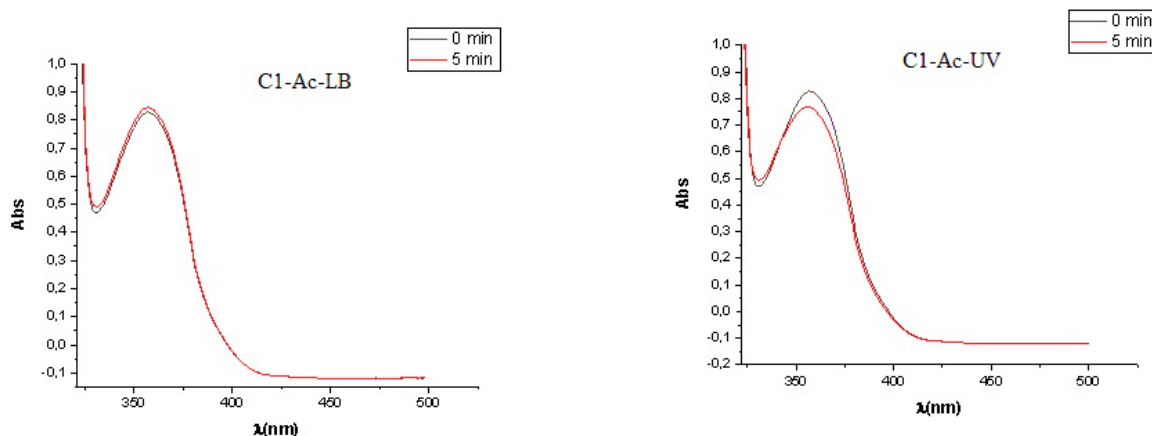


Figure B.5 : Spectre d'absorption UV-Vis de **C₁** dans **Ace** Irradiée par deux lampes LB et UV

Partie B : Partie pratique

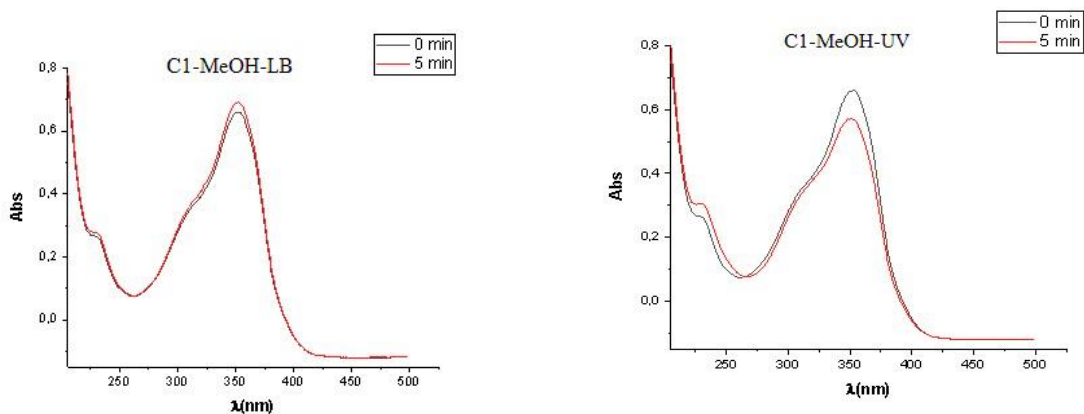


Figure B.6 : Spectre d'absorption UV-Vis de C_1 dans MeOH Irradiée par deux lampes LB et UV

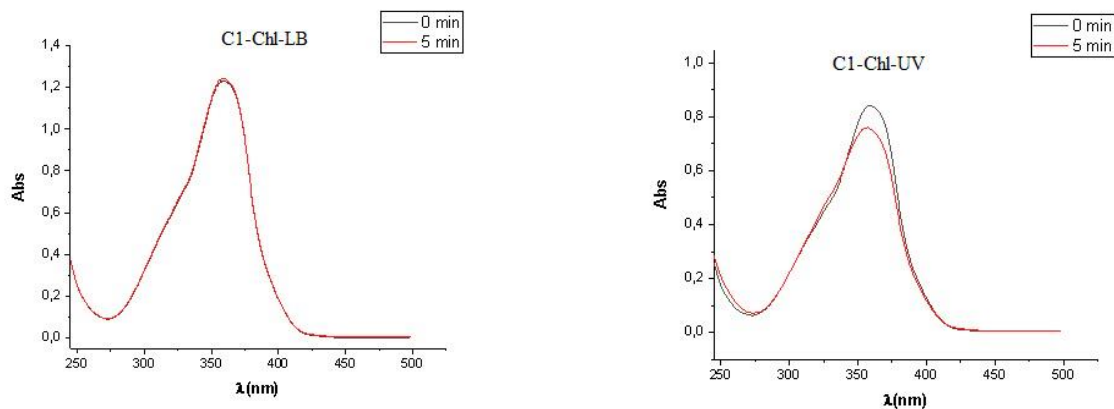


Figure B.7 : Spectre d'absorption UV-Vis de C_1 dans Chl Irradiée par deux lampes LB et UV

Partie B : Partie pratique

- les spectres à λ_{\max} de **C₁** dans différents solvants montrent que dans certains cas l'absorbance à λ_{\max} augmente après irradiation cas par exemple de **C₁** dans l'acétonitrile, alors que dans d'autres cas nous observons l'inverse une diminution de l'absorbance

Normalement si, il n'y a pas d'effet de la radiation sur la molécule en solution autrement dit pas de phototransformation en particulier pas de photoisomérisation on s'attend à ce que l'absorbance soit inchangée logiquement **A** restera constante mais dans notre cas on observe à la fois une augmentation et une diminution toute en sauvegardons notre bande d'absorption caractéristique ceci peut être expliqué comme suit :

- La conservation de la bande d'absorption exclut l'hypothèse de dimérisation de nos molécules cinnamoyls. En effet la phototransformation est régie par photoisomérisation.
- Dans le cas de l'augmentation de l'absorbance cela est expliqué par l'augmentation de la quantité en isomère Trans donc probablement une quantité de Cis existante en solution se transforme une fois qu'elle absorbe la radiation en Trans donc il y a conversion de Cis vers le Trans.
- Dans le cas de la diminution de l'absorbance cela est expliqué par la diminution de la quantité de l'isomère Trans en solution donc on observe une conversion de Trans vers le Cis.
- Le composé **C₁** dans (Ace, MeOH, Chl) irradiée par une lampe LB a subi une photoisomérisation de son isomère Cis vers son isomère Trans. Par contre son irradiation par une lampe UV dans les mêmes solvants, explique la conversion de l'isomère Trans vers l'isomère Cis.

Partie B : Partie pratique

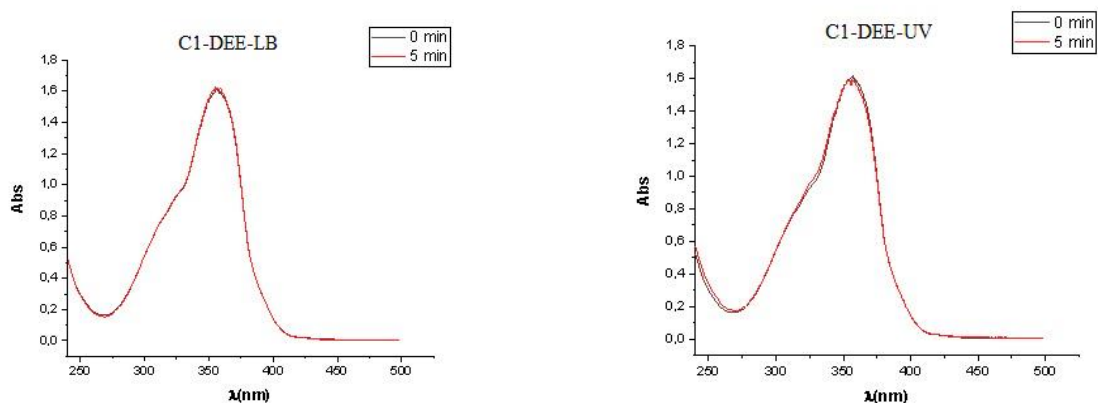


Figure B.8 : Spectre d'absorption UV-Vis de C_1 dans DEE Irradiée par deux lampes LB et UV

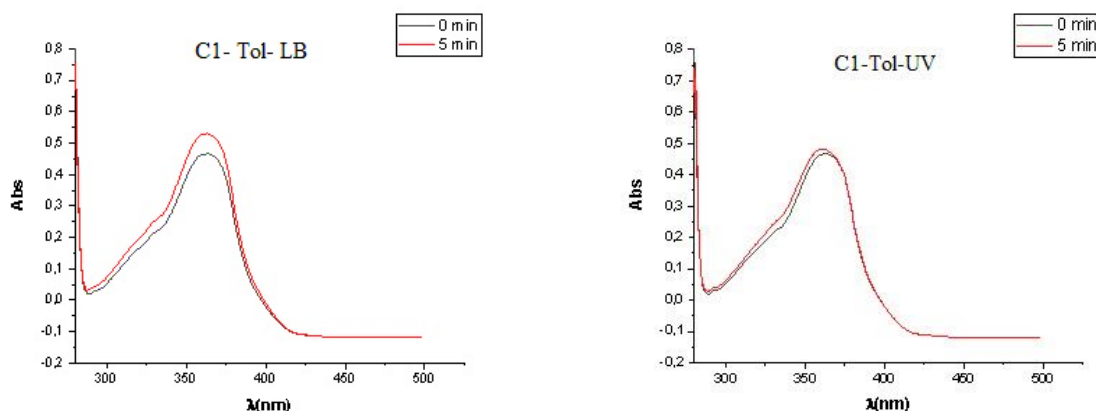


Figure B.9 : Spectre d'absorption UV-Vis de C_1 dans Tol Irradiée par deux lampes LB et UV

- Le composé C_1 dans (DEE) solvant apolaire, irradiée par deux lampes LB et UV ne montre aucune phototransformation expliqué par la non variation de l'absorbance.
- Le composé C_1 dans (Tol) solvant apolaire, irradiée par deux lampes LB et UV a subit une photoisomérisation de l'isomère Cis vers l'isomère Trans.

Partie B : Partie pratique

Tableau B.5 : Valeurs de la concentration, longueur d'onde et coefficient d'absorption molaire de C_1 à différents solvants.

C_1	LB				UV			
Solvants	C (mol/L)	A	λ (nm)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	C (mol/L)	A	λ (nm)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
ACN	$5,46 \cdot 10^{-5}$	A= 0,55 A= 1,5	$\lambda_1=230$ $\lambda_2= 360$	$\epsilon= 10073$ $\epsilon= 27473$	$3,59 \cdot 10^{-5}$	A ₁ =0,64 A ₂ =1,57	$\lambda_1 =230$ $\lambda_2=360$	$\epsilon_1=17827$ $\epsilon_2=43733$
Acétone	$5.30 \cdot 10^{-5}$	A=0,85	$\lambda= 360$	$\epsilon= 16038$	$5.30 \cdot 10^{-5}$	A=0,80	$\lambda=360$	$\epsilon= 15094$
MeOH	$4.13 \cdot 10^{-5}$	A ₁ =0,28 A ₂ =0,69	$\lambda_1 =230$ $\lambda_2 = 356$	$\epsilon_1= 6779$ $\epsilon_2= 16707$	$4.13 \cdot 10^{-5}$	A ₁ =0,3 A ₂ =1,6	$\lambda_1 =235$ $\lambda_2 =360$	$\epsilon_1= 7263$ $\epsilon_2= 38741$
Chloroforme	$3.12 \cdot 10^{-5}$	A= 1,22	$\lambda=368$	$\epsilon = 39102$	$3.12 \cdot 10^{-5}$	A=0,85	$\lambda=360$	$\epsilon= 27243$
DEE	$2.73 \cdot 10^{-5}$	A= 1,61	$\lambda=360$	$\epsilon= 58974$	$2.73 \cdot 10^{-5}$	A =1,6	$\lambda=360$	$\epsilon=58608$
Toluène	$2.96 \cdot 10^{-5}$	A= 0,35	$\lambda=365$	$\epsilon= 11824$	$2.96 \cdot 10^{-5}$	A=0,48	$\lambda=365$	$\epsilon= 16216$

Interprétation : En UV-Vis nous avons observé l'apparition de deux bandes d'absorption pour ce composé respectivement localisée à $\lambda_1 =230$ nm et $\lambda_2 =360$ nm, λ_1 est moins intense caractérisant la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des groupements éthyléniques dont la double liaison C=C, et λ_2 qui représente λ_{\max} qui est attribuable à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupe carbonyle (cétone) C=O dans le cycle pyronique.

L'effet hypochromique dans le cas de l'irradiation par la lumière blanche est moins important Comparé à l'irradiation par lampe UV, donc la lampe UV qui émet une radiation vers les 365 nm semble plus adéquate à l'absorption.

Pour cela, on définit le taux d'efficacité de conversion par l'équation suivante :

$$E(\%) = \frac{A(t_0) - A(t_\infty)}{A(t_0)} \times 100\%$$

Partie B : Partie pratique

Où :

A (t_0) : absorbance à la longueur d'onde avant irradiation.

A (t_∞) : absorbance à la longueur d'onde après irradiation.

Nous avons calculé le taux de conversion des deux formes Cis et Trans de cinnamoyl C₁ dans différents solvants à différentes polarités (voir tableau ci-après).

Tableau B.6 : Le taux de conversion de la forme Trans vers la forme Cis par rapport à différents solvants de différentes polarités.

E% (facteur de conversion E/Z)	ACN	Ace	MeOH	Chl	DEE	Tol
Lampe UV (365 nm)	-1,30%	7,01%	12,67%	14,28%	1,86%	-4,11%
Lumière blanche	0%	-2,05%	-4,85%	-0,84%	-1,24%	-14,28%

Nous remarquons que dans le cas de l'irradiation située dans le domaine de l'UV le milieu polaire protique (MeOH) et aprotique (Chl) favorise mieux l'isomérisation de la forme E (Trans) vers le Z (Cis), alors que dans le cas de l'irradiation par une Lumière Blanche visible c'est le cas contraire qui est observé, en effet on observe une conversion de la forme Cis vers la forme Trans expliqué par le taux négative le milieu apolaire défavorise la conversion de E vers le Z.

II.2.2 Etude de l'effet de la température sur la photoisomérisation de C₁ :

L'étude a été réalisé dans l'acétonitrile comme solvant à différentes températures, la solution C₁ a été irradiée par une lampe blanche à différentes températures à Température ambiante 22°C, à chaud 40° et à froid 4°), à une concentration de $2,41 \cdot 10^{-5}M$, un prélèvement a été fait à (0 min et 10 min) pour chacune.

Partie B : Partie pratique

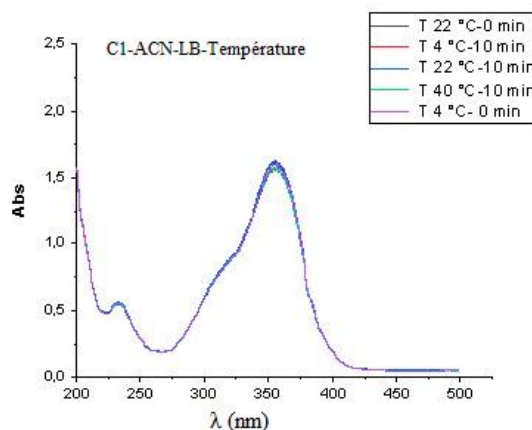


Figure B.10 : Spectre d'absorption UV-Vis de C_1 dans ACN Irradié par une lampe de LB à différentes T

Tableau B.7 : Valeurs de la concentration, longueur d'onde et coefficient d'absorption molaire de C_1 irradié par LB à différentes T.

C (mol/L)	A	λ (nm)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
$2,41 \cdot 10^{-5}$	$A_1 = 0,51$ $A_2 = 1,6$	$\lambda_1 = 230$ $\lambda_2 = 360$	$\epsilon_1 = 21162$ $\epsilon_2 = 66390$

Interprétation : On remarque que la photoisomérisation n'a pas eu lieu lors de chauffage à 40 °C. Alors que le refroidissement permet une photoisomérisation du composé C_1 de la forme Z vers la forme E avec un taux de conversion qui ne dépasse pas 2,12%.

II.2.3 Etude de l'effet de la position et la nature de substituant sur le noyau aromatique sur la photoisomérisation des composés C (2-5) :

Les produits C (2-5) ont été irradiés par deux lampes (UV et Lampe Blanche), en solution de chloroforme avec des concentrations de l'ordre de 10^{-5} M, des prélèvements ont été faits chaque 0 min et 5 min.

Partie B : Partie pratique

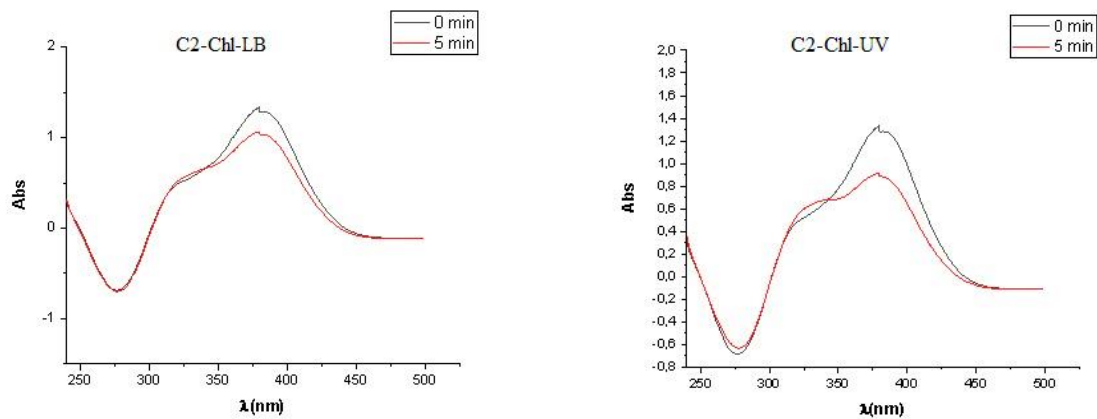


Figure B.11 : Spectre d'absorption UV-Vis de C₂ dans Chl Irradiée par deux lampes LB et UV

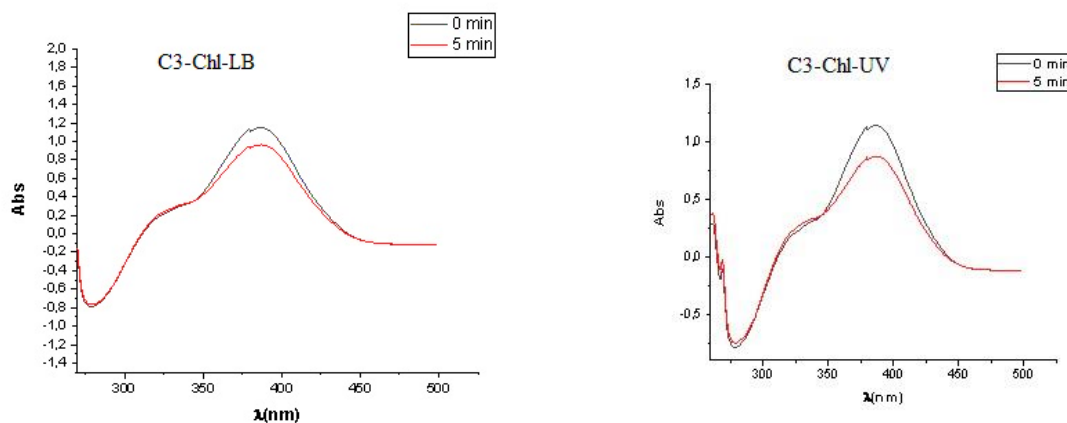


Figure B.12 : Spectre d'absorption UV-Vis de C₃ dans Chl Irradiée par deux lampes LB et UV

Partie B : Partie pratique

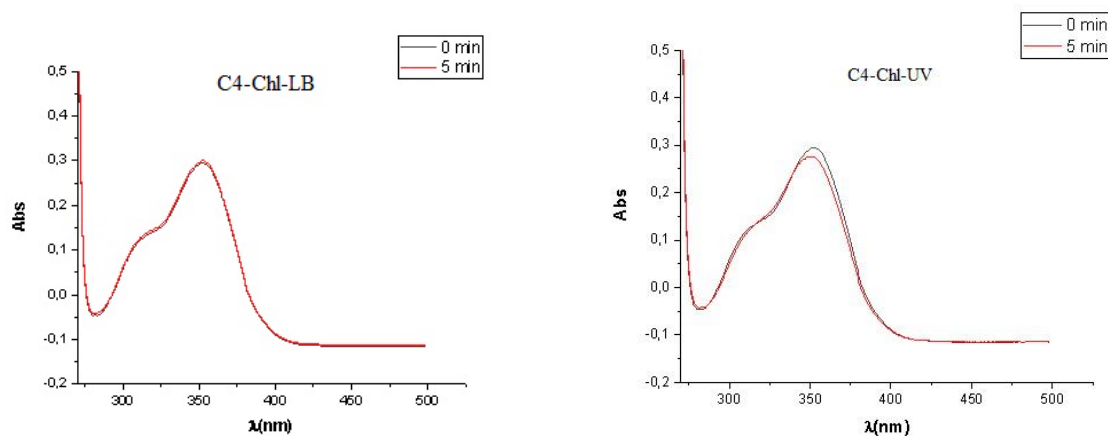


Figure B.13 : Spectre d'absorption UV-Vis de C₄ dans Chl Irradiée par deux lampes LB et UV

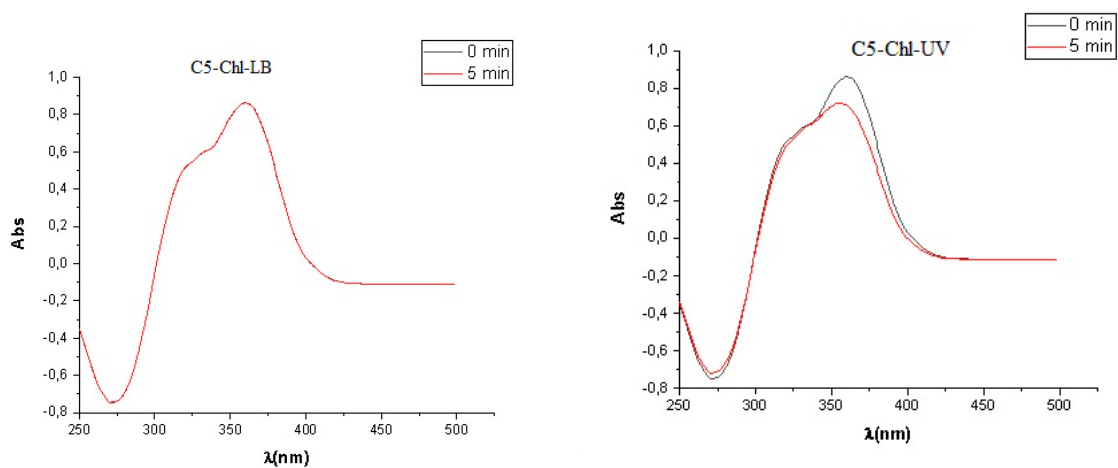


Figure B.14 : Spectre d'absorption UV-Vis de C₅ dans Chl Irradiée par deux lampes LB et UV

Partie B : Partie pratique

Tableau B.8 : Valeurs de la concentration, longueur d'onde et coefficient d'absorption molaire de **C** (2-5) irradié par (UV et LB) dans le chloroforme.

Composé	Chloroforme							
	LB				UV			
	C (mol/L)	A	λ (nm)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	C (mol/L)	A	λ (nm)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
C₂	5,03 10 ⁻⁵	A ₁ =0,5 A ₂ =1,25	λ_1 =324 λ_2 = 380	ϵ_1 = 9940 ϵ_2 =24254	5,03 10 ⁻⁵	A ₁ =0,5 A ₂ =1,3	λ_1 =325 λ_2 =375	ϵ_1 = 9940 ϵ_2 = 25845
C₃	3,77 10 ⁻⁵	A ₁ =0,2 A ₂ =1,1	λ_1 =324 λ_2 = 370	ϵ_1 = 5305 ϵ_2 = 29178	3,77 10 ⁻⁵	A ₁ =0,25 A ₂ =1,2	λ_1 =324 λ_2 =360	ϵ_1 = 6631 ϵ_2 = 31830
C₄	1,06 10 ⁻⁵	A ₁ =0,11 A ₂ =0,3	λ_1 =310 λ_2 = 350	ϵ_1 =10377 ϵ_2 =28301	1,06 10 ⁻⁵	A ₁ =0,11 A ₂ =0,3	λ_1 =310 λ_2 =360	ϵ_1 =10377 ϵ_2 = 28302
C₅	1,19 10 ⁻⁵	A ₁ =0,3 A ₂ =0,88	λ_1 =324 λ_2 = 360	ϵ_1 = 25210 ϵ_2 = 73950	1,19 10 ⁻⁵	A ₁ =0,5 A ₂ =0,89	λ_1 =320 λ_2 =360	ϵ_1 = 42017 ϵ_2 = 74790

Tableau B.9 : Le tableau suivant regroupe le taux de conversion calculé à partir des spectres UV :

C₁ : X=H		C₂, X= 2-OCH₃		C₃, X= 4-OCH₃		C₄, X=3-NO₂		C₅, X= 4-NO₂	
UV	LB	UV	LB	UV	LB	UV	LB	UV	LB
14,28%	-0,84%	32%	20,88%	23,16%	15,75%	7,09%	-2,03%	16,29%	0%

De ce tableau on peut tirer les conclusions suivantes :

- En terme de nature de substituant :

Le substituant avec un effet mésomère donneur favorise mieux la photoisomérisation de la forme E vers la forme la moins stable Z, alors que le substituant avec un effet attracteur tel que le groupement Nitro défavorise cette conversion.

- En terme de position du substituant :

Nous remarquons que plus le substituant est proche de la double liaison C=C cas de **C₂** plus la photoisomérisation est importante. En effet on observe un passage de 14% vers 32% presque le double en terme de taux de conversion. Alors qu'un substituant en position plus loin qui est

Partie B : Partie pratique

la position para l'effet diminue ou s'annule cas de C5 avec un taux de conversion de 16% comparable au dérivé cinnamoyls sans substituant (C₁) avec un taux de 14% ce qui confirme encore une fois que la position du substituant joue un rôle important dans le processus de la photoisomérisation de ce type de dérivés.

II.2.4 Etude de la photoisomérisation des cinnamoyls par fluorescence :

En solution, la position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption et d'émission des fluorophores diffèrent selon le solvant. Ces changements traduisent une modification de l'interaction qui existe entre le solvant et le fluorophore, notamment lors du passage de ce dernier de l'état fondamental à l'état excité.

En effet lorsque le moment dipolaire du fluorophore diminue lors de son passage à l'état excité. L'état fondamental sera alors plus stabilisé par des solvants polaires. Ceci aura pour effet de nécessiter plus d'énergie pour provoquer la transition électronique d'où un déplacement du maximum d'absorption correspondant vers les courtes longueurs d'ondes (effet hypsochrome). En revanche lorsque le moment dipolaire du fluorophore augmente au cours de la transition vers l'état excité. Il en résulte une stabilité accrue de la forme excitée par des solvants polaires, ce qui favorise la transition d'où un déplacement du maximum d'absorption correspondant vers les grandes longueurs d'ondes (effet bathochrome).

Les spectres de fluorescence ont été réalisés sur un **fluorimètre JASCO FP-8200**.

Les spectres d'émissions de composés C₍₁₋₅₎ synthétisés sont réalisés juste après l'analyse UV-Visible.

a. Etude de composé C₁ en fluorescence :

La solution C₁ a été irradiée par deux lampes (LB et UV) dans le chloroforme pendant 5 min, prélèvement chaque 1 min, et dans des différents solvants, un prélèvement a été fait à 0 min et 5 min.

Partie B : Partie pratique

➤ C₁ dans le chloroforme (LB et UV) :

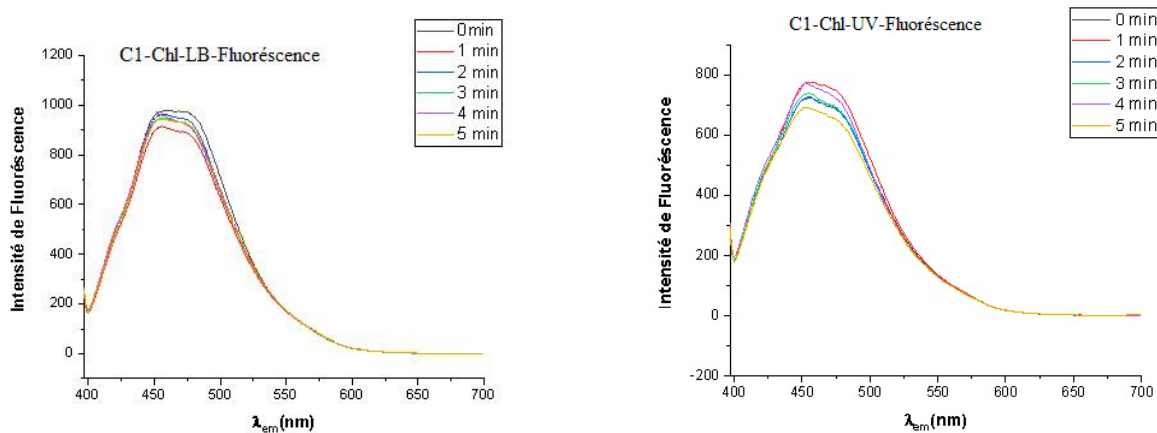


Figure B.15 : Spectre de fluorescence de C₁ dans Chl Irradié par deux lampes (LB et UV)

Tableau B.10 : Les données de $\lambda_{\text{excitation}}$ et $\lambda_{\text{émission}}$ et leurs intensités de composé C₁ dans le Chl Irradié par deux lampes (LB et UV).

Composé	Chloroforme				
	$\lambda_{\text{excitation}}$ (nm)	LB		UV	
		$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)	Intensité de la fluorescence	$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)	Intensité de la fluorescence
C ₁	380	$\lambda_{\text{émission}}=465$	I= 998	$\lambda_{\text{émission}}=455$	I= 780

Partie B : Partie pratique

➤ C_1 dans différent solvant (LB et UV) :

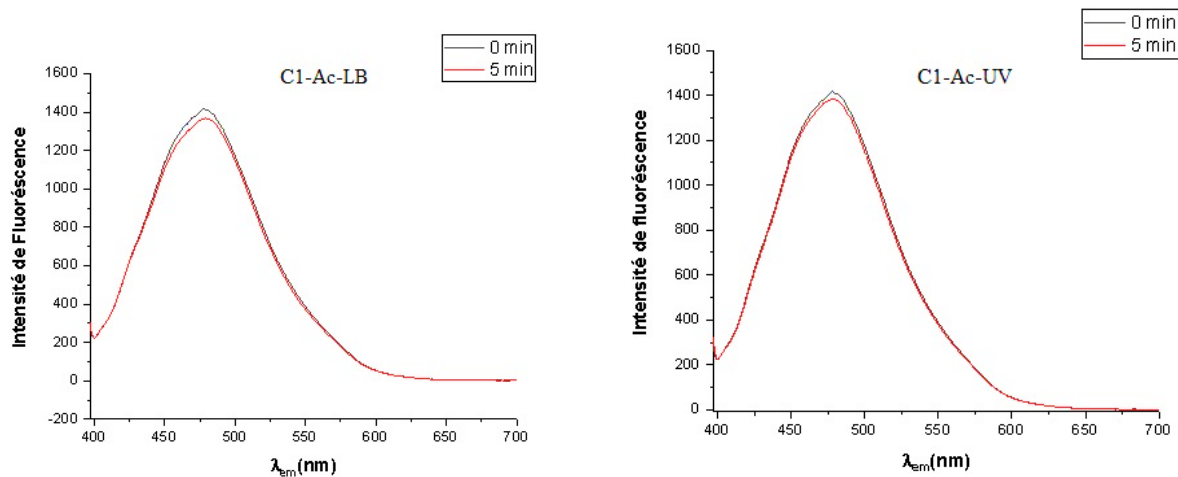


Figure B.16 : Spectres de fluorescence de C_1 dans Ace Irradiée par deux lampes (LB et UV)

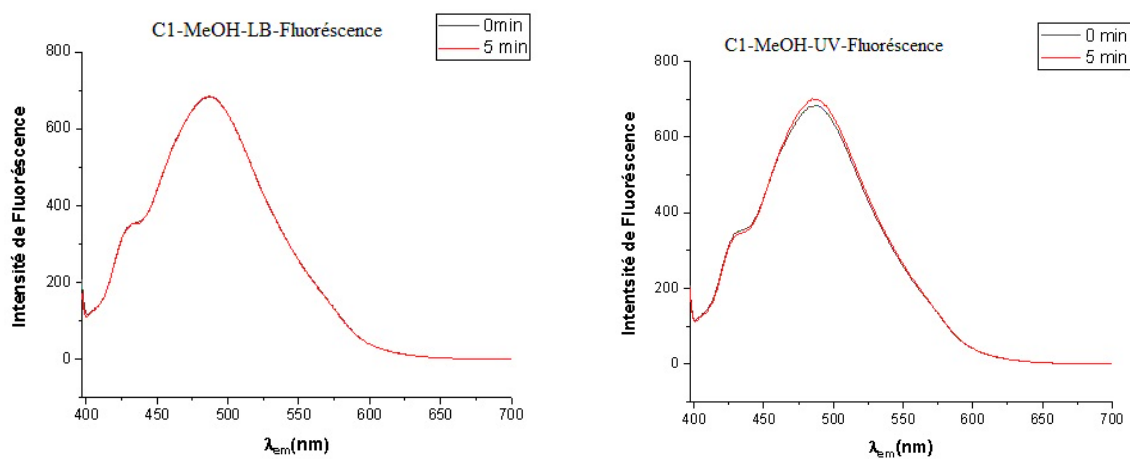


Figure B.17 : Spectres de fluorescence de C_1 dans MeOH Irradiée par deux lampes (LB et UV)

Partie B : Partie pratique

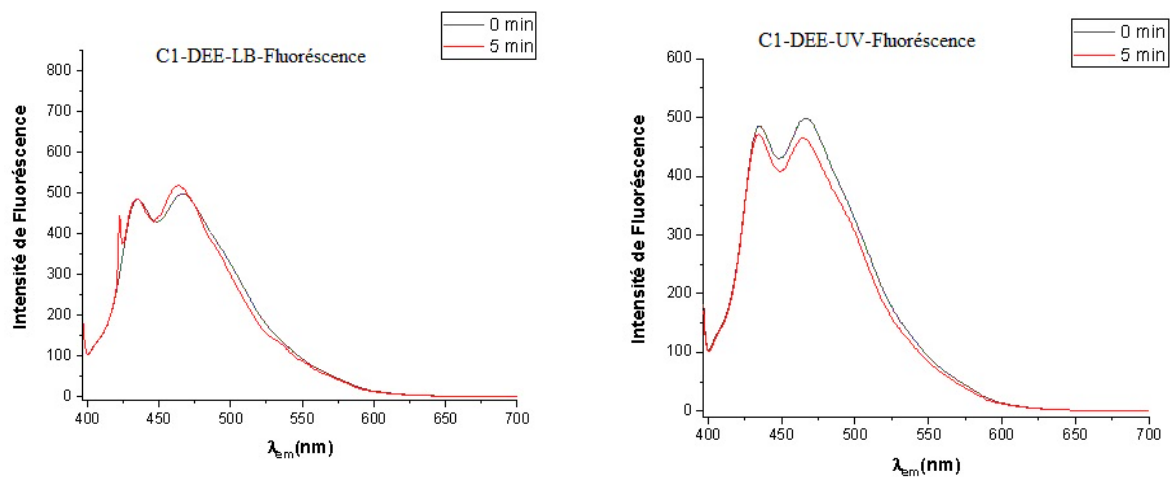


Figure B.18 : Spectres de fluorescence de C_1 dans DEE Irradiée par deux lampes (LB et UV)

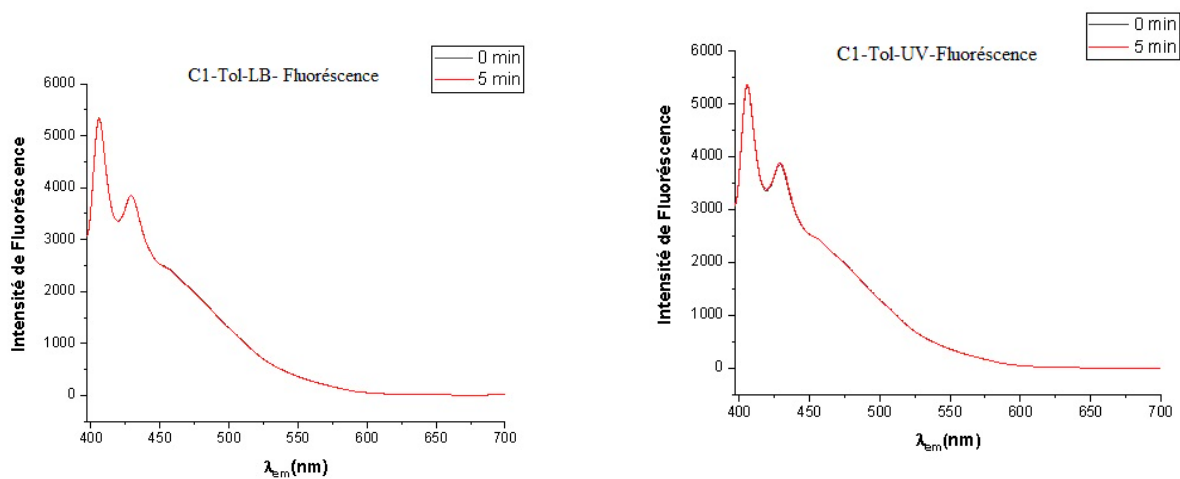


Figure B.19: Spectres de fluorescence de C_1 dans Tol Irradiée par deux lampes (LB et UV)

Partie B : Partie pratique

Tableau B.11 : Les données de $\lambda_{\text{émission}}$ et leurs intensités de composé **C₁** dans différents solvants Irradié par (LB et UV).

Composé	C ₁			
	LB		UV	
Solvant	$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)	Intensité de la fluorescence	$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)	Intensité de la fluorescence
Ace	$\lambda_{\text{émission}} = 475$	I=1410	$\lambda_{\text{émission}} = 475$	I=1410
MeOH	$\lambda_{\text{émission}1}=430$	I ₁ =350	$\lambda_{\text{émission}1}=430$	I ₁ =348
	$\lambda_{\text{émission}2}=485$	I ₂ =690	$\lambda_{\text{émission}2}=480$	I ₂ =680
DEE	$\lambda_{\text{émission}1}=440$	I ₁ =485	$\lambda_{\text{émission}1}=425$	I ₁ =475
	$\lambda_{\text{émission}2}=470$	I ₂ =520	$\lambda_{\text{émission}2}=470$	I ₂ =500
Tol	$\lambda_{\text{émission}1}=410$	I ₁ =5480	$\lambda_{\text{émission}1}=410$	I ₁ =5480
	$\lambda_{\text{émission}2}=430$	I ₂ =3900	$\lambda_{\text{émission}2}=426$	I ₂ =3800

Interprétation :

Lors de l'étude de la fluorescence de composé **C₁**, on remarque que les valeurs de l'intensité par irradiation UV et LB sont presque identiques dans le même solvant, alors la différence de l'intensité de la fluorescence se varie en fonction de polarité du solvant.

L'intensité de la fluorescence augmente avec la diminution de polarité du solvant, cette diminution est peut être expliqué par la formation des liaisons hydrogènes intermoléculaires, tel que le (MeOH) solvant polaire protique.

b. Etude de composé C (2-5) en fluorescence :

Les solutions **C (2-5)** ont été irradiées par deux lampes (LB et UV) dans le chloroforme, un prélèvement a été fait à 0 min et 5 min, pour chaque composé. Les résultats ont été réalisés sur un fluorimètre JASCO FP-8200.

Partie B : Partie pratique

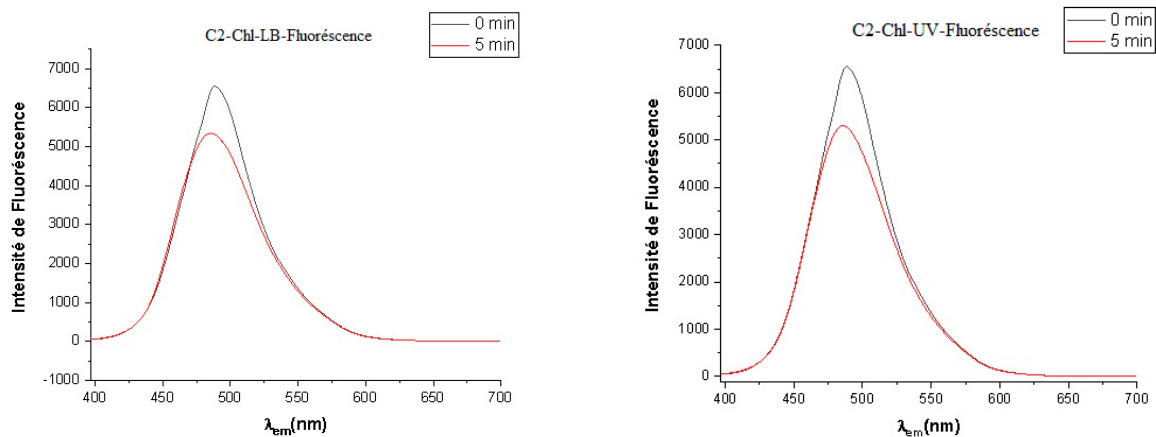


Figure B.20 : Spectre de fluorescence de C_2 dans Chl Irradiée par deux lampes (LB et UV)

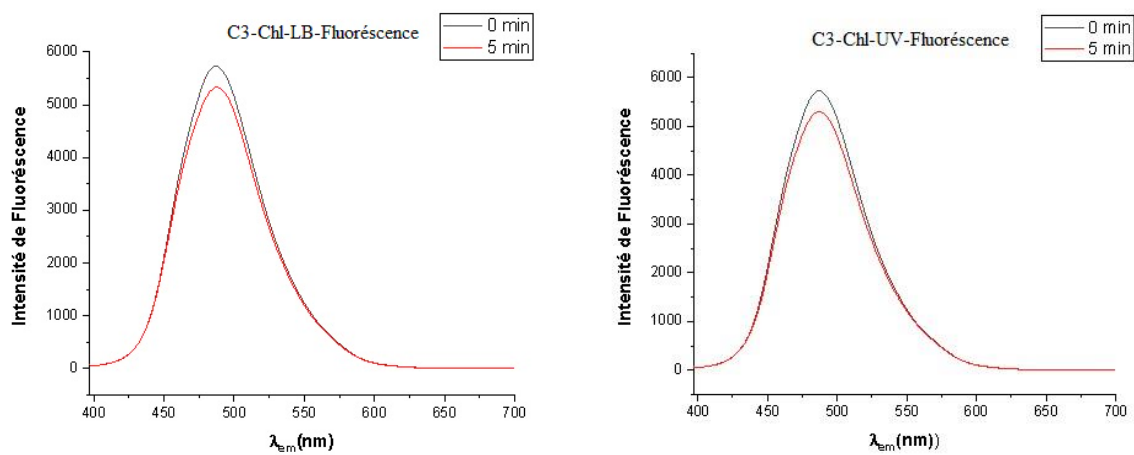


Figure B.21 : Spectre de fluorescence de C_3 dans Chl Irradiée par deux lampes (LB et UV)

Partie B : Partie pratique

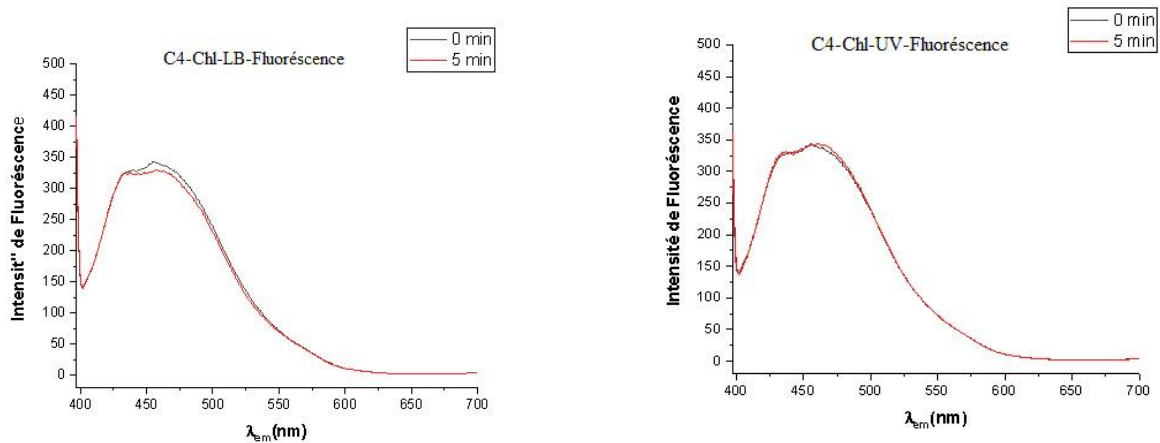


Figure B.22 : Spectre de fluorescence de C₄ dans Chl Irradiée par deux lampes (LB et UV)

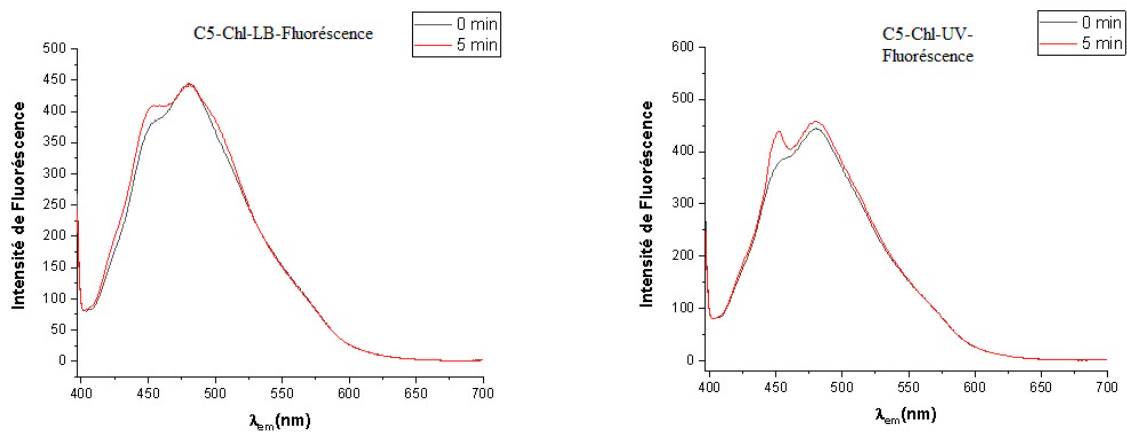


Figure B.23 : Spectre de fluorescence de C₅ dans Chl Irradiée par deux lampes (LB et UV)

Partie B : Partie pratique

Tableau B.12 : Les données de $\lambda_{\text{excitation}}$ et $\lambda_{\text{émission}}$ et leurs intensités des composés C (2-5) dans le **ChI** Irradié par deux lampes (LB et UV).

Composé	Chloroforme				
	$\lambda_{\text{excitation}}$ (nm)	LB		UV	
		$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)	Intensité de la fluorescence	$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)	Intensité de la fluorescence
C ₂	280	$\lambda_{\text{émission}}=485$	I= 6500	$\lambda_{\text{émission}}=490$	I= 6500
C ₃	280	$\lambda_{\text{émission}}=485$	I= 5600	$\lambda_{\text{émission}}=485$	I= 5700
C ₄	280	$\lambda_{\text{émission}1}=435$ $\lambda_{\text{émission}2}=460$	I ₁ = 325 I ₂ = 349	$\lambda_{\text{émission}1}=435$ $\lambda_{\text{émission}2}=465$	I ₁ =325 I ₂ =349
C ₅	280	$\lambda_{\text{émission}1}=450$ $\lambda_{\text{émission}2}=480$	I ₁ = 380 I ₂ = 448	$\lambda_{\text{émission}1}=451$ $\lambda_{\text{émission}2}=480$	I ₁ =380 I ₂ =450

Interprétation :

Le tableau montre que l'intensité de la fluorescence des composés C (2-5) dépend de la nature de leurs substituants et leurs positions, alors l'intensité dans les groupements donneurs (C₂ et C₃) est plus grande par rapport au groupement attracteur (C₄ et C₅).

Les cinnamoyle sont substitués en position ortho et para (C₂, C₃) respectivement, par un groupement donneur, typiquement, un groupement méthoxy (O-CH₃) qui favorise la conversion de l'état le plus stable Trans (E) vers l'état le moins stable Cis (Z).

Contrairement au groupement attracteur Nitro (NO₂) qui favorise la photoisomérisation du Cis vers le Trans.

II.2.5 Etude de l'effet des radiations ultra-sons sur les cinnamoyle C₁ :

L'étude a été réalisée dans l'ACN sous irradiation ultra-sons : La solution C₁ a été portée dans un bain ultra-sons (voir photos ci-après) de fréquence 80 KHz, power 100%, pendant 15mn, un prélèvement a été fait chaque 5min.

Partie B : Partie pratique



Figure B.24 : Solution C_1 portée dans un bain ultra-sons

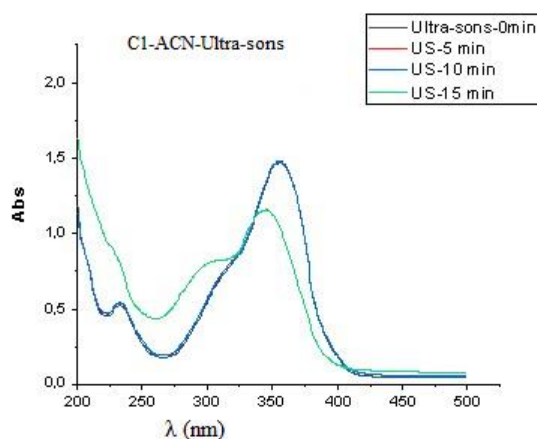


Figure B.25 : Spectre d'absorption UV-Vis de C_1 dans ACN Irradiée par ultra-sons

Tableau B.13 : Valeurs de la concentration, longueur d'onde et coefficient d'absorption molaire de C_1 irradié par ultra-sons.

C (mol/L)	A	λ (nm)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
$5,46 \cdot 10^{-5}$	$A_1=0,56$ $A_2=1,5$	$\lambda_1 = 230$ $\lambda_2 = 359$	$\epsilon_1 = 10256$ $\epsilon_2 = 27472$

Partie B : Partie pratique

Interprétation : D'après le spectre d'absorption UV-Vis de C_1 obtenu après irradiation par ultra-sons, nous remarquons que pour une durée d'exposition de 10 min notre molécule reste stable, il n'y a pas de modification au niveau du spectre, mais après 15 min d'irradiation nous observons un déplacement de la bande d'absorption caractéristique à 360 nm vers des longueurs d'onde inférieure et une diminution de l'absorbance. Ceci peut être expliqué par la dégradation de la molécule C_1 , d'autre analyse supplémentaire telle que la chromatographie liquide peut nous aider à suivre cette réaction.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Au terme de ce mémoire, nous avons complété notre formation dans le vaste domaine de la synthèse organique.

Le travail que nous avons réalisé est basé sur l'utilisation de l'acide déhydroacétique comme précurseurs pour la synthèse de divers composés hétérocycliques, ce sont les dérivés cinnamoyls.

Nous avons aussi contribué à l'étude de la photoisomérisation de ces composés en étudiant l'influence de quelques paramètres sur le taux de conversion de leur forme stable Trans (E) vers leur forme moins stable Cis (Z) et vice versa tels que l'effet de la nature du milieu en terme de polarité, la nature de substituant et la position de substituant.

Les résultats enregistrés sont dignes d'intérêt, car nous avons fait une étude détaillée en utilisant la combinaison de plusieurs méthodes d'analyses : UV, fluorescence..

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]: F. Feist; Ber .25,315, (1892).
- [2]: B.A. Bumin, J.A. Ellman, J. Am. Chem. Soc. 114, 10997 ,(1992).
- [3]: M.J. Plunkett, J.A. Ellman, J. Am. Chem. Soc. 117, 3306, (1995).
- [4]: A. Ichihara, M. Miki, H. Tazaki, S. Sakamura, Tetrahedron Lett. 28 (1987) 1175.
- [5]: R.L. Shone, J.R. Deason, M. Miyano, J. Org. Chem. 51 (1986) 268.
- [6]: M.S.R. Nair, S.T. Carey, Mycologia 71, 1089, (1979).
- [7]: Zema, L., Sangalli, M. E., Maroni, A., Foppoli, A., Bettero, A., Gazzaniga, A, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2010,75, 291-296.
- [8]: Aggarwal, R., Rani, C., Kumar, R., Garg, G., Sharma, J. Arkivoc. 2014, ii, 120-134.
- [9]: Satish, G., Sharma, A., Gadidasu, K. K., Vedula, R. R., Penta, S, Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2016,52, 409-414.
- [10]: Sundar, P. S., Gunasheela, D., European Journal of Pharmaceutical and Medical Research. 2016, 3, 381-384.
- [11]: Swamy, P. G., Sri, B. R., Giles, D., Shashidhar, B., Das, A. K., Agasimundin, Y. Medicinal Chemistry Research. 2013, 22, 4909-4919.
- [12]: Pal, R., Kumar, V., Gupta, A. K., Beniwal, V., Gupta, G. K. Medicinal Chemistry Research. 2014, 23, 4060-4069.
- [13]: (a) Khalifa, M.E., Al-Amoudi ,M.S., Gobouri, A.A., Merazga ,A., Fadda A.A., Optical Materials. Acta Chim Slov. 2016,63(1):121-128. doi:10.17344/acsi.2015.2018.
(b) Hrobárik, P., Sigmundová ,I., Zahradník, P., et al. J. Phys. Chem. C. 2010,114(50):22289-22302. doi:10.1021/jp108623d.
(c) Spassova, M., Enchev, V., Chem Phys. 2004;298:29-36. doi:10.1016/j.chemphys.2003.11.001.
(d). Lin, Y., Fan, H., Li, Y., Zhan, X., Adv Mater. 2012,24(23):3087-3106. doi:10.1002/adma.201200721.
- [14]: Tambov, K. V., Voevodina, I. V., Manaev, A. V., Ivanenkov, Y. A., Neamati, N., Traven, V. F, Russian Chemical Bulletin. 2012,61, 78-90.
- [15]: Defant, A., Mancini, I., Tomazzolli, R., Balzarini, J. Archiv der Pharmazie. 2015,348, 23-33.
- [16]: Schibbye, G., Zur Geschichte der Dehydracetsäure. 1882.
- [17]: Ostwald, W., Über die Affinitätsgrößen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Constitution derselben. 1889.
- [18]: Forsen, S., Nilsson, M. , Arkiv för kemi. 1961, 17, 523-528.

Références bibliographiques

- [19]: Berson, J. A., Journal of the American Chemical Society.1952,74, 5172-5175.
- [20]: Billes, F., Elečková, L., Mikosch, H., Andruch, V. , Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015,146, 97-112.
- [21]: Reed, R. I., Takhistov, V. V., Tetrahedron, 1967, 23, 2807-2815.
- [22]: Stephen, J. F., Marcus, E., The Journal of Organic Chemistry. 1969,34, 2527- 2534.
- [23]: Elassar, A. Z. A., El-Khair, A. A. , Tetrahedron. 2003,59, 8463-8480.
- [24]: Aggarwal, R., Rani, C., Kumar, R., Garg, G., Sharma, J.Arkvoc. 2014, ii, 120- 134.
- [25]: Kumar Gupta, G., Mittal, A., Kumar, V., Letters in Organic Chemistry. 2014,11, 273-286.
- [26]: Pechmann, V., Ber.1891, 24, 3600, Ann. 1893, 273, 194.
- [27]: Steele, A. B., Boese, A. B., Dull, M. F., J. Org. Chem. 1949, 14, 460
- [28]: Boese, A. B., Industrial & Engineering Chemistry, 1940, 32, 16-22.
- [29]: Buckles, R. E., Smith, R. J., Journal of the American Chemical Society. 1952,74, 3174-3175.
- [30]: Xi, M.-y., Sun, Z.-y., Sun, H.-p., Jia, J.-m.; Jiang, Z.-y., Tao, L., Ye, M., Yang, X., Wang, Y.-j., Xue, X., European journal of medicinal chemistry. 2013, 66, 364- Références bibliographiques 65 371
- (b) Tabuchi, H., Hamamoto, T., Miki, S., Tejima, T., Ichihara, A., The Journal of OrganicChemistry. 1994, 59, 4749-4759
- [31]: Collie, J. N. , Journal of the Chemical Society, Transactions. 1900,77, 971-977.
- [32]: Dieckmann, W., Breest, F., Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1904, 37, 3387-3392.
- [33]: - J.N. Collie, J. Chem.Soc.
- a) 1891, 609.
- b) 1891, 59, 617.
- c) 1891, 77, 973.
- [34]: G. N. Walker ; j. Am. Chem. Soc (1956), 78, 3201.
- [35]: M.A. Hassen, M. EL Kady, Indian j. chem (1982). Sec. B21b, 372.
- [36]: Ajay Kumar a, PoonamLohan b, Deepak K. Anejab, GirishKumar Gupta c, DhirenderKaushik a, ParakachEuropean journal of Medicinalchemistry 50 (2012) 81-89.
- [37]: - A.Appenkim and H.Precht, Ber, vol .9, 1099 (1876).
- [38]: - H.Standinger and H.Becker, ibid, vol .15, 1016 (1917).

Références bibliographiques

- [39]: -Thomas.M.Harris, Constance, Harris and Charles.K.Brush, J.Org.Chem, vol .135, 1329 (1970).
- [40]: B.N.Kolli, Thèse de doctorat d'état, U.S.T.H.B, Alger (1982).
- [41]: Siddiq, M.; Wahead Khan W.; Prail, P.F. J.Chem.Soc.Pak. 1985, 59. ald
- [42]: Michael, A. Chimie organique réaction, N.L.alligner, vol.2.onzième tirage, 1990, 535-536. Ald
- [43]: Ait-baziz, N. thèse de magister, U.S.T.H.B , 2002.
- [44]: Ait-baziz, N. thèse de doctorat, U.S.T.H.B, 2008.
- [45]: Ait Baziz, N ; Rachdi, y.;Hamdi, M. ; Silva, Arthur, M.S ; Belgroune, F. ;Thierry, R. ;Sellier,N. J.hétérocycle.Chem. 2004, 41,587-591.
- [46]: Nadjib Benosmane, Baya Boutemour, Safouane M. Hamdi, Maamar Hamdi, Arab J. Phys. Chem. 5 (2018) 13-20
- [47]: Rachedi, Y. thèse de doctorat d'état, U.S.T.H.B, 1995.
- [48]: Nadjib Benosmane, Baya Boutemour, Safouane M. Hamdi , Maamar Hamdi b , Artur S.M. Silva Journal of Molecular Structure 1149 (2017) 1-7
- [49]: Rachedi, Y. thèse de magister, U.S.T.H.B, 1983.
- [50]: N.J.Hale,J.Amer.Chem.Soc. 1911, 33, 1119.
- [51]: S.iguchi, Chem.Pharm.Bull, Tokyo 1964, 12, 318.
- [52]: Cook, D.; E.Benary, ber, 1910, 43, 1070.
- [53]: S.Iguchi, Chem. Pharm. Bull. Tokyo.
- [54]: Benosmane N, Boutemour B, Hamdi SM, Hamdi M. A convenient synthesis of pyrandione derivatives using p-toluenesulfonic acid as catalyst under ultrasound irradiation. J. Fundam. Appl. Sci., 2016, 8(3), 826-838.
- [55] : -A. Michelis ; M. Holken, Ann., 1904, 331, 245.
- [56] : - M. Hamdi, Doctorat ès-sciences, 1975, Université d'Alger.
- [57]: - S. Manivannan ; S.K. Tiwari ; S. Dhanuskodi, Solid State Comm., 2004, 132, 123.
- [58]: - J.D. Edwards ; J. Chem. Soc., 1964, 12, 5200.
- [59]: B. AlSaleh ; N. AlAwadi , H. AlKandari ; M.M. AbdelKhalil ; H. Elnagdi, J. Chem. Res, 2000, 1, 201
- [60]: Kappe, C. O. Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6250.
- [61]: J. Stephen ; E. Marcus , J.org.Chem.,
a) 1969, 84,2527.
b) 1891, 59, 617.

Références bibliographiques

- [62]: G. Minnuni ; Gaz.Chim Ital., 1899, 2911, 456.
- [63]: Akhrem, A. A.; Moiseenkov, A. M.; Lakhvich, F. A.; Smul's, S. P. Bull. Acad. USSR, 1971, 1014.
- [64]: Bendaas, A.; Hamdi M.; Sellier, N. J. Heter. Chem. 1999, 36, 1291.
- [65]: a) - R. Stollé, Ber., 1905, 38, 3023.
b) - E. Benary, Ber., 1910, 43, 1070.
- [66]: A. Cantos ; P. de March ; M. Moreno-Manas ; A. Pla ; S. Ferrando ; A. Virgili, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1987, 60, 4425.
- [67]: S. Gelin ; B. Chantegrel, J.Org.Chem., 1983, 48, 4078.
- [68]: a) - D. R. Gupta ; R.S. Gupta, J. Indian. Chem. Soc., 1965, 42(12), 873.
b) - A. A. Akhrem ; A. M. Moiseenkov ; F.A. Lakhvich ; S.P. Smul'skii ; V.A. Petukhov, Izv Akad. Nauk. SSSR., Ser. Khim., 1972, 4, 917.
c) - F. Filira ; M. Acampora, Gazz. Chim. Ital., 1977, 107(9-10), 479.
- [69]: B. Djerrari, E. M. Essassi ; J. Fifani, B. Garrigues, C. R. Chimie., 2002, 5 177.
- [70]: Tykhanov, D., Sanin, E., Serikova, I., Yaremenko, F., & Roshal, A. (2011). Spectrochimica Acta Part A, 221.
- [71]: Tykhanov, D., Sanin, E., Grygorovych, O., Serikova, I., Yaremenko, F., & Roshal, A. (2011). Functional Materials 18, 339.
- [72]: Muthukumar, M., & Viswanathamurthi, P. (2010). Spectral, catalytic, and antifungal studies of ruthenium (II) chalcone complexes. Journal of coordination chemistry, 1263.
- [73]: **Tykhanov, D.A., I. Serikova, I., Yaremenko, F.G., & Roshal, A.D.** (2010). Central European Journal of Chemistry, 347-355.
- [74]: Xi, M.-y., Sun, Z-y., Sun, H.-p., Jia, J.-m., Jiang, Z.-y., Tao, L., et al. (2013). European Journal of Medicinal Chemistry, 364-365.
- [75]: L. Haintiger, Ber., 1882, 18, 152.
- [76]: Anne-Sophie Bernard, Sylvain Clède, Matthieu émond, Hélène Monin-Soyer. Techniques Expérimentales en CHIMIE, réussir les TP aux concours. Paris. 2012.
- [77]: Heistercamps, M., Maes, R., Mehaudens, L., Robert, S. Les micro-ondes. Printemps des sciences 2002 L'énergie sous toutes ses formes Université libre de Bruxelles, 2002, p. 5-8-22.
- [78]: André Loupy. Synthèse organique sous micro-ondes en absence de solvant. l'actualité chimique - février 2004

Références bibliographiques

- [79]: H-K, Solanki. V-D, Prajapati. G-K, Jani. Microwave Technology-A Potential Tool in Pharmaceutical Science. International Journal of Pharma Tech Research, CODEN (USA): IJPRIF, Vol.2, no. 3, pp 1754-1761.
- [80]: Kappe, C. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 6250.
- [81]: Kuznetsov, D. V., Reav, V. A., Kostikov, R. R., Kuranov, G.L., Ara
- [82]: K.S. Suslick. (1989). «The chemical effects of ultrasound», *Scientific American*, February 1989, p. 80-86.
- [83]: Base de Schiff umbb 2019
- [84]: Hermann. (1972). *Eléments de PHOTOCHEMIE AVANCEE*. Paris. 13
- [85]: Andre Orban, European Chlorinated Solvent Association (Bruxelles), communication personnelle, mars 2001.
- [86]: Les grandes familles de solvants organiques. Utilisations et aspects physico-chimiques par D. Begin, M. Gerin.
- [87]: Claude Anies. Synthèse de trans-décalines polyoxygénées : Synthèse formelle de la forskoline, Palaiseau, Ecole polytechnique. 1995.
- [88]: John, D. H. D.; Field, G. T. J. *A textbook of photographic chemistry*; Chapman and Hall: London, 1963.
- [89]: Ciamician, G. *Science* 1912, 36, 385.
- [90]: Allmand, A. J. *Trans. Faraday Soc.* 1926, 21, 438.
- [91]: Remache Wassila. Dégradation photochimique de divers phénoliques chlorés sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse. 2011.
- [92]: Suppan P. *Principales of photochemistry, Monographs for teachers*, Chemical society 22, (1972).
- [93]: M. Tristan Aillet. Conception et mise en oeuvre de réacteurs photochimiques intensifs. Université de Toulouse. 2014.
- [94]: BOUAZZA Manel. Etude d'une réaction photochimique induite par la lumière visible pour l'obtention des hydrogels à base des réactifs acryliques. Université Abou Beker Belkaïd **de Tlemcen. 2017.**
- [95]: Lakowicz, *Principes de spectroscopie de fluorescence*. 1999.
- [96]: Belal TOURKYA. Mise au point de la spectroscopie de fluorescence pour la taxonomie des Pseudomonads. Université Blaise Pascal. 2009.
- [97]: G.M.J. Schmidt, *Topochemistry. Part III. The crystal chemistry of some trans-cinnamic acids*. *Journal Chemical Society, Abstract*, 1964: p. 2014-2021.

Références bibliographiques

[98]: Boulafaa Lamia ; Kherbiche Fatma Zohra. Synthèse des composés hétérocycliques d'intérêt thérapeutique. USTHB. 2014.

[99]: Boumediène Bounaceur. Etude par spectrométrie raman et calculs quanto-chimiques de la photo transformation des cinnamates cholesteryles et de leurs dérivés halogénés. Université d'Oran. 200

Annexes

Annexe I :

- Les produits synthétisés ont été analysés par spectroscopie UV, en solution de méthanol et chloroforme et éthanol et dichlorométhane avec différentes concentrations.

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Jenway-série 6800



Figure 1 : Photo d'un spectromètre UV Jenway-série 6800



Figure 2 : Photo d'une lampe de radiations UV

- Les spectres de fluorescence ont été réalisés sur un fluorimètre JASCO FP-8200.



Figure 3 : Photo d'un un fluorimètre JASCO FP-8200.

Annexe II :

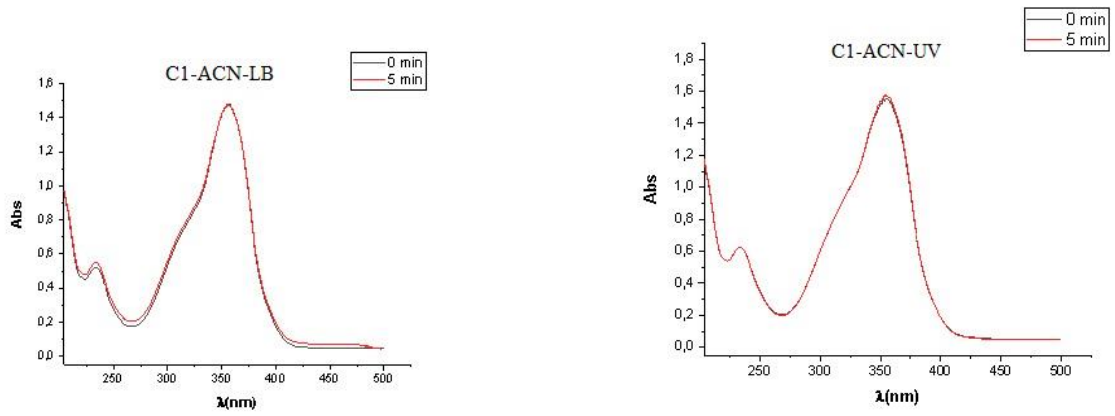


Figure 4 : Spectre d'absorption UV-Vis de C₁ dans l'ACN irradié par LB et UV.

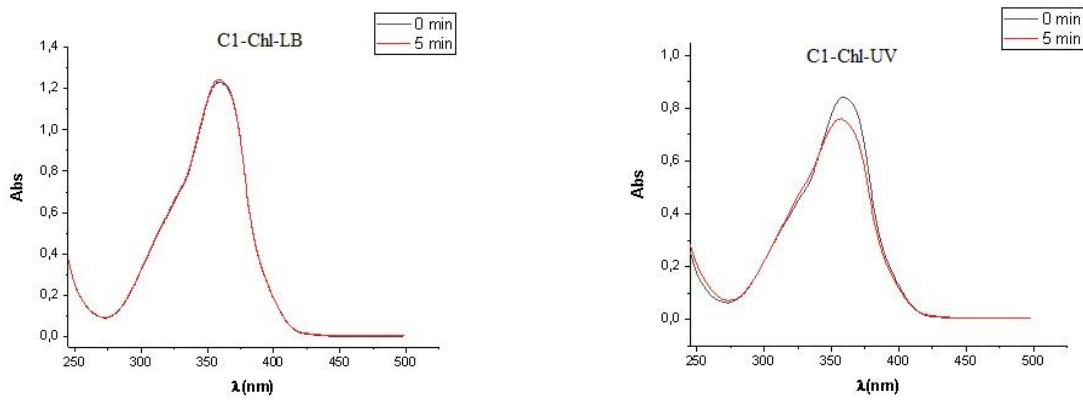


Figure 5 : Spectre d'absorption UV-Vis de C₁ dans le Chl irradié par LB et UV.

Résumé

Cette recherche a pour but d'étudier la photoisomérisation des dérivées cinnamoyls (C1-5) sous l'effet de deux types de radiation lumière blanche et ultraviolet à 365 nm. En effet la photoisomérisation a été observé par spectrophotométrie UV et fluorescence. Dans cette étude nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur le taux de conversion de la forme stable Trans (E) vers la forme moins stable Cis (Z) tels que l'effet de la nature du milieu en terme de polarité, la nature de substituant et la position de substituant. L'étude montre que le milieu polaire que se soit aprotique ou protique favorise la conversion de cinnamoyls de l'isomère E vers Z, alors qu'un substituant avec un effet donneur en position ortho proche du groupement chromophore favorise mieux cette conversion à l'inverse un substituant à effet attracteur défavorise la conversion.

Mots clés : Cinnamoyls, photoisomérisation, fluorescence, UV-Visible.

Abstract

The aim of this research is to study the photoisomerization of cinnamoyl derivatives (C1-5) under the effect of two types of radiation: white light and ultraviolet at 365 nm. Indeed the photoisomerization was observed by UV spectrophotometry and fluorescence. In this study, we studied the influence of some parameters on the conversion rate from the stable Trans (E) form to the less stable Cis (Z) form such as the effect of the nature of the medium in terms of polarity, the nature of the substituent and the position of the substituent. The study shows that the polar medium, whether aprotic or protic, favours the conversion of cinnamoyls from the E to Z isomer, that a substituent with a donor effect in the ortho position close to the chromophore group favours this conversion more and that, conversely a substituent with an attractor effect disadvantages it.

Keywords : Cinnamoyls, photoisomerization, fluorescence, UV-Visible

ملخص

يهدف هذا البحث إلى دراسة أزمنة ضوئية لمشتقات سينامويل $C_{(1-5)}$ تحت تأثير نوعين من الضوء الأبيض والأشعة فوق البنفسجية عند 365 نانومتر. في الواقع، لوحظ وجود أزمنة ضوئية بواسطة القياس الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والفلورة. درسنا في هذه الدراسة تأثير بعض المعلمات على معدل التحويل من الصيغة المستقرة (E) Trans إلى الصيغة الأقل استقرارًا Cis (Z) مثل تأثير طبيعة الوسط من حيث القطبية، طبيعة البديل وموقع البديل. أظهرت الدراسة أن الوسط القطبي، سواء أكان أبروتيكًا أم بروتونيًا، يشجع على تحويل سينامويل من أيزومر E إلى Z، في حين أن البديل الذي له تأثير مانح في الموضع التقويمي القريب من مجموعة chromophore يعزز بشكل أفضل هذا التحويل إلى عكس البديل مع تأثير جذب يضر التحويل.

الكلمات المفتاحية: سينا مويل، التماكب الضوئي، فلورة، مرئي الأشعة فوق البنفسجية