
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE CENTRE UNIVERSITAIRE BELHADJ BOUCHAIB D'AÏN-
TEMOUCHENT



Institut des Sciences
Département de Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Mémoire
Pour l'obtention du Diplôme de Master
Spécialité Chimie Macromoléculaire
Thème :

Optimisation des conditions de synthèse de :
(E) 1.3 – diphénylprop-2-ène-1-one (chalcone).

Présentée par :

Melle. BENAICHA Imène Fatima Zohra

Melle. TEGUIEG Amel

Soutenu le : 02 / 07/ 2018 , Devant le jury composé de :

| | | |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|
| Président : | M. BOUSALEM Smain | (Professeur) C.U.B.B.A.T. |
| Examinatrices : | Mme. KIBOU Zahira | (M.C.A) C.U.B.B.A.T. |
| | Mme. CHAKER Hanene | (M.C.B) C.U.B.B.A.T. |
| Encadrante : | Melle. AZZI Hadjer | (M.C.B) C.U.B.B.A.T. |

Année Universitaire 2017-2018

Dédicaces

Je dédie ce travail

A La mémoire de ma mère Zoulikha

À mon père Benaceur

Mon frère Abd el nour

Ma chère amie, binôme et sœur Amel

Mes tantes Nacéra, Hadjria, Fatima, Yamina, Halima,

Mama, Salîha, Nadia

Mon oncle Kadda

Mon grand père Kouider

Mon cousin et mon ami d'enfance Zakaria

Mes cousins Abd Rahmene, Abd Elhadi, Issrae, Rodaina,

Ilyes, Amina, Abd Elillah

Et surtout à mon cher camarade Beldjilali Mohamed

Et à tous ceux qui me sont chers

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*À ma mère (Naima) et mon père (Hamed), en témoignage de
l'amour, du respect et de la gratitude que je leur porte.*

*À mon adorable frère Amine qui m'a beaucoup encouragé et m'a
soutenu*

À sa femme Nore El Houda

À mon cher frère Kamel et sa femme Fatima

À mes chers neveux Abderrahmane et Narimane

À ma chère sœur, amie et binôme Imène

Et surtout à

*Mon cher camarade Mr Beldjilali Mohamed qui nous a
beaucoup aidé pour terminer ce chemin.*

Remerciements

-Ce travail à été réalisé entre le laboratoire de chimie du Centre Universitaire d'Ain Temouchent et le laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) De l'Université de Tlemcen.

-En premier lieu, nous tenons tout particulièrement à remercier **M^{elle} AZZI Hadjer**, Maitre de conférence classe (B) au Centre Universitaire de Ain Temouchent qui a dirigé ce mémoire, pour l'aide précieuse qu'elle nous a apportée dans la réalisation de ce travail et pour la disponibilité dont elle a fait preuve tout au long de son développement.

-Nos remerciements s'adressent aussi à Monsieur **BELARBI Lahcene**, Professeur et Directeur de l'institut des sciences au Centre Universitaire de Ain Temouchent, qui nous a fait bénéficier de ses expériences professionnelles durant toute notre formation Universitaire.

-Nos sincères remerciements à Monsieur **CHOUKCHOU-BRAHAM Noureddine** Professeur à l'Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, qui nous a accueilli au sein du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique.

-Nous remercions également Monsieur **BOUSALEM Smain** Professeur au sein du Centre Universitaire de Ain Temouchent qui nous a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de notre soutenance.

- Nous remercions aussi Mme **KIBOU Zahira** et Mme **CHAKER Hanane**, respectivement maitre de conférence classe A et maitre de conférence classe B au niveau du centre universitaire de Ain Témouchent, qui ont bien voulu nous faire l'honneur de juger ce travail

-Nos plus vifs remerciements à Monsieur **BELDJILALI Mohamed** pour ses aides précieuses et sa disponibilité durant tout notre travail.

-Nos remerciements s'adressent aussi à :

* Melle **MOKRI Fatima Zohra** ingénieur au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique à l'université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen pour les analyses IR

* **Fatima** , **wahiba** et **Bahria** des ingénieurs au laboratoire de chimie au centre universitaire de Ain Temouchent pour leurs aides .

SOMMAIRE

Sommaire

Sommaire

| | |
|-------------------|----|
| ABREVIATIONS..... | 01 |
|-------------------|----|

INTRODUCTION GENERALE

| | |
|---------------------|----|
| I-Introduction..... | 02 |
|---------------------|----|

| | |
|-------------------------------|----|
| II-Présentation du sujet..... | 02 |
|-------------------------------|----|

| | |
|----------------------------------|----|
| Références bibliographiques..... | 04 |
|----------------------------------|----|

Chapitre I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|------------------------|----|
| I.1. Introduction..... | 05 |
|------------------------|----|

| | |
|-----------------------------------|----|
| I.2. Synthèses des chalcones..... | 05 |
|-----------------------------------|----|

| | |
|--|----|
| I.2.1. La condensation de Claisen-Schmidt..... | 05 |
|--|----|

| | |
|---------------------------------|----|
| I.2.2. Le couplage de Heck..... | 06 |
|---------------------------------|----|

| | |
|--|----|
| I.2.3. Le couplage de Suzuki-Miyaura | 06 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| I.2.4. Le couplage de Sonogashira..... | 07 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| I.2.5. La réaction de Friedel et Crafts..... | 08 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| I.2.6. Synthèse des chalcones catalysée par des catalyseurs hétérogènes..... | 08 |
|--|----|

| | |
|---|-----------|
| I.3. Les chalcones, intermédiaires réactionnels..... | 09 |
|---|-----------|

| | |
|--|----|
| I.4. Propriétés biologiques des chalcones..... | 11 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| I.4.1. Autres activités biologiques..... | 12 |
|--|----|

| | |
|----------------------|----|
| I.5. Conclusion..... | 12 |
|----------------------|----|

| | |
|----------------------------------|----|
| Références bibliographiques..... | 13 |
|----------------------------------|----|

Chapitre II : RESULTATS ET DISCUSSIONS

| | |
|---|----|
| II.1. Introduction..... | 15 |
| II.2 Optimisation des conditions de synthèse de chalcone..... | 15 |
| II.2.1. Etude de l'effet de la base..... | 15 |
| II.2.2. Synthèse sans solvant..... | 16 |
| II.2.3. Etude de l'effet de l'ajout d'un catalyseur..... | 18 |
| II.3 Mécanisme réactionnel de la formation de chalcone..... | 19 |
| II.4 Caractérisation..... | 21 |
| II.4.1 Spectroscopie IR..... | 21 |
| II.4.2 Spectroscopie ¹ H NMR..... | 23 |
| II.5. Conclusion..... | 24 |
| Références bibliographiques..... | 25 |

Chapitre III : PARTIE EXPERIMENTALE

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction..... | 26 |
| III.2. Réactifs utilisés..... | 26 |
| III.3. Produits obtenus..... | 27 |
| III.4. Catalyseurs utilisés..... | 27 |
| III.5. Synthèse de chalcone..... | 27 |
| III.6. Préparations des catalyseurs..... | 28 |

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| III.6.1. Préparation des oxydes $Cu_xCo_{1-x}O_4$ ($X= 0 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75$ et 1)..... | 28 |
| III.6.1.1. Synthèse de matériaux mésoporeux SBA-15..... | 28 |
| III.6.1.2. Synthèse des oxydes $(Cu_x-Co_{x-1})O_4$ | 28 |
| III.7. Methodes de caractérisation de la chalcone synthétisée..... | 29 |
| III.7.1. Les spectres d'absorption infrarouge..... | 29 |
| III.7.2. Les chromatographies sur une couche mince..... | 29 |
| III.7.3. Les températures de fusion..... | 29 |
| III.7.4. Les spectres RMN ¹ H..... | 30 |
| III.8. Caractérisation des catalyseurs préparés..... | 30 |
| III.8.1. Mesure de surfaces spécifique et volumes poreux par la méthode de BET..... | 30 |
| III.8.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)..... | 31 |
| III.8.3. Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA)..... | 31 |
| Références bibliographiques..... | 33 |

| |
|----------------------------|
| CONCLUSION GENERALE |
|----------------------------|

| | |
|--------------------------|----|
| Conclusion générale..... | 35 |
|--------------------------|----|

| |
|---------------|
| ANNEXE |
|---------------|

Abréviations

Unités :

g: gramme

ml: millilitre

h: heure

min: minute

°C: degré Celsius

Chimiques :

EtOH: éthanol

Techniques :

CCM: chromatographie sur couche mince

Ta: température de fusion

IR: infrarouge

RMN: résonance magnétique nucléaire du proton

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

I. Introduction :

Les composés portant un groupe carbonyle conjugué à une double liaison carbone-carbone sont des sous-unités importantes d'espèces biologiquement actives [1] et de monomères pour les polymères fonctionnels. [2,3] Un intérêt récent pour ces composés est associé à la conception d'inhibiteurs covalents [4], qui représentent des médicaments prometteurs pour le traitement de la thrombose et de divers cancers. Dans ce contexte, les benzylidène acétophénonnes (chalcones) sont des blocs de construction attractifs pour l'introduction du motif conjugué dans des médicaments ou des monomères potentiels.

La chimie des chalcones a généré des études scientifiques intensives dans le monde entier. Le nom "Chalcones" a été donné par Kostanecki et Tambor.

Les chalcones sont des cétones α , β -non saturées contenant le groupe cétoéthylénique réactif $-\text{CO}-\text{CH} = \text{CH}-$. Ce sont des composés colorés en raison de la présence du chromophore $-\text{CO}-\text{CH} = \text{CH}-$, qui dépend de la présence d'autres auxochromes.

De nombreuses techniques ont été développées pour la synthèse de matériaux organiques.

Il est très important que toute technique avec un rendement élevé, une facilité de manipulation, utilise un minimum d'énergie. C'est dans cette optique que s'inscrit notre travail qui consiste à optimiser les conditions de synthèse d'une chalcone à fin d'obtenir meilleur [rendement](#) avec un faible [coût](#).

II. Présentation du sujet :

Dans son ensemble notre travail, comporte trois chapitres :

Chapitre I : Partie bibliographique

Présente une approche bibliographique sur les méthodes de synthèse des chalcones et leurs activités biologiques.

Chapitre II : Résultats et discussions

Donne les résultats expérimentaux de la synthèse de la chalcone.

La stratégie de synthèse suivie ainsi de la caractérisation des différents composés ainsi que les discussions des résultats sont aussi rapportées dans ce chapitre.

Introduction générale

Chapitre III : Partie expérimentale

Comporte tous les réactifs utilisés, produits préparés au cours de ce travail avec des analyses spectroscopiques.

Introduction générale

Références:

[1] IM. Serafimova, MA. Pufall , S. Krishnan , et al , *Nat Chem Biol* **2012**, 8, 471.

[2] GMJ. Schmidt, *Pure Appl Chem* **1971**,27, 647.

[3] J.van Heijst , M.Corda , O.Lukin, *Polymer*, **2015**, 70, 1.

[4] (a) JM. Ostrem, U. Peters, ML. Sos, JA. Wells, KM. Shokat, *Nature* **2013**, 503-548;

(b) HD. Lewis, J. Liddle, JE. Coote , et al , *Nat Chem Biol* **2015**, 11, 189.

CHAPITRE I

I.1. Introduction :

En raison de leur large application dans les domaines pharmaceutique et biologique, la synthèse des chalcones a suscité un énorme intérêt au cours des dernières années [1]. En effet à cause de leurs structures flexibles, et leur capacité à interagir avec différents récepteurs les chalcones possèdent un large éventail d'activités biologiques, telles que les propriétés anti-tumorales, antibactériennes, antiallergiques, antivirales et antipaludiques. [2]. Ils sont également considérés comme un importants intermédiaires de synthèse pour la préparation de flavonoïdes et les isoflavonoïdes, qui sont largement présents dans les plantes non comestibles. [1]

Les chalcones sont présentés par de nombreuses plantes. Il est néanmoins possible de les mettre au point en laboratoire.

I.2. Synthèses des chalcones :

S'il n'y a qu'une seule voie de biosynthèse pour les chalcones, il y a en revanche une plus grande diversité quant à leur mode de synthèse ; en voici quelques exemples.

I.2.1. La condensation de Claisen-Schmidt :

La condensation de Claisen-Schmidt est probablement la plus simple et la plus couramment utilisée des méthodes de synthèse des chalcones [3]. Il s'agit d'une réaction d'aldolisation-crotonisation, entre une acétophénone et un benzaldéhyde, qui peut être catalysée par une base ou un acide, dans un solvant polaire [4] (Schéma I.1). Les rendements varient selon les substitutions présentes sur les réactifs de départ (20-90%).

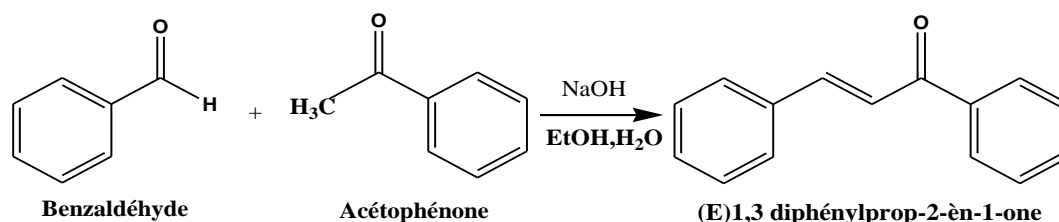


Schéma I.1. Condensation de Claisen-Schmidt catalysée par la soude dans l'éthanol.

Dans la littérature plusieurs études de la variation des conditions expérimentales classiques de la condensation de Claisen Schmidt ont été décrites : réactions par activation microondes, réactions sur

phase solide ou également « solvant-free ». Encore une fois, les rendements de ces synthèses diffèrent selon les éventuels substituants présents sur les réactifs (40-99%). Ces variantes permettent d'obtenir des chalcones via des méthodes économiques en atomes et/ou nécessitant un temps de réaction plus court [5, 6]. Ces variantes permettent d'obtenir des chalcones via des méthodes économiques en atomes et/ou nécessitant un temps de réaction plus court [5, 6]. Une série de synthèses par activation microondes où les acétophénones sont greffées sur une phase solide sont proposées. Après 20 minutes de réaction (réactions nécessitant entre 2 et 48h. dans les conditions classiques) les chalcones obtenues avec des taux de conversion variant entre 60 et 98% [6]. D'autres travaux mettent en avant l'obtention d'une chalcone avec un rendement de 97% via une synthèse sans solvant catalysée par une phase solide basique, alors que cette réaction n'aboutit pas dans l'acétonitrile [7].

I.2.2. Le couplage de Heck :

Dans le cadre du couplage de Heck, la réaction, catalysée au palladium, se déroule entre un halogénure d'aryle et un styrène en présence de monoxyde de carbone.

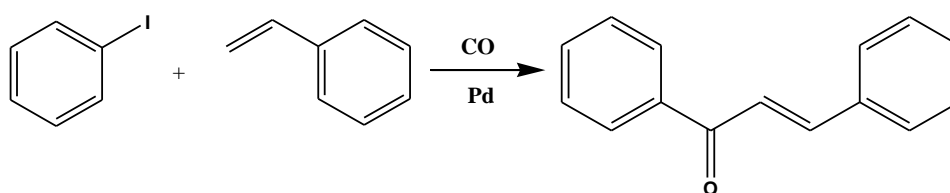
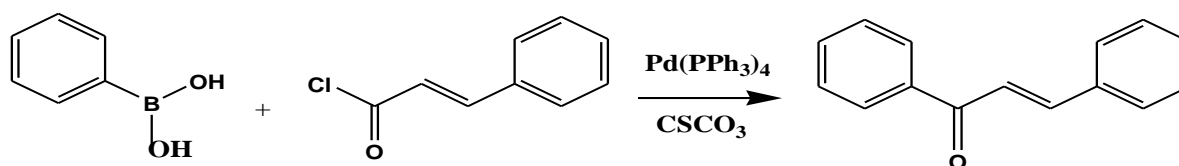


Schéma I.2. Synthèse de chalcone par le couplage de Heck.

Cette réaction est notamment employée pour la synthèse d'une trentaine de chalcones [8]. Le catalyseur employé est le [(Cinnamyl)PdCl]₂ couplé à un ligand de type imidazolylphosphine.

I.2.3. Le couplage de Suzuki-Miyaura :

Ce couplage est catalysé par le palladium, entre un dérivé d'acide boronique et un dérivé chloré, en présence d'une base dans le toluène anhydre. Cela peut impliquer un acide aryl-boronique et le chlorure de cinnamoyle ou inversement le chlorure de benzoyle et l'acide styryl-boronique (Schéma I.3).



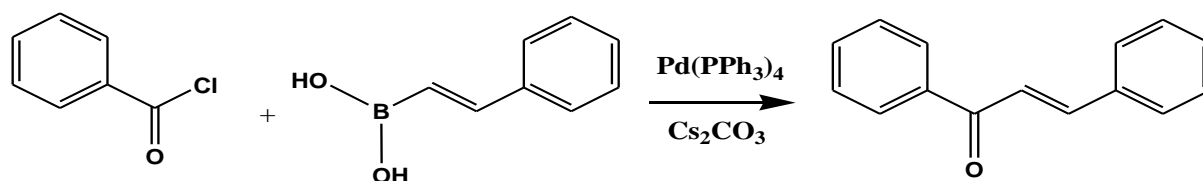


Schéma I.3. Exemple de deux voies de synthèse des chalcones par le couplage de Suzuki [9].

Selon les substituants présents sur les cycles aromatiques, la première voie de synthèse décrite à la Schéma I.3 conduit à des rendements compris entre 41 et 51 %. Quant à la deuxième voie des rendements compris entre 68 et 93% sont obtenus [10]. Cette seconde méthode est alors employée pour synthétiser des chalcones méthoxylées d'origine naturelle.

I.2.4. Le couplage de Sonogashira :

Dans la synthèse de chalcones via le couplage de Sonogashira, la réaction s'effectue entre un halogénure d'aryle et un alcool propargylique (1-phénylprop-2-yn-1-ol). Cette dernière est catalysée par le palladium et est activée par irradiations microondes, en présence de triéthylamine et d'iodure de cuivre (I) [11] (Schéma I.4).

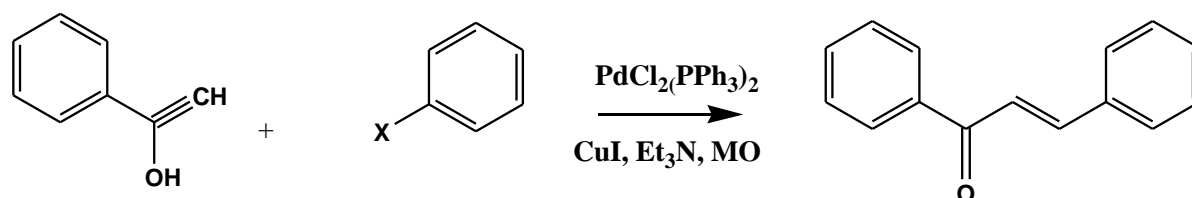


Schéma I.4. Exemple de la synthèse de chalcone par le couplage de Sonogashira.

Les temps d'activation varient entre 15 et 30 minutes et les rendements oscillent entre 62 et 96% selon les substituants présents sur le cycle B. Cette méthode de synthèse permet également de synthétiser des dérivés de chalcones tels que des pyridylchalcones ou des pyrimidylchalcones avec des rendements de 78 et 84% respectivement.

I.2.5. La réaction de Friedel et Crafts :

Grace à l'acylation d'un dérivé phénolique selon la réaction de Friedel et Crafts on peut aussi synthétiser les chalcones [12]. Dans cette réaction le phénol réagit avec le chlorure de cinnamoyle. L'acylation se fait en position ortho ou para dans le cas d'une réaction sur le phénol suite à l'effet mésomère donneur de l'hydroxyle et peut donc conduire à deux chalcones différentes (schéma I.5 A). Toutefois, le site d'acylation dépend de la présence éventuelle d'autres substituants sur le dérivé phénolique. Le schéma I.5 B, illustre un bon exemple de l'utilisation de cette méthode; celle-ci emploie le chlorure de cinnamoyle et le 3,4,5-triméthoxyphénol dans le nitrobenzène anhydre. Elle est catalysée par le chlorure d'aluminium et est menée à température ambiante pendant 3h. La chalcone est alors obtenue avec un rendement de 22% [13].

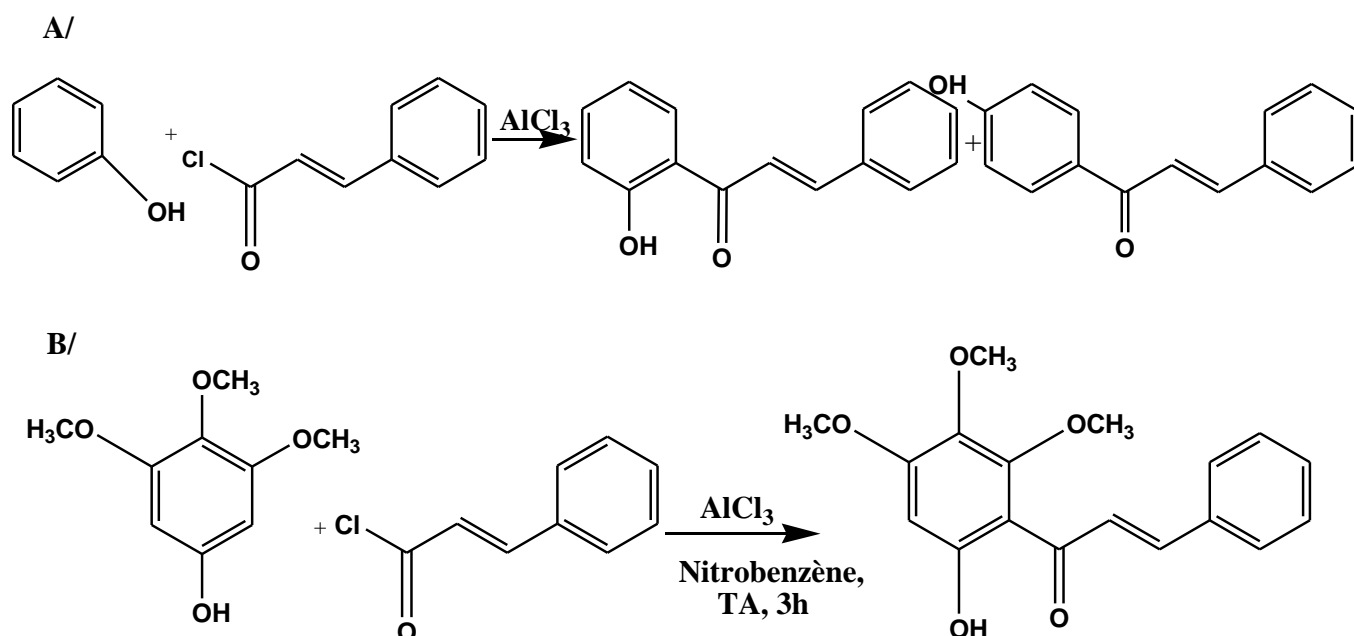


Schéma I.5. Exemple de la synthèse de chalcones par la réaction de Friedel et Crafts (A), synthèse de l'hélilandine B (B).

I.2.6. Synthèse des chalcones catalysée par des catalyseurs hétérogènes :

Depuis les années 70, les chalcones sont synthétisés par condensation de Claisen-Schmidt entre des aldéhydes avec des cétones substituées en utilisant base forte ou d'un acide de Lewis [14-15]. Cependant, cette méthode n'est pas respectueuse de l'environnement dans une certaine mesure. Un moyen de

surmonter ce problème est l'utilisation d'un catalyseur hétérogène au lieu d'une base ou d'un acide de Lewis ; tels que l'oxyde de magnésium [16], le charbon actif, la zéolite ZSM-5...[2].

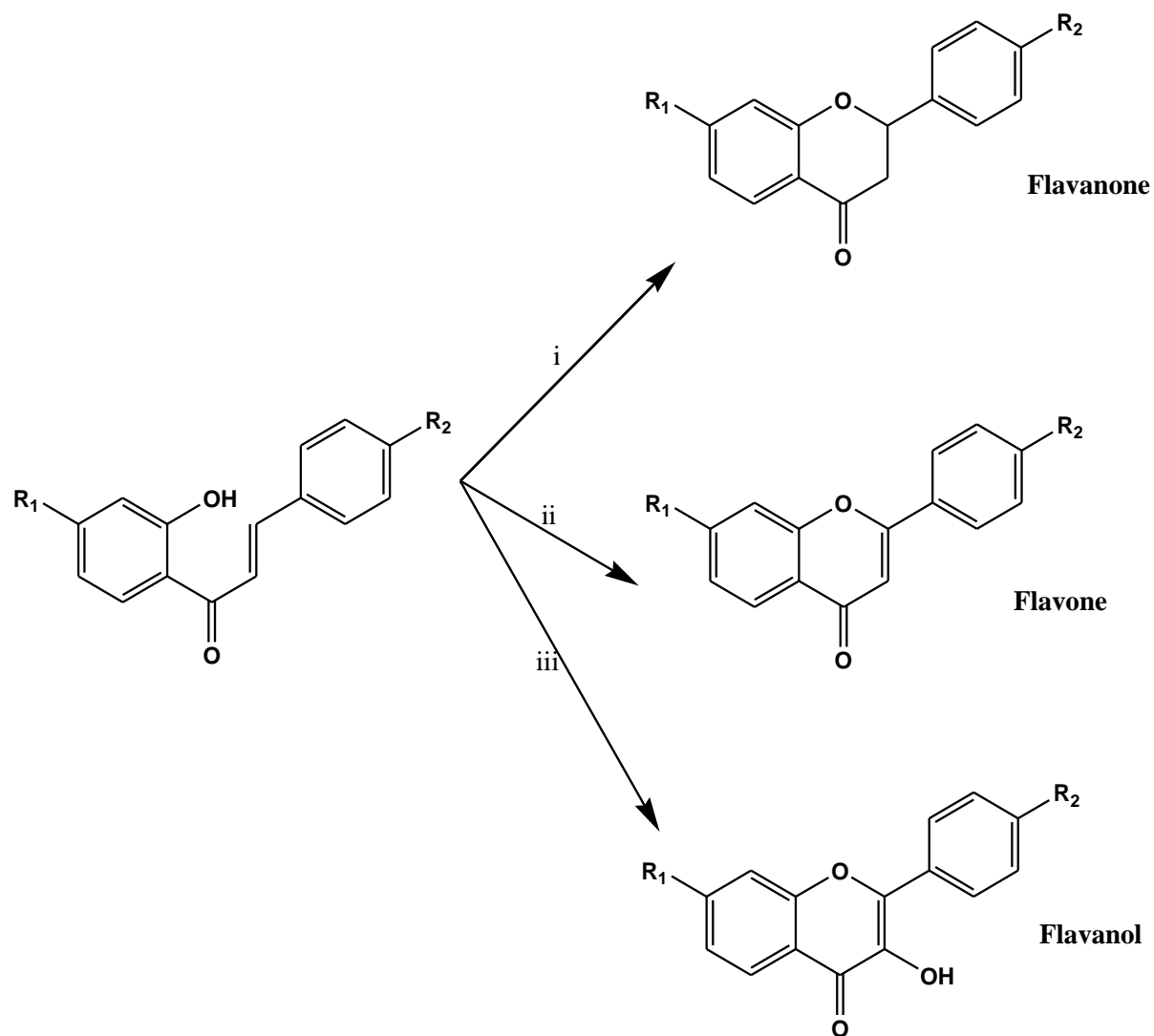
Parmeshwar et al [17]; ont synthétisé une chalcone en utilisant l'oxyde de zinc comme catalyseur via l'alkylation de Friedel-Crafts. La réaction a été effectuée dans les conditions douces (sans solvant et à température ambiante). Le catalyseur présente une très bonne activité et un rendement élevé et très bonne stabilité.

Caroline Winter [18] ; ont activé le carbone poreux avec le NaOH pour l'utiliser par la suite comme catalyseur dans la réaction de Claisen-Schmidt pour l'obtention d'une chalcone. Les auteurs ont corrélé l'activité catalytique, à la surface spécifique et au nombre de sites basiques.

I.3. Les chalcones, intermédiaires réactionnels :

Les chalcones peuvent servir d'intermédiaires dans la synthèse de nombreux dérivés. Les 2'-hydroxychalcones peuvent aussi conduire aux autres flavonoïdes (Schéma I.6 A) [19]. De plus, grâce à la réactivité du motif carbonyle α - β insaturé, les chalcones permettent de synthétiser des composés hétérocycliques tels que des cyanopyridines [20], des iso-oxazoles [21], des pyrazolines [22] ou des pyrimidines [23] (Schéma I.6 B).

A/



i : H₂SO₄, MeOH, [24] ; ii : DDQ, 1,4-dioxane, [25] ; iii : NaOH, H₂O₂, MeOH, [26] [27].

B/

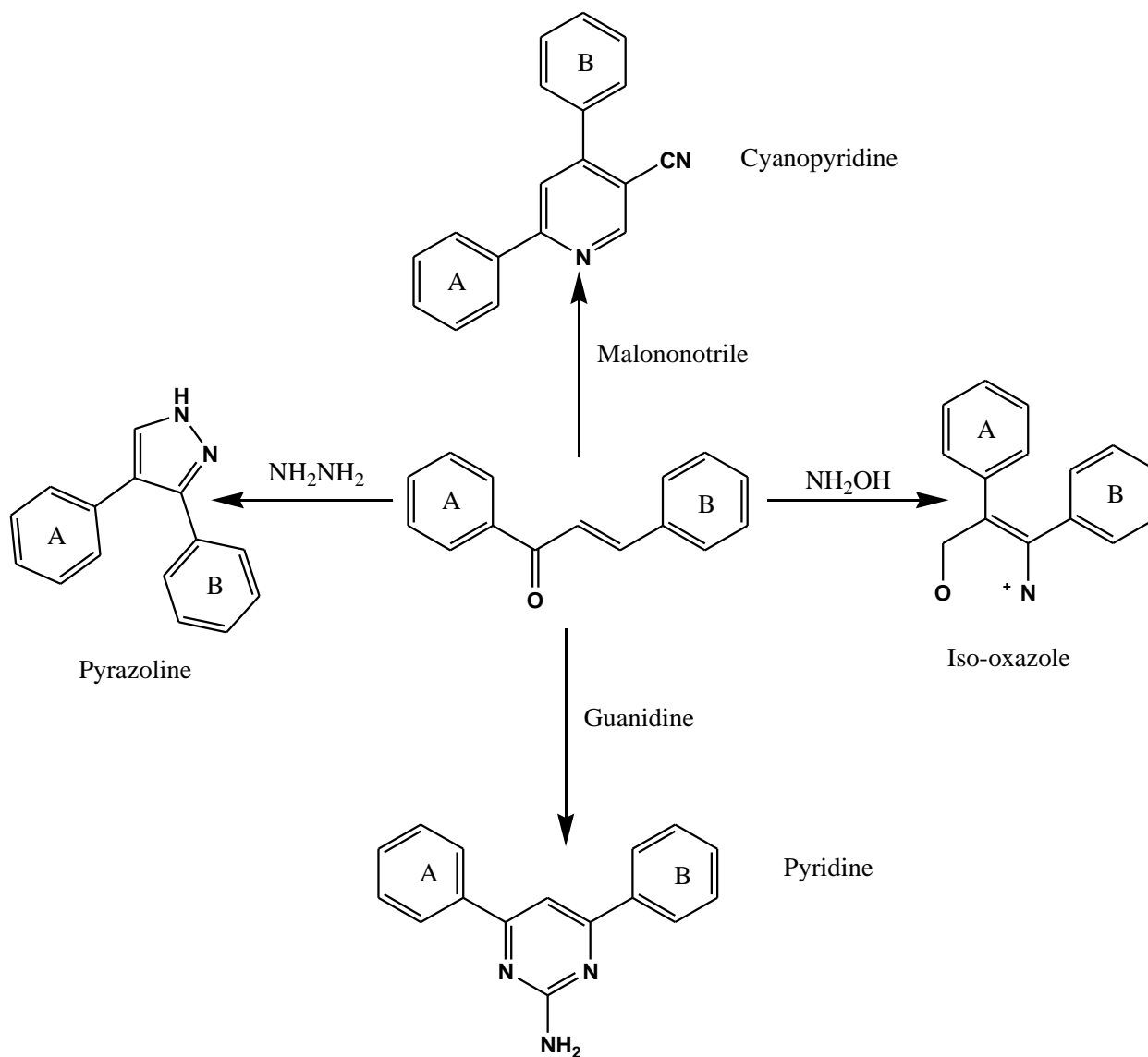


Figure I.6. Voies de synthèse des autres flavonoïdes (A) et de dérivés hétérocycliques (B) à partir des chalcones [27].

I.4. Propriétés biologiques des chalcones :

La présence de la double liaison et du groupe carbonyle dans les chalcones leur confère plusieurs activités biologiques. Parmi ces activités on peut citer les activités antibiotiques, antifongique, anti-inflammatoire [28]:

I.4.1. Autres activités biologiques

L'activité antibiotique des chalcones est associée à la présence de la double liaison, l'amélioration de l'activité antibiotique dépend de la substitution de la double liaison. Des tests *in vitro* ont montré que les chalcones présentent une activité antibiotique importante ainsi que les furanes analogues des chalcones [28]. L'activité antibactérienne des chalcones est reliée à la présence à la fois de la double liaison et de la fonction carbonyle [28]. Des tests *in vivo* ont montré que la 3'-nitro-4'-hydroxy-2-méthoxychalcone possède une action antibactérienne élevée. Les chalcones substituées par des halogènes (chlore, brome, iode et fluor) sur les cycles aromatiques ont également des activités antibactériennes intéressantes [28].

I.5. Conclusion :

Cette étude bibliographique révèle l'importance du choix de la synthèse de la chalcone. La condensation de Claisen-Schmidt semble être la méthode la plus appropriée pour préparer une chalcone. L'optimisation des conditions de synthèse est également primordiale puisqu'elle peut permettre l'obtention d'un très bon rendement dans des conditions douces. Les catalyseurs hétérogènes quand à eux peuvent réduire la température de synthèse tout en augmentant le rendement sans oublier leur réutilisation suite à leur régénération.

Références :

- [1] I. Jioui, K. Da^noun, A. Solhy, M. Jouiad, M. Zahouily, B. Essaid , C. Len, A. Fihri, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 39 (2016) 218–225.
- [2] L. Zhao, H. Jin, L. Sun, H. Piao, Z. Quan, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2005, 15 (22), 5027-5029.
- [3] Z. Wang, *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, 2010, 145, 660-664.
- [4] J.P.J. Marais, D. Ferreira, D.Slade , *Phytochemistry*, 2005, 66 (18), 2145-2176.
- [5] R. Mestres, *Green Chemistry*, 2004, 6 (12), 583-603.
- [6] M.D. Bowman, R.C. Jeske, H.E. Blackwell, *Organic Letters*, 2004, 6 (12), 2019-2022.
- [7] F. Fringuelli, F. Pizzo , C. Vittoriani , L. Vaccacio , *Chemical Communications*, 2004, 23, 2756-2757.
- [8] X.F. Wu, H. Neumann, H. Spannenberg, T. Schulz, H.J. Jiao, M. Beller, *Journal of American Chemical Society*, 2010, 132, 14596-14602.
- [9] M.A. Selepe, F.R.V. Heerden, *Molecules*, 2013, 18, 4739-4765.
- [10] S. Eddarir, N. Cotelle, Y. Bakkour, C. Rolando, *Tetrahedron Letters*, 2003, 44 (28), 5359-5363.
- [11] O.G. Schramm, Multi-component Heterocycle Syntheses Based upon Sonogashira Coupling Isomerization (Dissertation), Ruprecht-Karls University, Heidelberg, Germany, 2006, p3.
- [12] S.N.A. Bukhari, M. Jasamai, I. Jantan, W. Ahmad, *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 2013, 10 (1), 73-83.
- [13] K. Ichino, H. Tanaka, K. Ito, T. Tanaka, M. Mizuno, *Journal of Natural Products*, 1988, 51 (5), 906-914.
- [14] S.F. Nielsen, S.B. Christensen, G. Cruciani, A. Kharazmi, T. Liljefors, *J. Med. Chem* 41 (1998) 4819.
- [15] J.V. Sinisterra, A. Garcia-Raso, J.A. Cabello, J.M. Marinas, *Synthesis* (1984) 502.
- [16] S.C. Hargrove-Leak, M.D. Amiridis, *Catal. Commun.* 3 (2002) 557.
- [17] P.E. More, B.P. Bandgar, V.T. Kamble, *Catalysis Communications* 27 (2012) 30–32.
- [18] C. Winter, J.N. Caetano, A.B.C. Araújo, A.R. Chaves, I.C. Ostroski, B.G. Vaz, C.N. Pérez, C.C. Alonso, *Chemical Engineering Journal* 303 (2016) 604–610.
- [19] R.Gueye, C.Pouget, Y.Champavier, J.Buxeraud, J.L.Duroux, C.Fagnère, *Comptes Rendus Chimie*, 2014, 17 (5), 443-449.

- [20] P. Victory, J.I. Borrell, A. Vidal-Ferran, C. Seoane, J.L. Soto, *Tetrahedron Letters*, **1991**, 32 (39), 5375-5378.
- [21] N.M. Fathy, A.S. Aly, F. Abdel-Motti, F.M.E. Abdel-Megeid, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **1988**, 35 (5), 365-372.
- [22] Y. Lee, B.S. Kim, S. Ahn, D. Koh, Y.H. Lee, S.Y. Shin, Y. Lim, *Bioorganic Chemistry*, **2016**, 88, 166-176.
- [23] S. Prasad, V. Radhakrishn, T.K. Rai, *Arabian Journal of Chemistry*, **2016**
- [24] C. Pouget, C. Fagnère, J.P. Basly, A.E. Besson, Y. Champavier, G. Habrioux, A.J. Chulia, *Pharmaceutical Research*, **2002**, 19 (3), 286-291.
- [25] M.A. Hossain, Z. Ismail, *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research*, **2008**, 51 (1), 11-14.
- [26] M. Bennett, A.J. Burke, I.W. O'Sullivan, *Tetrahedron*, **1996**, 52 (20), 7163-7178.
642.
- [27] B. Rioux. ; Synthèse et vectorisation de biomolécules type Chalcone en vue d'une application anticancéreuse. ; Université de Limoges.
- [29] F. Kheddar. ; Synthèse, caractérisation et étude de la réactivité des cétones α , β -insaturée (chalcones) vis-à-vis le thiosemicarbazide : Application à la synthèse des pyrazoles. ; Mémoire de Master ; Université de Saida.

CHAPITRE II

II.1. Introduction :

Dans cette étude nous avons synthétisé 1,3-diphénylprop-2-ène-1-one (chalcone) via la condensation de Claisen-Schmidt.

Dans le but d'optimisation, nous avons étudié l'effet de : la base, la température, le solvant et catalyseurs, sur le rendement et le temps de synthèse.

II.2 Optimisation des conditions de synthèse de chalcone :

Dans toutes les synthèses nous avons utilisées la condensation de Claisen-Schmidt, dont on a obtenu une sélectivité totale vers 1,3-diphénylprop-2-ène-1-one (chalcone)

II.2.1. Etude de l'effet de la base :

A fin d'étudier l'effet de la base nous avons synthétisé la chalcone en faisant réagir le benzaldéhyde avec l'acétophénone en milieu alcoolique à température ambiante ou à reflux pendant un temps, en présence de l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium comme base selon la condensation de Claisen-Schmidt schématisée dans la figure suivante :

Réaction générale :

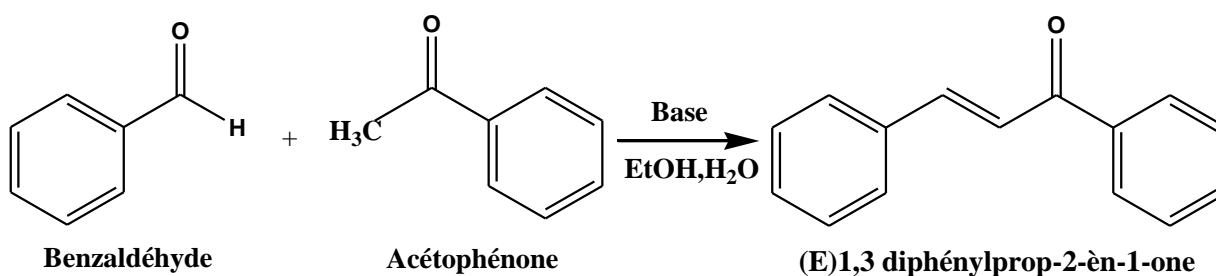
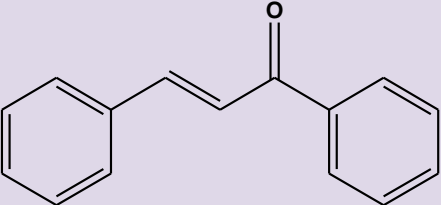


Schéma II.1. Réaction de la chalcone catalysée par une base

A partir des résultats regroupés dans le tableau (Tableau II.1), on observe que pratiquement le même rendement est obtenu en présence du NaOH ou KOH, à 60°C ou à la température ambiante. Nous remarquons aussi que la température à un important effet sur le temps de

synthèse. En effet après 45mn de réaction à 60°C on obtient un rendement de 65 % tandis qu'à la température ambiante un rendement de 60% n'est obtenu qu'après 2h de réaction.

Tableau II.1 : Effet de la base et de la température

| Base | Nom et structure de la molécule | Température °C | Rendement % | Temps | T de fusion °C |
|------|--|-------------------|----------------|-------|----------------------|
| NaOH |  (E)-1,3 diphénylprop-2-èn-1-one | 60 | 64 | 45min | 54-56 |
| | | Ambiante | 60 | 2h | 54-56 |
| KOH | | 60 | 65 | 45min | 54-56 |
| | | Ambiante | 60 | 2h | 54-56 |

II.2.2. Synthèse sans solvant :

Dans le but d'étudier l'effet du solvant sur la synthèse de 1,3-diphénylprop-2-ène-1-one (chalcone), nous avons utilisé le même mode opératoire mais en absence du solvant avec ou sans chauffage.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.2. A partir de ces résultats et en les comparant avec ceux du tableau II.1, on constate que le même rendement est obtenu en présence ou en absence du solvant pour l'hydroxyde de potassium. Par contre on observe qu'en absence du solvant le temps de réaction est réduit de 2h à 45mn pour la réaction à la température ambiante.

Pour l'hydroxyde de sodium, aucun rendement n'est observé même en augmentant la température jusqu'à 80°C et après 24h de temps de réaction. Ceci est dû probablement à la

solubilité du NaOH dans le milieu réaction. En absence du solvant le NaOH ne s'est pas solubilisé donc il n'intervient pas dans la réaction et comme la condensation de Claisen-Schmidt se fait en milieu basique pour permettre la déprotonation des hydrogènes en α de l'acétophénone est la formation des énolates (réactifs nucléophiles) qui seront condensés sur le carbonyle (réactifs électrophiles) du benzaldéhydes pour donner la chalcone [1-3], ce qui explique l'absence du rendement.

Réaction générale :

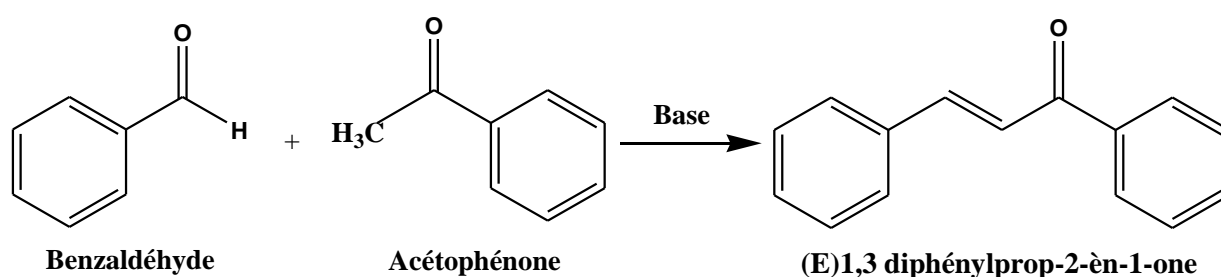


Schéma II.2. Synthèse de la chalcone

Tableau II.2 : Synthèse sans solvant

| Base utilisée | Nom et structure de la molécule | Température °C | Temps de la réaction | Rendement % | Point de fusion |
|---------------|---------------------------------------|----------------|----------------------|-------------|-----------------|
| KOH | <p>(E)1,3 diphénylprop-2-èn-1-one</p> | Ambiante | 45min | 64 | 54-56 |
| | | 80 | 45min | 66. | 54-56 |
| NaOH | | Ambiante | 45min | / | / |
| | | 80 | 45min | / | / |

II.2.3. Etude de l'effet de l'ajout d'un catalyseur :

A fin d'étudier l'effet de l'ajout d'un catalyseur sur le rendement de la synthèse de 1,3-diphénylprop-2-ène-1-one (chalcone), nous avons utilisé des oxydes mésoporeux $(\text{Cu}_{1-x}\text{-Co}_x)\text{O}_4$, synthétisés et caractérisés par Dr AZZI. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.3.

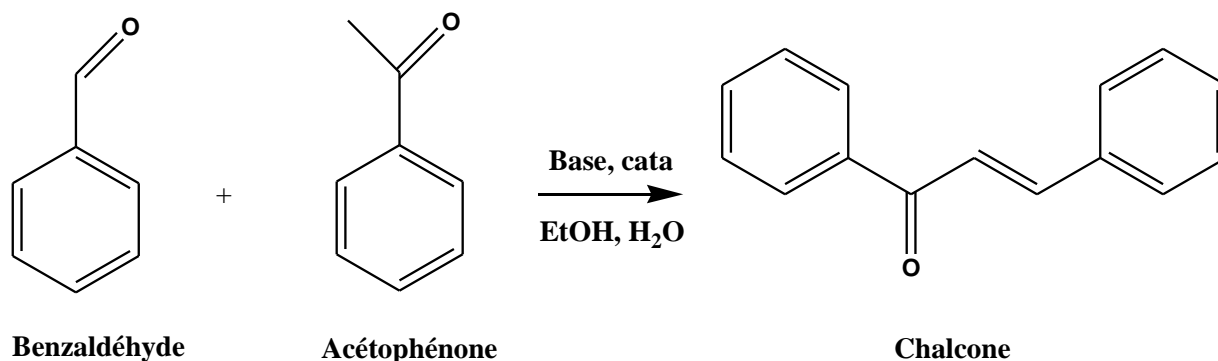
Réaction générale :

Schéma II.3 : synthèse de chalcone catalysée par des oxydes mésoporeux

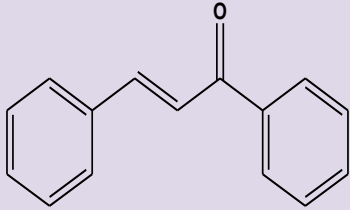
Tableau II.3: Effet de l'ajout du catalyseur à température ambiante

| Catalyseur | Nom et structure de la molécule | Rendement % | Point de fusion °C | % de présence de Co | % de présence de Cu | Surface spécifique BET(m ² /g) |
|--|-------------------------------------|-------------|--------------------|---------------------|---------------------|---|
| Co₃O₄ | (E)-1,3 diphénylprop-2-èn-1-one | 84 | 54-56 | / | / | 107 |
| CuO | | / | / | / | / | 149 |
| Cu₂₅-Co₇₅ | | 82 | 54-56 | 73 | 27 | / |
| Cu₅₀-Co₅₀ | | 82 | 54-56 | 65 | 35 | 95 |
| Cu₇₅-Co₂₅ | | 87 | 54-56 | 38 | 62 | / |

A partir des résultats présentés dans le tableau ci-dessus, on observe une nette amélioration dans le rendement après l'ajout du catalyseur. On observe aussi que le catalyseur Cu₇₅-Co₂₅ présente la meilleure activité, cette activité est du probablement à une synergie entre le cuivre et le cobalt.

A fin d'étudier l'effet de la température sur l'activité des catalyseurs nous avons augmenté la température de la synthèse jusqu'au 80°C. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.4. A partir de ces résultats on observe que la température inhibe l'activité des catalyseurs par conséquent le rendement de la chalcone synthétisée. A 80°C aucune activité n'est observée pour les oxydes mixtes. Il est a noté aussi que l'oxyde de cuivre est plus actif que l'oxyde de cobalt ceci est dû probablement à la surface spécifique rappelons que celle de l'oxyde de cuivre (149 g/m²) est plus importante que celle de l'oxyde de cobalt (107g/m²).

Tableau. II.4: Effet de l'ajout d'un catalyseur à 80°C

| Catalyseur | Nom et structure de la molécule | Rendement % | Point de fusion °C | % de présence de Co | % de présence de Cu | Surface spécifique BET(m ² /g) |
|------------------------------------|---|-------------|--------------------|---------------------|---------------------|---|
| Co ₃ O ₄ |  (E)1,3 diphénylprop-2-èn-1-one | 60 | 54-56 | / | / | 107 |
| CuO | | 68 | 54-56 | / | / | 149 |
| Cu ₂₅ -Co ₇₅ | | / | / | 73 | 27 | / |
| Cu ₅₀ -Co ₅₀ | | / | / | 65 | 35 | 95 |
| Cu ₇₅ -Co ₂₅ | | / | / | 38 | 62 | / |

II.3 Mécanisme réactionnel de la formation de chalcone :

Le mécanisme de formation de chalcone par condensation aldol comprend quatre étapes principales: la déprotonation 1, l'addition, l'équilibrage des protons et la déshydratation, où le processus de déshydratation peut être divisé en deux étapes distinctes: déprotonation 2 et élimination [4].

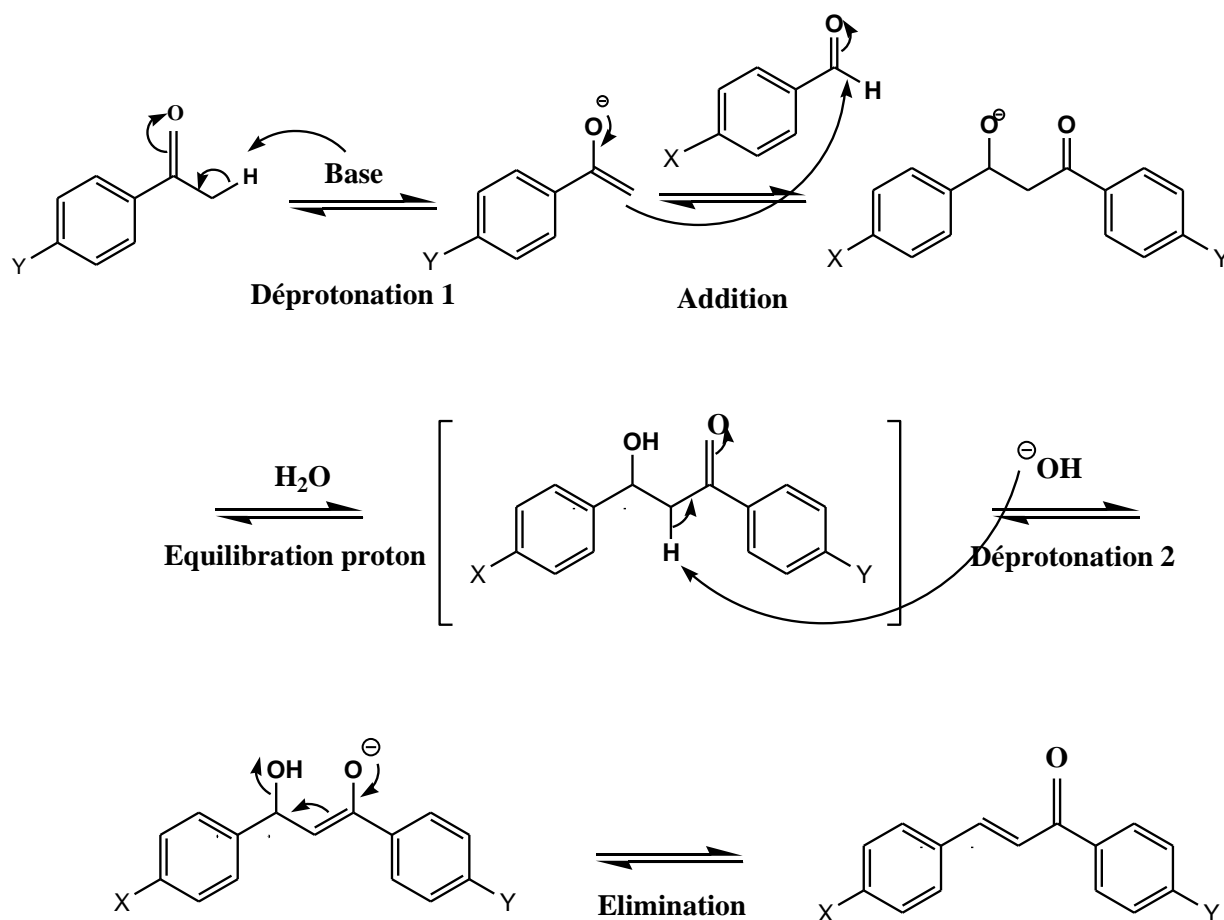
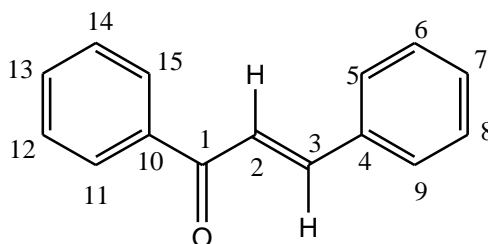


Schéma réactionnel II.3 : Mécanisme de la synthèse d'une chalcone

[4] Kheddar Fadéla : Mémoire de Master : Synthèse, caractérisation et étude de la réactivité des cétones α , β -insaturée (chalcones) vis-à-vis le thiosemicarbazide : Application à la synthèse des pyrazoles ; UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR – SAÏDA

II.4 Caractérisation :*(E)*-chalcone**Figure II.4 :** E, 1,3-diphénylprop-2-ène-1-one**II.4.1 Spectroscopie IR :****Chalcone à T ambiante avec KOH et sans eau :**

Ce produit présente cinq absorptions caractéristiques ou la liaison C=O fournit une bande intense vers $[1661] \text{ cm}^{-1}$ qui signifie qu'on a une fonction cétone, la présence d'un cycle aromatique est caractérisé par la bande d'absorption à $[1446] \text{ cm}^{-1}$, la liaison C=C est repérable par la bande d'absorption qui se situe à $[1603] \text{ cm}^{-1}$, à $[2802] \text{ cm}^{-1}$ on remarque aussi la présence de C-H aliphatique et la bande d'absorption qui se situe à $[3057] \text{ cm}^{-1}$ représente la présence du C-H aromatique.

Chalcone à T=60°C avec KOH :

-L'analyse spectroscopique a montré l'existence d'une bande d'absorption à $[1663] \text{ cm}^{-1}$ ce qui confirme la présence de la fonction carbone-oxygène (C=O) et aussi a repéré à $[1605] \text{ cm}^{-1}$ ce qui signifie la présence de la liaison (C=C), ainsi entre $[1448-1495]$ à montré l'apparition d'une bande d'absorption qui confirme la présence du cycle aromatique, et à $[2988] \text{ cm}^{-1}$ l'apparition de la bande qui montre (C-H) aliphatique.

Chalcone à T ambiante avec cata Cu-Co 50% :

-Ce produit présente cinq absorptions caractéristiques : la première à $[1661] \text{ cm}^{-1}$ correspondante à la fonction (C=O), la deuxième à $[1603] \text{ cm}^{-1}$, la troisième entre $[1447-1496] \text{ cm}^{-1}$

correspondante à la présence du cycle aromatique , la quatrième à $[2933] \text{ cm}^{-1}$ représentante à la fonction(C-H)aliphatique et la cinquième à $[3060] \text{ cm}^{-1}$ représentante à la fonction(C-H) aromatique .

Chalcone à T ambiante avec cata Cu₂₅-Co₇₅ :

-Ce produit présente trois absorptions caractéristiques : une à $[1660] \text{ cm}^{-1}$ qui signifie la présence d'une fonction (C=O) , une à $[1603] \text{ cm}^{-1}$ représente la présence d'une fonction(C=C) , et la dernière à $[3058] \text{ cm}^{-1}$ confirma l'existence de la fonction(C-H) aromatique.

Chalcone à T ambiante avec cata Cu₇₅-Co₂₅ :

-Ce produit présente cinq absorptions caractéristiques : la première à $[1661] \text{ cm}^{-1}$ correspondante à la fonction(C=O) , la deuxième à $[1604] \text{ cm}^{-1}$, la troisième entre $[1447-1575] \text{ cm}^{-1}$ correspondante à la présence du cycle aromatique , la quatrième à $[2806] \text{ cm}^{-1}$ représentante à la fonction(C-H) aliphatique et la cinquième à $[3060] \text{ cm}^{-1}$ représentante à la fonction (C-H) aromatique

Chalcone à T ambiante avec Co₃O₄ :

-Ce produit présente trois absorptions caractéristiques : une à $[1663] \text{ cm}^{-1}$ qui signifie la présence d'une fonction (C=O) , une à $[1605] \text{ cm}^{-1}$ représente la présence d'une fonction(C=C) ,

Et la dernière à $[1447] \text{ cm}^{-1}$ confirme la présence du cycle aromatique .

Chalcone à T=80°C avec Co₃O₄ et KOH :

Ce produit présente cinq absorptions caractéristiques : la première à $[1663] \text{ cm}^{-1}$ correspondante à la fonction(C=O) , la deuxième à $[1605] \text{ cm}^{-1}$ correspondante à la fonction (C=C) , la troisième entre $[1448-1496] \text{ cm}^{-1}$ correspondante à la présence du cycle aromatique , la quatrième à $[2821] \text{ cm}^{-1}$ représentante à la fonction(C-H) aliphatique et la cinquième à $[3078] \text{ cm}^{-1}$ représentante à la fonction (C-H) aromatique .

Chalcone à T=60°C avec Co₃O₄ et KOH :

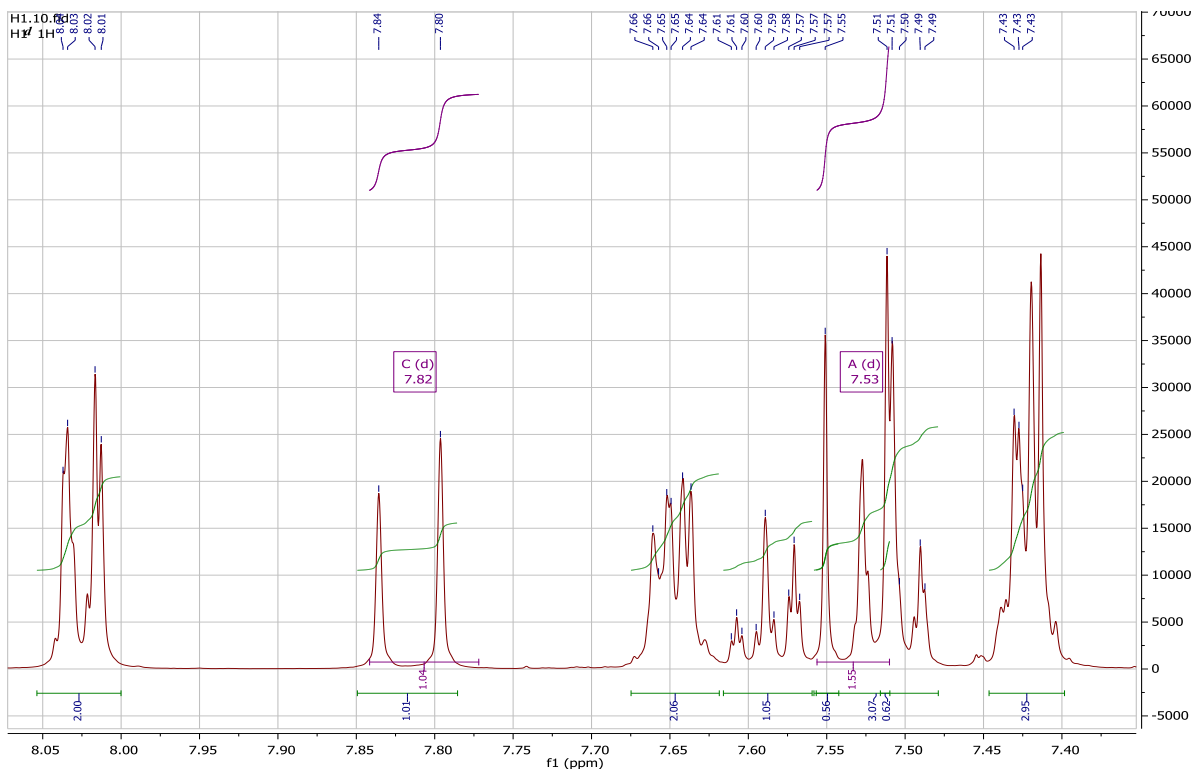
Ce produit présente cinq absorptions caractéristiques : la première à [1661] cm⁻¹ correspondante à la fonction (C=O) , la deuxième à [1603] cm⁻¹ représentante à la fonction (C=C) , la troisième entre [1447-1575] cm⁻¹ correspondante à la présence du cycle aromatique , la quatrième à [2807] cm⁻¹ représentante à la fonction (C-H) aliphatique et la cinquième à [3058] cm⁻¹représentante à la fonction(C-H) aromatique .

Chalcone à T=80 avec CuO :

Ce produit représente quatre absorption caractéristiques : la première à [1663] cm⁻¹correspondante à la fonction(C=O) , la deuxième à [1605] cm⁻¹ correspondante à la fonction(C=C) , la troisième entre [1448-1495]cm⁻¹corespondante au cycle aromatique , la quatrième à [3057]cm⁻¹ correspondante à la fonction(C-H) aromatique .

II.4.2 Spectroscopie 1H NMR :

Tableau II.5 : Attribution des pics des spectres du RMN



| δ ppm | Multiplicité | Nombre d'H | J: Constante de couplage | Attribution |
|--------------|--------------|------------|--------------------------|---------------|
| 7.43 | m | 3 | / | 6-H, 7-H, 8-H |
| 7.51 | m | 2 | / | 12-H, 14-H |
| 7.53 | d | 1 | 15.7 | 2-H |
| 7.58 | m | 1 | / | 13-H |
| 7.65 | m | 2 | / | 5-H, 9-H |
| 7.82 | d | 1 | 15.7 | 3-H |
| 8.08 | m | 2 | / | 15-H, 11-H |

$J = 15.7$ donc Trans (E)

II.5. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons vu qu'on a pu synthétiser le E, 1,3-diphénylprop-2-ène-1-one (chalcones) grâce à la condensation de Claisen-Schmidt entre le benzaldéhyde et l'acétophénone.

En essayant d'optimiser les conditions de cette réaction on a pu constater que:

-La température est un facteur clé ; en augmentant la température on a pu réduire le temps de la réaction.

-En absence du solvant le NaOH n'a pas pu catalyser la réaction au contraire pour le KOH ou on a obtenu presque le même rendement en présence ou en absence du solvant.

-La présence des catalyseurs $(\text{Cu}_{1-x}\text{-Co}_x)\text{O}_4$ mésoporeux a nettement amélioré le rendement de la réaction :

- Le catalyseur $(\text{Cu}_{75}\text{-Co}_{25})$ présente la meilleure activité et cela du probablement à une synergie entre le cuivre et le cobalt.

-La surface spécifique rend le catalyseur plus actif, lorsqu'elle est plus importante et pour cela qu'on obtient un très bon rendement.

Références :

- [1] D. Vuluga, J. Legros, B. Crousse, D. Bonnet Delpon, *Green Chem.*, 2009, 11, 156.
- [2] W. Xie, Z. Wang, W.-J. Yang, L.-C. Kong, D.-C. Xu, *Org. Bio mol. Chem.*, 2009, 7,4352.
- [3] A. M. Gonzalez-Nogal, M. Calle, P. Cuadrado, R. Valero, *Tetrahedron*, 2007, 63, 224.
- [4] Kheddar Fadéla : Mémoire de Master : Synthèse, caractérisation et étude de la réactivité des cétones α , β -insaturée (chalcones) vis-à-vis le thiosemicarbazide : Application à la synthèse des pyrazoles ; UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR – SAÏDA





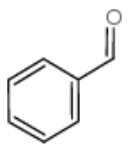


CHAPITRE III

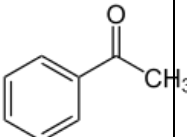


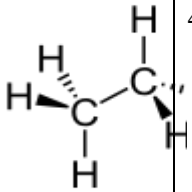

Introduction :

L'objectif de ce travail de recherche est de synthétiser une chalcone via la condensation de Claisen-Schmidt en variant les conditions de synthèse dans le but de l'optimiser.

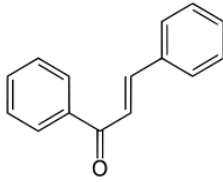

Les procédures de synthèse de la chalcone et la méthode de préparation des catalyseurs utilisés, ainsi que les techniques de caractérisation sont détaillées dans ce chapitre.

III.1. Réactifs utilisés :

| Nom | Formule brute | Structure moléculaire | Masse molaire (g/mol) | Densité | T°f(°C) | T°eb(°C) | Effets sur la santé |
|------------------------|------------------------------------|---|-----------------------|-------------|---------|----------|--|
| Hydroxyde de sodium | NaOH | | 39.99 | 2.1 | 318 | 1390 |   |
| Hydroxyde de potassium | KOH | | 56.10 | 2.044 | 406 | 1370 |   |
| Benzaldéhyde | <u>C₇H₆O</u> |  | 106.12 | 1.05 à 20°C | 26 | 179 |   |

| | | | | | | | |
|---------------------|------------------------------------|---|--------|-------|--------|-------|--|
| Acétophénone | <u>C₈H₈O</u> |  | 120.14 | 1.02 | 19.65 | 202.6 |   |
| Ethanol | <u>C₂H₆O</u> |  | 46.07 | 0.789 | -114.4 | 78.4 |  |

III.2 . Produits obtenus :

| Produit | Nom UICPA | Formule brute | Structure moléculaire | Masse molaire | Densité | T°f | T°eb | Effets sur la santé |
|------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|---|---------------|---------|-------|------|---|
| <u>Chalcone</u> | (E)1,3 diphénylprop -2-èn-1-one | <u>C₁₅H₁₂O</u> |  | 208.26 | 1.071 | 55-57 | 345 |  |

III.3. Catalyseurs utilisés :

- Oxyde de cuivre (CuO)
- Oxyde de cobalt (Co₃O₄)
- Oxydes mixtes mésoporeux Cu_x-Co_{1-x}O₄ (50 :50 ; 75 : 25 ; 25 :75)

III.4. Synthèse de chalcone :

Mode opératoire :

Dans un ballon rodé de 250ml muni d'une agitation, surmonté d'un réfrigérant à reflux; on introduit : 1,5 g d'hydroxyde de potassium dissout dans 30ml d'eau et 20ml d'éthanol absolu. 0,1 mol d'acétophénone et 0,1 mol de benzaldéhyde sont introduits par la suite. Le mélange est

laissé sous agitation pendant un temps. A la fin de la réaction le mélange est refroidi dans un bain de glace. Au bout de quelque temps la chalcone précipite. On lave les cristaux avec de l'eau glacée, puis avec un peu d'éthanol glacé.

III.5. Préparations des catalyseurs :

III.5.1. Préparation des oxydes $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_4$ ($X= 0 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75$ et 1) :

Les oxydes $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_4$ ont été synthétisés par la méthode Hard template en utilisant la SBA-15 comme agent structurant et le nitrate de cobalt comme précurseur.

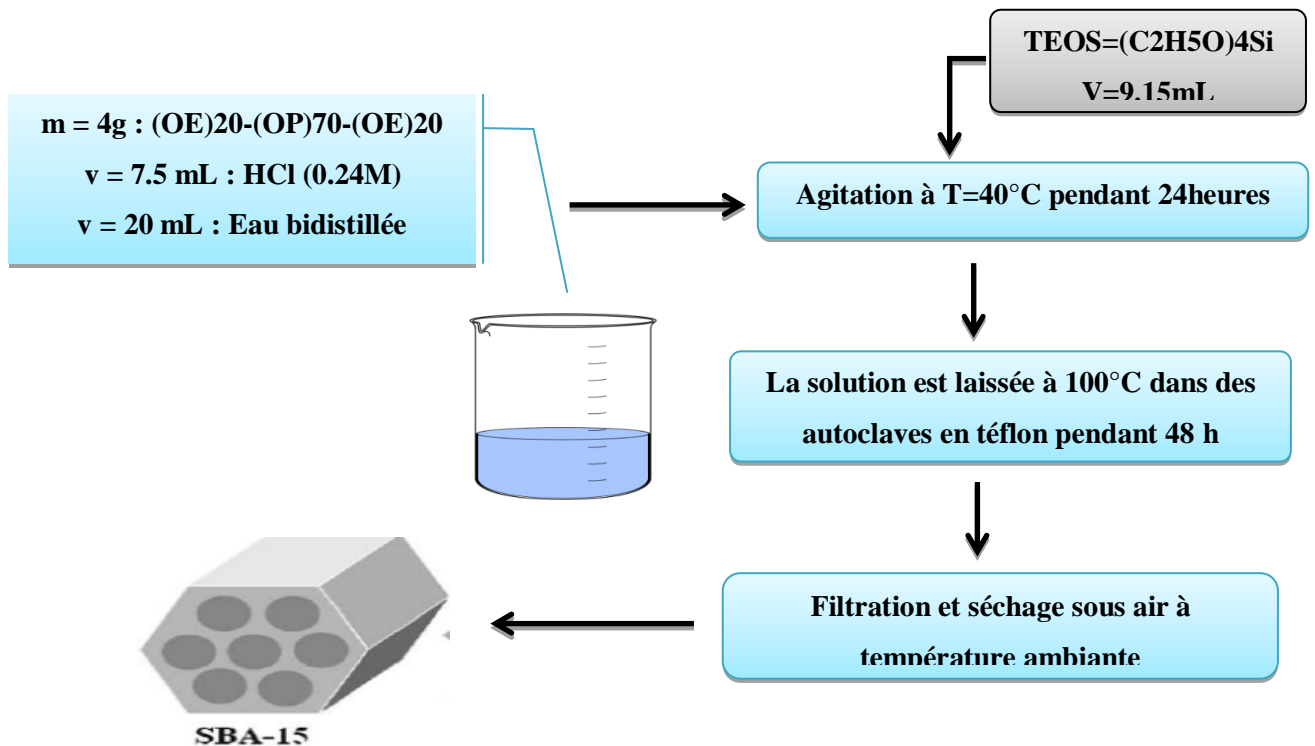


Figure III. 1. Synthèse de SBA-15.

III.5.1.1. Synthèse du matériau mésoporeux SBA-15 :[1]

III.5.1.2. Synthèse des oxydes $(\text{Cu}_x\text{-Co}_{x-1})\text{O}_4$:

Tableau III.1. Les quantités utilisées de chaque composant pour la préparation de l'oxyde mixte

| Oxydes | SBA-15 | Eau bi-distillée | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Rapport molaire |
|--------|--------|------------------|--|--|-----------------|
| 1 | 0,15g | 50ml | 0,12g | 0,14g | 0,5 ; 05 |
| 2 | 0,15g | 50ml | 0,18g | 0,073g | 0,25 ; 0,75 |
| 3 | 0,15g | 50ml | 0,06g | 0,22g | 0,75 ; 0,25 |

Pour la préparation des oxydes $(\text{Cu}_x\text{-Co}_{x-1})\text{O}_4$, on a suivi le protocole suivant :

X millimole de nitrates de cuivres ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et y millimole de nitrates de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sont solubilisés dans l'eau bidistillée. 0,15g de SBA15 calcinée, après l'avoir mis 1 heure dans l'étuve à 80°C est ajoutée à la solution métallique. Le mélange ensuite laissé sous agitation pendant 1 heure, puis séché à l'étuve à 80°C. Après calcination sous air à 500°C pendant 4h avec une montée de température de 1.5°C/min. et lavage avec NaOH (0,5M) l'oxyde $(\text{Cu}_x\text{-Co}_{x-1})\text{O}_4$ est récupéré.

III.6. Methodes de caractérisation de la chalcone synthétisée:

III.6.1. Les spectres d'absorption infrarouge :

Ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum one d'un accessoire ATR les bandes d'absorption ν sont exprimées en cm^{-1} . Seuls les pics significatifs sont listés.

III.6.2. Les chromatographies sur une couches mince :

Ont été effectuées sur des plaques de silice Merck 60 F254.

III.6.3. Les températures de fusion :

Ont été mesurées sur un appareil Bank Kofler HEIZBANK type WME 50-260°C.

III.6.4. Les spectres RMN¹ H :

ont été enregistrés à 400 MHz sur un appareil Bruker AC 400. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et les constantes de couplages J en Hz. Les signaux sont désignés par les abréviations suivantes :s,singulet ;d ,doublet ;t :triplet ;q,quadruplet ;m,massif ;mu,multiplet.

III.7. Caractérisation des catalyseurs préparés :**III.7.1. Mesure de surfaces spécifique et volumes poreux par la méthode de BET :[2]**

La surface spécifique des oxydes ($\text{Cu}_x\text{-Co}_{x-1}\text{O}_4$) a été déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller) à l'aide d'un appareil NOVA 1000e (quantachrome instrument) du laboratoire LCSCO. Cette technique repose sur l'adsorption de multiples couches de molécules d'azote à 77 K, qui augmente en fonction de la pression.

Connaissant l'aire occupée par une mole d'azote, on peut obtenir la surface spécifique de l'échantillon à l'aide de la relation suivante :

$$S = \frac{V_m N_A S'}{V_M m}$$

- **S** : surface spécifique (m^2/g).
- **V_m** : volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (m^3).
- **NA** : nombre d'Avogadro ($\text{NA} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).
- **S'** : surface occupée par une molécule de gaz (pour N_2 , $S' = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$).
- **V_M** : volume molaire de l'azote ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).
- **m** : masse de l'échantillon (g).

Pour réaliser la mesure, une masse connue de l'échantillon est introduite dans une cellule de mesure puis dégazée pendant une nuit à 250 °C. Après dégazage, l'échantillon est pesé afin de quantifier la perte de masse. La cellule est ensuite placée dans le poste de mesure qui sera par durant l'analyse émergée dans un Dewar d'azote liquide (77 K). Le modèle BET nous permet de quantifier le volume adsorbé sous forme de monocouche à partir des premiers points de l'isotherme d'adsorption ($0,01 < P/P_0 < 0,2$), puis la surface de l'échantillon.

$$d = (4V/S).10^4$$

III.7.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :[3]

a-Principe :

Le principe de la spectroscopie infra-rouge consiste à irradier un échantillon par un rayonnement infra-rouge dont l'énergie associée est de quelques kilojoules par mole. Cette dernière est suffisante pour provoquer des transitions entre niveaux énergétiques rotationnels et vibrationnels des molécules. Les vibrations moléculaires, stretching, (élongation) et bending (déformation) absorbent une énergie variable selon la nature des atomes et la force des liaisons mises en jeu. De ce fait, toutes les bandes d'absorption seront les signatures caractéristiques de fonctions chimiques.

b-Conditions expérimentales :

Les analyses IRTF ont été réalisées à température ambiante sur un spectromètre BRUKER Equinox 55 FTIR équipé d'un détecteur DTGS. Les spectres sont enregistrés dans la gamme 4000 à 400cm⁻¹ avec une accumulation de 32 scans et une résolution de 4cm⁻¹. Pour la caractérisation des oxydes calcinés, les analyses ont été faites en mode transmission et les échantillons ont été préalablement pastillés. Ainsi, 0,095 g de KBr et 0,05g d'oxyde sont mélangés puis pressés à 10tcm⁻². La pastille obtenue est mise sur le porte échantillon et placée dans l'appareil sous pression atmosphérique. Tous les spectres sont présentés en absorption après avoir soustrait le signal de la référence (KBr).

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformer de Fourier (IR-FT ; Perkin Elmer), Agilent Technologies Cary 600 series du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen.

III.7.3. Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA) :

a-Principe :

La méthode repose sur la mesure à l'état atomique libre pour cela l'échantillon doit être en solution aqueuse, est nébulisé, puis porté à une température supérieure à 1200°C, à l'aide d'une diapositive thermique qui est constituée d'une brûlure alimentée par un mélange de comburant.

Les éléments présents dans l'échantillon passent à l'état atomique sous forme de gaz ; un parcours optique traverse la flamme qui crée un petit nuage d'atomes de l'élément à analyser, l'absorption est liée à la concentration de l'élément par la relation de « Beer Lambert » :

$$\text{Log } I_0/I = K.L.C$$

Où :

- **I₀** : intensité de la radiation incidente.
- **I** : intensité de la radiation après la traversée de la source thermique.
- **L** : longueur du chemin optique.
- **C** : concentration de l'élément.

Références bibliographiques :

[1] Y. Wang, et al., Synthesis of SBA-15 with different pore sizes and the utilization as supports of high loading of cobalt catalysts. *Catalysis Today*, **2001**. 68(1): p. 3-9.

[2] I. REKKAB-nee-HAMMOUMRAOUI, Synthèse du mélange cyclohexanol-cyclohexanone par oxydation du cyclohexane par les hydroperoxydes en présence de métaux supportés sur oxydes métalliques, **2014**.

[3] N. Belaidi, Mémoire de Magister. Université Abou Baker Belkaid Tlemcen, **2010**.

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Conclusion générale :

Au cours de ces dernières années les chalcones constituent un champ de recherche très vaste, en raison de leurs propriétés variées. Pour cela leur synthèse présente un défi pour les chimistes, notamment pour les organiciens, qui ont mis en évidence de nombreuses méthodes de synthèse, parmi ces méthodes nous avons choisi la condensation de Claisen-Schmidt.

Nous avons synthétisé une chalcone model ; 1,3-diphénylprop-2-ène-1-one via la condensation de Claisen-Schmidt, tout en essayant d'optimiser les conditions de synthèse.

A partir des résultats obtenus on peut dire que :

-La température est un facteur clé ; en augmentant la température on a pu réduire le temps de la réaction.

-En absence du solvant le NaOH n'a pas pu catalyser la réaction par contre, en présence du KOH on a obtenu un rendement comparable à celui obtenu en présence du solvant.

-La présence des catalyseurs $(\text{Cu}_x\text{-Co}_{1-x})\text{O}_4$ mésoporeux a nettement amélioré le rendement de la réaction :

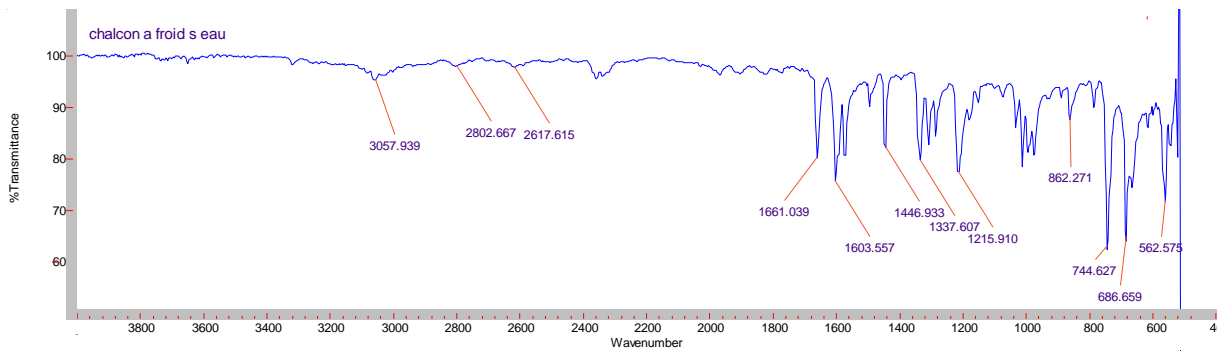
* Le $\text{Cu}_{75}\text{-Co}_{25}$ présente la meilleure activité, cette activité est du probablement à une synergie entre le cuivre et le cobalt.

* La température inhibe l'activité des catalyseurs par conséquence le rendement de la chalcone synthétisée. A 80°C aucune activité n'est observée pour les oxydes mixtes.

* Il est à noter aussi que l'oxyde mésoporeux du cuivre est plus actif que celui du cobalt ceci est dû probablement à la surface spécifique rappelons que celle de l'oxyde mésoporeux du cuivre (**$149 \text{ m}^2/\text{g}$**) est plus importante que celle de l'oxyde mésoporeux du cobalt (**$107 \text{ m}^2/\text{g}$**).

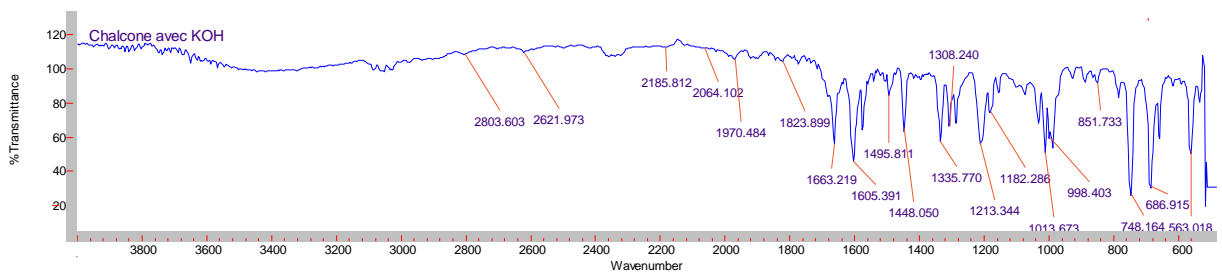
ANNEXE

Annexe1



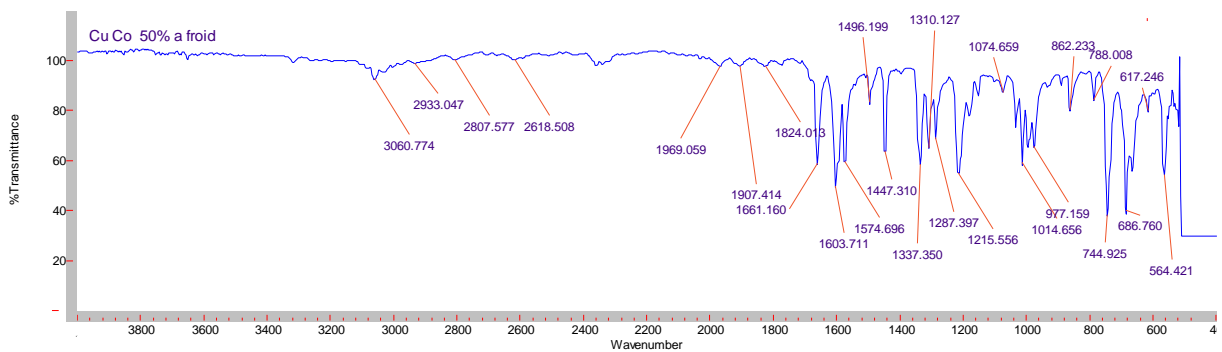
Chalcone à T ambiante avec KOH et sans eau :

Annexe 2 :



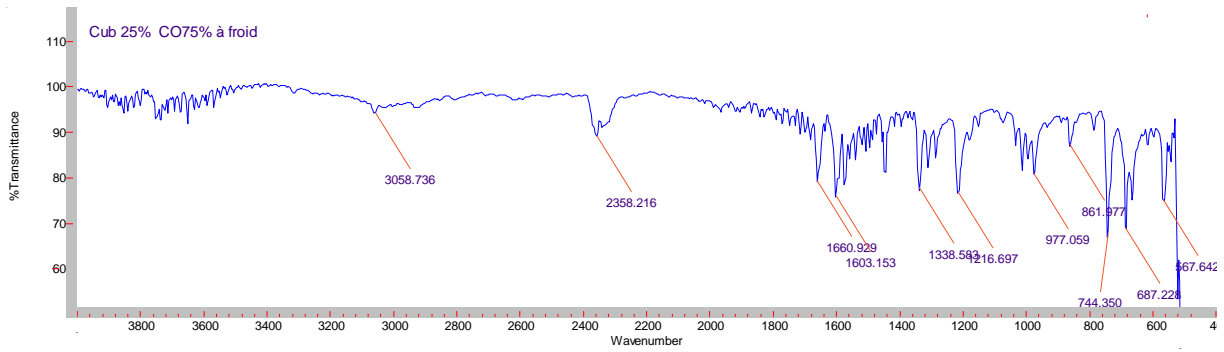
Chalcone à T=60°C avec KOH :

Annexe 3 :



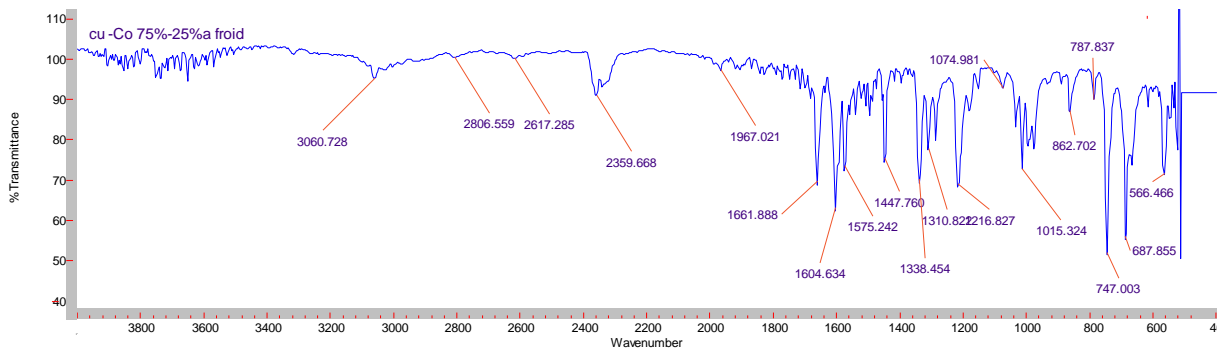
Chalcone à T ambiante avec cata Cu-Co 50% :

Annexe 4 :



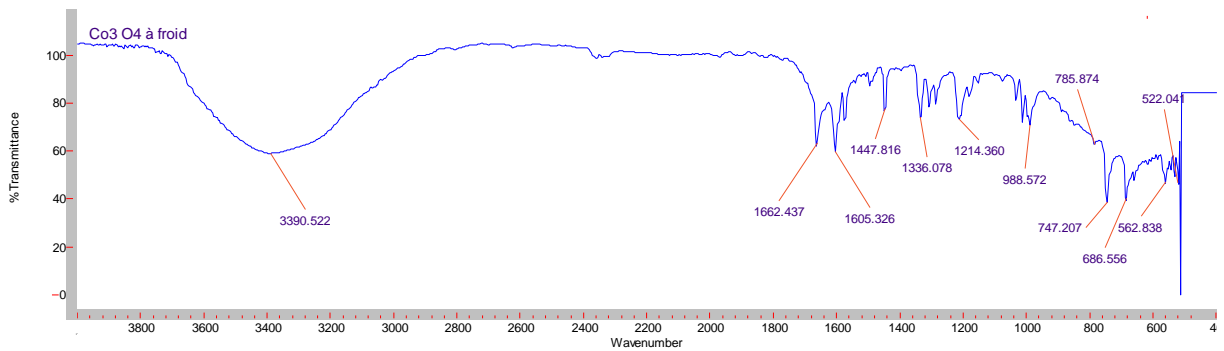
Chalcone à T ambiante avec cata Cu₂₅-Co 75 :

Annexe 5 :



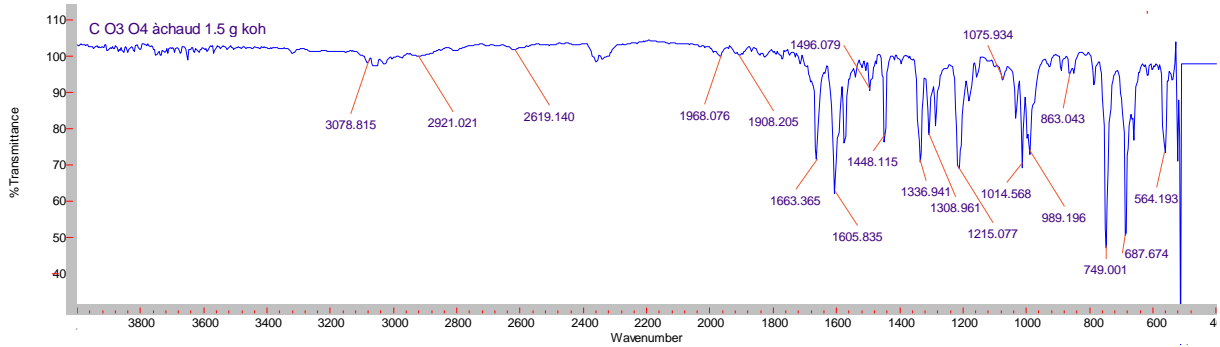
Chalcone à T ambiante avec cata Cu₇₅-Co₂₅ :

Annexe 6 :



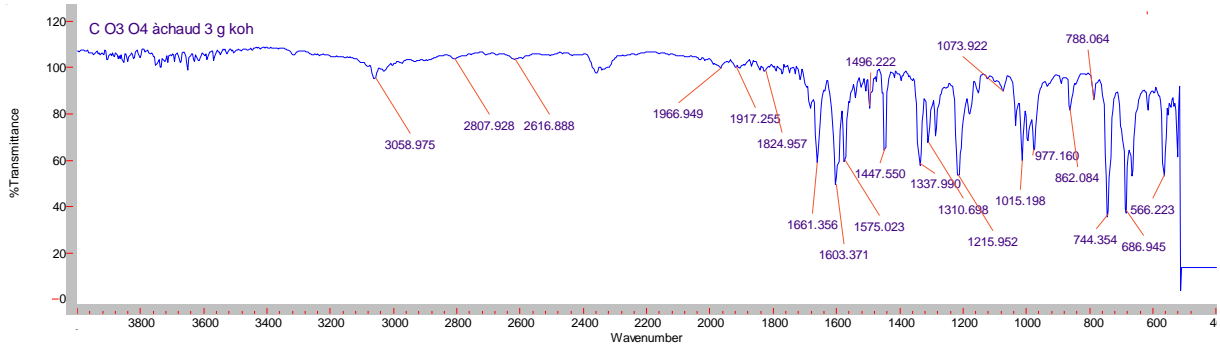
Chalcone à T ambiante avec Co₃O₄ :

Annexe 7 :



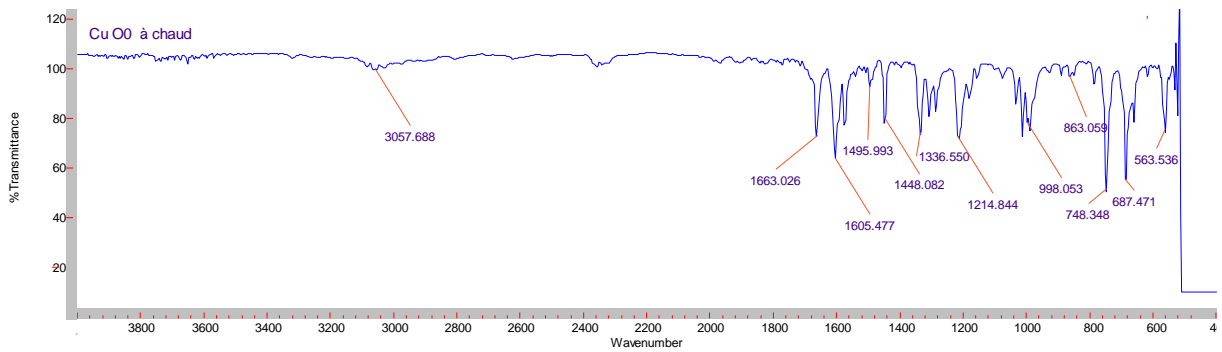
Chalcone à T=60°C avec Co_3O_4 et KOH :

Annexe 8 :



Chalcone à T=80°C avec Co_3O_4 et KOH :

Annexe 9 :



Chalcone à T=80 avec CuO

Résumé :

Dans cette étude nous sommes intéressés à la synthèse de chalcone qui constitue un champ de recherche très vaste, en raison de leurs propriétés variées, et pour ce but qu'on a basé notre travail sur la synthèse de chalcone par la méthode de condensation de *Claisen-Schmidt* qui est une méthode simple et facile à appliquer ,en changeant à chaque fois un des paramètres de la réaction et cela était dans la première partie, cette voie nous a permis d'avoir des résultats intéressants avec des bons rendements.

Dans la deuxième partie on a catalysé la synthèse de chalcone par des oxydes mixtes $(Cu_x-Co_{1-x})O_4$, cette voie nous a amené à avoir des excellents rendements.

La caractérisation de la chalcone synthétisée a été effectuée par spectroscopie infrarouge et spectroscopie résonance magnétique nucléaire des protons.

Les mots clés : chalcone, condensation de Claisen-Schmidt, des oxydes mixtes $(Cu_x-Co_{1-x})O_4$.

Abstract:

In this study we are interested to the synthesis of chalcone which constitute a vast field of research, because of their varied properties, and for this purpose that we have based our work on the synthesis of chalcone by the method of condensation of Claisen-Schmidt which is a simple and easy to handle method, changing every time one of the parameters of the reaction and this was in the first step and this way gave us interesting results and good yields.

The second part was based on the synthesis of chalcone using mixed oxides $(Cu_x-Co_{1-x}) O_4$ and this path led us to excellent yields.

Characterization of the chalcone was performed by infrared spectroscopy and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy.

Key words: chalcone, Claisen-Schmidt condensation, mixed oxides $(Cu_x-Co_{1-x}) O_4$.

ملخص:

في هذه الدراسة نحن مهتمون بتحضير الكالكونات التي تشكل مجالاً واسعاً من الأبحاث ، بسبب خصائصها المتنوعة ، ولهذا الغرض قمنا بعملنا على تركيب الكالكونات بطريقة تكثيف Claisen-Schmidt وهي طريقة بسيطة وسهلة في التعامل ، تتغير في كل مرة واحدة من معالم التفاعل وهذا كان في الخطوة الأولى وهذه الطريقة أعطتنا نتائج مثيرة للاهتمام وعوائد جيدة. واستندت المرحلة الثانية على تحضير chalcone باستخدام أكاسد مختلطة $(Cu_x-Co_{1-x}) O_4$ ، وهذا الطريق أدى بنا إلى عوائد ممتازة.

تم تنفيذ توصيف الكالكون بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء وبروتون الطيف النووي المغناطيسي
الكلمات المفتاحية: الكالكون ، تكاثف Claisen-Schmidt ، أكاسد مختلطة $(Cu_x-Co_{1-x}) O_4$.