

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA- BOUMERDES
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE DE MAGISTER

Pour l'obtention du titre de

Magister en Chimie

Option : Sciences Chimiques

THEME

**Contribution à l'étude des réactions acido-catalysées
par les solides sans solvant et sous irradiation micro-ondes.
Synthèse de produits naturels selon la réaction de Thiele Winter**

Présenté par :

M^{elle} SI HADJ MOHAND LAMIA

Soutenu le **12 Mars 2008**

Devant le jury composé de :

Mr DJELALI. N
Mr HAMMOUDI. K
M^{me} DELLAH. S
Mr HAMMADI. M

Professeur. UMBB
Professeur. UMBB
C de recherches. UMMTO
Professeur. UMBB

Président
Examineur
Examinatrice
Rapporteur

Année universitaire : **2007/2008**

REMERCIEMENTS

En tout premier lieu, je tiens à remercier mon promoteur *Mr le professeur Hammadi Mohamed* qui, non seulement a encadré ce mémoire mais m'a aidé à le porter jusqu'au bout. Votre enthousiasme, votre rigueur scientifique, votre persévérance, votre totale disponibilité sont pour moi des exemples. Sans vous ce travail n'aurait jamais pu aboutir.

Un grand merci pour *Mr le professeur Djelali* d'avoir accepté de présider le jury de mon mémoire et honorer ainsi ma soutenance. Aussi, pour toutes ses aides durant toute la période de préparation de ce mémoire.

Un grand merci, aussi à *Mr le professeur Hammoudi* d'avoir accepté d'être présent le jour de la soutenance comme membre de jury et juger ainsi mon travail.

J'exprime mes remerciements à *M^{me} Dellah* pour avoir accepté d'être présente le jour de la soutenance comme membre de jury et juger ainsi mon travail.

Un grand merci à *Mr le professeur Hachemi* de m'avoir accueillie au laboratoire, de m'avoir permis d'utiliser le four à micro-ondes et de réaliser ainsi mes réactions de synthèse dans de bonnes conditions.

Ce travail de mémoire a pu se dérouler dans de bonnes conditions grâce à tous les laborantins de département de chimie : *Mr Kahouadji, Mr Boutiche, M^{me} Benterzi, Mr Salim*, qui ont pu m'offrir des conditions de travail les plus favorables (produits et verreries).

Je tiens à remercier *M^{elle} Djaouida* et la laborantine *Samia* de m'avoir accueillie aux laboratoires et me permettre ainsi de réaliser les analyses de l'UV-Visible.

Que *M^{elle} Saida*, la bibliothécaire trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour son aide moral durant toute la durée de préparation de ce travail.

Je ne peux pas oublier l'aide d'autres gens de *Tizi-Ouzou* : le chef et le magasinier de département de chimie à *Oued-Aissi Mr Dellah* et *Mr Halouane*, aussi le magasinier de département de biologie à *Hasnaoua*, pour leur grand aide concernant les produits.

Enfin, merci à vous Lecteur de vous pencher sur mon travail. J'ai écrit ce manuscrit en tentant de le rendre le plus agréable à lire, en espérant que vous, Lecteur, vous lisez un peu plus loin que les remerciements.

DÉDICACES

Je dédie ce mémoire à mes très chers parents, à mes très chères sœurs, à mes très chers frères, à mes belles sœurs, à mes beaux-frères, à mes nièces, à mes neveux, à mes amis, à mes copines de Tizi-Ouzou et de Boumerdès, à mes copines de chambre, à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation, à tous ceux qui m'estiment et que j'estime, à tous les gens avec qui j'ai partagé des moments d'études ou de travail ou de loisirs ou de joie, à vous tous, je dédie ce mémoire.

Lamia

Liste des figures

Figure	page
I.1.1 Structure générale d'une zéolithe.....	3
I.1.2 Unités de construction des zéolithes. Tétraèdres $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ liés par un sommet.....	3
I.1.3 Schéma de structure de zéolithes.....	4
I.1.4 Site acide de Brønsted.....	7
I.1.5 Site acide de Lewis.....	8
I.2.1 Représentation schématique de l'assemblage d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique (structure d'une argile 1 : 1).	10
I.2.2 Représentation schématique de la structure cristalline de la montmorillonite.....	14
I.4.1 Le schéma descriptif d'un four à micro-ondes ordinaire.....	18
I.4.2 Four à micro ondes.....	20
I.4.3 Le magnétron.....	20
II.2.1 Montage de piègeur à eau (Dean-Stark).....	39
III.1.1 Soxhlet.....	52

Liste des tableaux

Tableau	page
I.1.1 Caractéristiques de certaines zéolithes utilisées dans le raffinage.....	4
I.2.1 Classification simplifiée des minéraux argileux en fonction de la structure de leur feuillet élémentaire.	12
II.2.1 Préparation sans solvant des acides aryloxyacétiques sous irradiation micro-ondes.	44
II.2.2 Comparaison sous irradiation micro-ondes.....	47
III.1.1 Préparation des phtalocyanines pures sous irradiation micro-ondes.....	53
III.1.2 Longueurs d'onde $\lambda(\text{Å})$ maximale dans les spectres visibles d'absorption.....	53

Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

ETUDE DES CATALYSEURS SOLIDES ACIDES ET DES MICRO-ONDES

I. Présentation des catalyseurs solides et les micro-ondes en chimie organique.....	2
I.1 Les zéolithes	2
I.2 Les argiles.....	8
I.3 Les solides amorphes.....	15
I.4 Utilisation des micro-ondes en synthèse organique.....	16
♦ Introduction.....	16
I.4.1 Définition.....	17
I.4.2 Principe de fonctionnement.....	17
I.4.3 Application des micro-ondes en chimie.....	21
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	23

CHAPITRE I

UTILISATION DES CATALYSEURS SOLIDES EN PRESENCE DE SOLVANT

I.1 Réactions d'estérification.....	27
I.1.1 Généralités sur les réactions d'estérification.....	27
I.1.2 Les esters de sucre d'acide gras.....	28
I.1.3 Estérification de glucose.....	29
♦ Synthèse de 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- α -D-glucopyranose.....	29

I.1.4 Estérification de l'acide L-tartrique.....	30
♦ Synthèse de tartrate de diéthyle.....	30
♦ Synthèse de diacétate d'anhydride L- tartrique.....	31
♦ Synthèse de diméthylène-L-tartrate.....	31
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	34

CHAPITRE II

UTILISATION DES CATALYSEURS SOLIDES EN ABSENCE DE SOLVANT

II.1 Utilisation des catalyseurs solides en absence de solvant à T ambiante.....	35
II.1.1 Conversion du groupement carbonylé.....	35
♦ Synthèse de Bis (diacétoxy) méthyl benzène.....	35
♦ Synthèse de 2-Bis (éthylthio) méthyl benzène.....	36
♦ Synthèse de 2-Bis (phénylthio) méthyl benzène.....	37
II.2 Les réactions sans solvant sous activation micro-ondes.....	37
II.2.1 Réactions d'alkylation.....	37
♦ Généralités sur les réactions d'alkylation.....	37
♦ Synthèse de paratertiobutyltoluène.....	39
♦ Alkylation de naphthalène.....	41
♦ Alkylation du diphenyle.....	42
II.2.2 Synthèse des acides aryloxyacétiques et leurs applications en chimie fine.....	42
♦ Préparation sèche des aryloxyacétiques sous irradiation micro-ondes.....	42
♦ Synthèse des aures à partir des acides aryloxyacétiques.....	45
♦ Synthèse de 2H-naphto [2,1-b] furan-1-one.....	46
♦ Synthèse de 2-arylméthylène 3 (2)- naphtofuranone.....	46
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	48

CHAPITRE III
ESTERIFICATION ET OXYDATION DES QUINONES
SELON THIELE WINTER

III.1 Oxydation des phénols en quinones.....	50
III.1.1 Préparation des phtalocyanines métalliques.....	50
III.2 Utilisation des phtalocyanines métalliques dans l'oxydation des phénols.....	53
III.2.1 L'oxydation de phénol.....	54
III.2.2 L'oxydation de 1-naphtol.....	54
III.3 Préparation des produits naturels selon Thiele Winter.....	55
III.3.1 Acétylation de la naphtoquinone.....	55
III.3.2 Oxydation du 1,2,4-triacétate de naphtyle.....	56
III.3.3 Acétylation de Lawsone.....	56
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	59
CONCLUSION GENERALE.....	60

PARTIE EXPERIMENTALE

CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	62
--------------------------------	----

CHAPITRE I

UTILISATION DES CATALYSEURS SOLIDES EN PRESENCE DE SOLVANT

I.1 Réactions d'estérification.....	64
I.1.1 Synthèse de 1,2,3,4,6 – penta –O – acétyl – α - D – glucopyranose.....	64
I.1.2 Synthèse de tartrate de diéthyle.....	65
I.1.3 Synthèse de diacétate d'anhydride –L- tartrique.....	66
I.1.4 Synthèse de diméthylène –L- tartrate	66

CHAPITRE II

UTILISATION DES CATALYSEURS SOLIDES EN ABSENCE DE SOLVANT

II.1 Réactions sans solvant à température ambiante.....	68
II.1.1 Synthèse de Bis (diacétoxy) méthyl benzène.....	68
II.1.2 Synthèse de 2-bis (éthylthio) méthyl benzène.....	68
II.1.3 Synthèse de 2-bis (phénylthio) méthyl benzène.....	69
II.2 Réactions sans solvant sous activation micro-ondes.....	70
II.2.1 Synthèse de 1-Méthyl 4-tertiobutyl benzène.....	70
II.2.2 Synthèse de 1,4-ditertiobutyl naphtalène.....	71
II.2.3 Synthèse de Bis (paratertiobutyl phényl).....	72
II.2.4 Préparation des acides aryloxyacétiques et leurs applications en chimie fine.....	73
♦ Synthèse de l'acide phénoxyacétique.....	74
♦ Synthèse de l'acide (3-méthyl) –phénoxyacétique.....	75

♦ Synthèse de l'acide 2-naphtoxyacétique.....	76
II.2.5 Synthèse des aurones à partir des acides aryloxyacétiques.....	77
♦ Synthèse de 2H-naphto [2,1-b] furan-1-one.....	77
♦ Synthèse de 2-(Phénylméthylène)-2H-naphto[2,1-b]furan-1-one	78

CHAPITRE III

ESTERIFICATION ET OXYDATION DES QUINONES

SELON THIELE WINTER

III.1 Préparation des phtalocyanines métalliques	80
III.1.1 Phtalocyanine de cuivre.....	80
III.1.2 Phtalocyanine de fer.....	80
III.1.3 Phtalocyanine de cobalt.....	81
III.2 Oxydation des phénols	81
III.2.1 Synthèse de 1,4-Benzoquinone.....	82
III.2.2 Synthèse de 1,4-Naphtoquinone.....	83
III.3 Acétylation des naphtoquinones.....	84
III.3.1 Synthèse de 1,2,4-triacétate de naphthyle.....	84
III.3.2 Synthèse de 2-hydroxy 1,4-naphtoquinone	84
III.3.3 Synthèse de 2,3-dihydroxy 1,4-naphtoquinone.....	85

PARTIE THÉORIQUE

INTRODUCTION GENERALE

Les techniques catalytiques jouent un rôle important dans le développement et la croissance de l'industrie chimique. La catalyse hétérogène a pour but de diminuer et contrôler la pollution de l'environnement, avec les dégagements et les émissions toxiques de l'industrie chimique.

Les catalyseurs solides offrent de nombreux avantages par rapport aux catalyseurs classiques du point de vue facilité d'emploi, absence de corrosion, sélectivité, respect de l'environnement et récupération du catalyseur pour de nouvelles utilisations.

Les propriétés des argiles, zéolithes et phosphate de zirconium, sont essentiellement caractérisées par l'activité de surface, une acidité de Brønsted et une meilleure sélectivité.

Le chauffage traditionnel des mélanges réactionnels est souvent lent, et il peut parfois mener à des surchauffes et la décomposition du substrat et du produit. Nous avons choisi la technique d'activation sous irradiation micro-ondes afin de réduire le temps de réaction, augmenter le rendement et avoir une meilleure sélectivité.

Le but de notre présent travail est de montrer l'utilisation de la technique d'activation sous micro-ondes couplée à la catalyse hétérogène dans les réactions sèches en synthèse organique. Pour mieux illustrer cela, notre travail se présente de la manière suivante :

Dans une première partie, nous nous consacrons à l'utilisation des catalyseurs solides acides dans des réactions chimiques en présence de solvant. Nous utiliserons ensuite ces aluminosilicates acides dans les réactions organiques en absence de solvant :

- Soit à température ambiante,
- Soit par activation sous irradiation micro-ondes.

Dans une deuxième partie, nous avons mis à profit cette technologie pour préparer des phtalocyanines métalliques et les utiliser comme catalyseurs solides d'oxydation dans la synthèse des produits naturels ayant des propriétés antibiotiques.

I Présentation des catalyseurs solides et des micro-ondes en chimie organique

◆ Généralités sur les catalyseurs solides en chimie organique

Actuellement de nombreuses réactions industrielles utilisent les catalyseurs solides car ils apportent une simplification du protocole expérimental et constituent un facteur supplémentaire dans la protection de l'environnement (recyclage du produit).

Ces catalyseurs solides sont à la fois efficaces et faciles à mettre en œuvre. Les réactifs se concentrant dans les pores et les sites catalytiques à la surface permettent une mise en contact plus favorable.

Les propriétés essentielles de ces solides (surface spécifique, acidité...) et leurs applications particulières en catalyse hétérogène permettent selon leur structure de distinguer plusieurs types.

I.1 Les zéolithes

I.1.1 Composition et structure

La zéolite ou zéolithe étant un solide microporeux (du latin zeolithus, du grec zéo : « bouillir » et litos : « la pierre »), est un minéral appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés de métaux des groupes I_A et II_A du tableau périodique des éléments, de composition proche de celle des argiles [1].

Les zéolithes sont des aluminosilicates, parfaitement cristallisés [2]. Naturels ou synthétiques, en structures stables présentant une microporosité structurelle très régulière, dans laquelle les cations sont aussi mobiles que dans un liquide [3].

Les zéolithes sont sillonnées de canaux très fins de diamètre de l'ordre de nanomètre. Le plus souvent, les industriels utilisent des zéolithes synthétiques comme les zéolithes A, X, Y et ZSM-5 [4,5].

La formule générale exprimant la composition d'une zéolithe est la suivante:
 $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] m H_2O$ où les cations M de valence n compensent les charges négatives du squelette aluminosilicique.

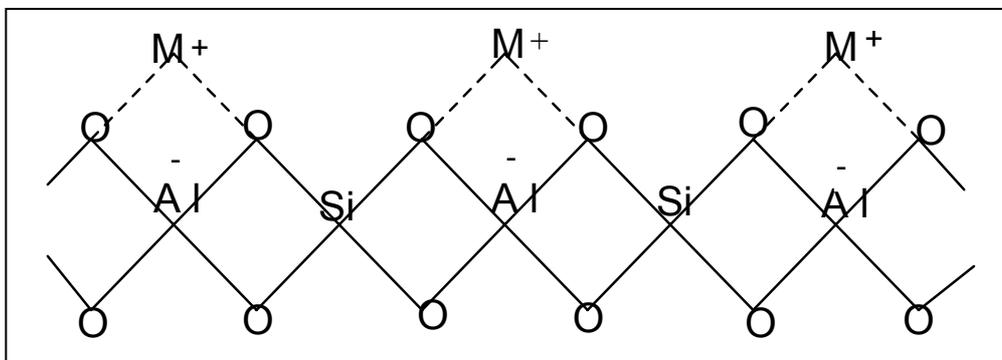


Fig.I.1.1 Structure générale d'une zéolithe [3]

La structure des zéolithes dépend du rapport atomique Silicium / Aluminium. Le réseau tridimensionnel est tel que des molécules de dimensions appropriées peuvent s'insérer entre les canaux.

Les unités primaires de construction des zéolithes sont les tétraèdres $[SiO_4]^{4-}$ et $[AlO_4]^{5-}$ reliés par partage de sommets en formant des ponts oxygénés coudés [6].

L'aluminium tricoordiné porte une charge négative dans cet environnement tétraédrique. Cette charge est neutralisée par le cation compensateur.

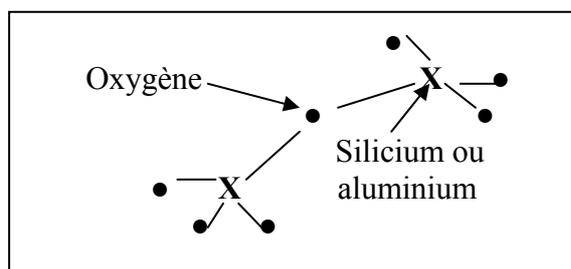


Fig.I.1.2 Unités de construction des zéolithes. Tétraèdres SiO_4/AlO_4 liés par un sommet [6]

La structure des zéolithes est fondée sur une unité secondaire formée de 24 tétraèdres siliciques ou aluminiques liés entre eux ; c'est l'unité sodalite.

La zéolithe synthétique A de formule : $\text{Na}_{12} [(\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12}] 27 \text{H}_2\text{O}$; les atomes de Si et Al alternent strictement dont les unités sodalite sont empilées selon un arrangement primitif [6].

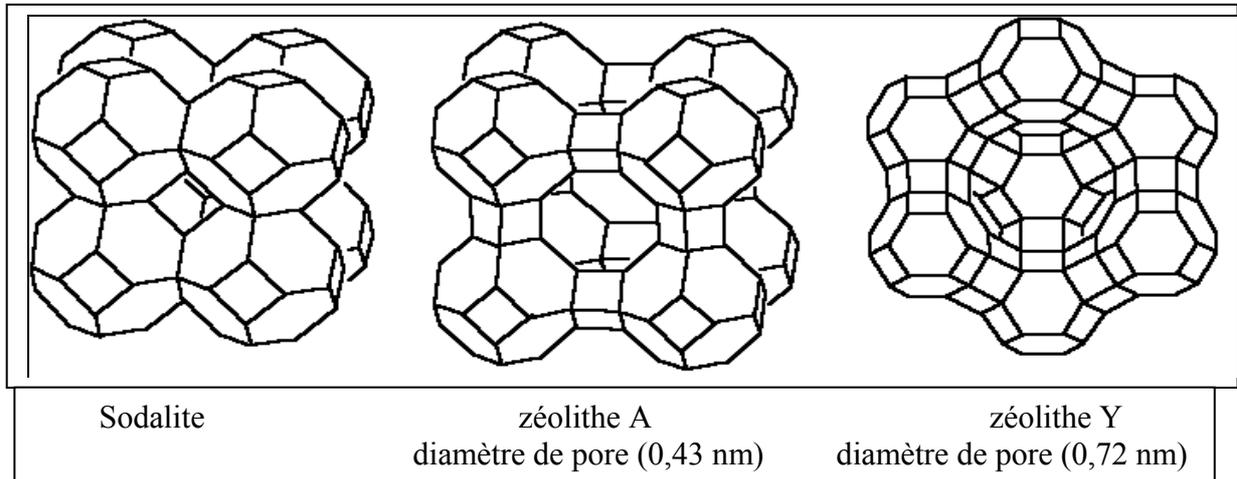


Fig.I.1.3 Schéma de structure de zéolites [1]

En accord avec les règles établies en 1978 par l'IUPAC, chaque type de charpente zéolithique est désigné par un code de trois lettres majuscules dérivant du nom du minéral ou d'un matériau synthétique type.

- FAU et MOR correspondent respectivement aux minéraux faujasite et mordénite;
- ZSM-5 (Zéolithe Socony Mobil-cinq)[2].

Tableau I.1.1 Caractéristiques de certaines zéolites utilisées dans le raffinage [7]

Zéolites et structure des pores	Diamètre des pores	Le rapport Si/Al	La taille relative des pores
Faujasite (Y), 3-D,	7,4 Å	1,5 – 3,0	Larges pores
Zéolithe Béta, 3-D,	7,3 × 6,5 et 5,6 × 5,6 Å	10-100	Larges pores
Mordénite 2-D	7 × 6,5 et 5,7 × 2,6 Å	4-5-5	Larges pores

Etude des catalyseurs solides acides et des micro-ondes

Zéolithe	0,5 - 0,6 nm	1-100	pores moyens
----------	--------------	-------	--------------

I.1.2 Propriétés et utilisation des zéolites

Sa composition chimique et sa structure particulière confèrent aux zéolithes des propriétés :

- d'échangeurs d'ions : La capacité d'échange est liée au nombre de cations dits de compensation. La capacité d'échange est importante si le rapport silicium/aluminium est faible, car chaque cation compensateur est associé à un atome d'aluminium.
- d'adsorbants : Les zéolithes déshydratées ont des structures poreuses très ouvertes, donc une grande surface interne et elles peuvent adsorber de grandes quantités de substances autres que l'eau.

La chabazite (CHA) a été la première zéolithe utilisée dès 1932, car elle pouvait adsorber et retenir des petites molécules comme l'acide formique et le méthanol, mais pas le benzène ou des molécules plus grandes.

La zéolithe A peut admettre une molécule de méthane mais elle exclut une molécule de benzène, plus grande.

La zéolithe A peut être modifiée afin de séparer des alcanes à chaînes linéaires (paraffines) et des hydrocarbures cycliques et ramifiés. Si les ions Na^+ sont remplacés par des ions Ca^{2+} , l'ouverture effective s'agrandit.

Le changement du rapport Si/Al permet d'ajuster l'ouverture des pores car l'augmentation de la proportion de Si doit :

- diminuer la taille de la maille et donc la taille des cavités.
- diminuer le nombre de cations, ce qui libère les canaux.
- rendre la zéolithe plus hydrophobe [6].

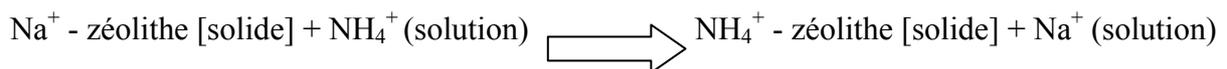
- de sélectivité moléculaire : La structure tridimensionnelle confère aux zéolithes une facilité d'adsorption sélective des molécules [8]. Cette sélectivité est due aux canaux et d'ouverture calibrée dans la structure des zéolithes. Cette sélectivité géométrique est

bien connue dans l'industrie par exemple la séparation des alcanes ramifiés et la séparation des composés aromatiques [9].

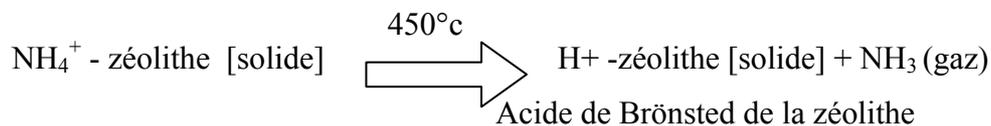
- supports actifs particulièrement intéressants pour la catalyse hétérogène [10].
- Catalyseurs

Les cavités des zéolithes fournissent une très grande surface interne qui peut loger jusqu'à 100 fois plus de molécules que la quantité équivalente de catalyseur amorphe [6], mais souvent les propriétés recherchées en catalyse sont faibles par la présence des cations compensateurs.

On effectue alors une modification des zéolithes. Il y a échange des cations de Na^+ par l'ion ammonium.



Un traitement thermique permet l'obtention de la forme acide : un acide de Brønsted de la zéolithe.



Un traitement thermique ultérieur élimine l'eau des sites de Brønsted, en laissant un ion Al tricoordiné jouant le rôle d'accepteur d'une paire d'électrons : un site de Lewis.

L'activité catalytique des zéolithes « décationisées » est attribuée à la présence de sites acides de Lewis ou de Brønsted sur les unités tétraédriques $[\text{AlO}_4]$ du squelette.

Les ions Na^+ compensent les charges du squelette des zéolithes, échangés par des protons par réaction avec un acide, ce qui forme des groupes hydroxyle de surface – les sites de Brønsted.

La surface des zéolithes peut ainsi présenter soit des sites acides de Brønsted, soit des sites acides de Lewis ou les deux, selon la façon dont la zéolithe a été préparée.

◆ L'acidité de Brönsted

Le réseau cristallin tridimensionnel d'une zéolithe se distingue par une alternance de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ avec des atomes de silicium tétravalent (Si^{4+}) et de tétraèdres $[\text{AlO}_4]^{5-}$ avec des atomes d'aluminium trivalent (Al^{3+}).

La charge négative ainsi créée est compensée par des ions NH_4^+ ou H^+ qui agissent comme acides de Brönsted forts à l'interface solide-gaz. Les sites acides de Brönsted auront une force acide qui dépend de leur environnement, c'est à dire qu'ils dépendent de la composition chimique et de la structure de la zéolithe [11].

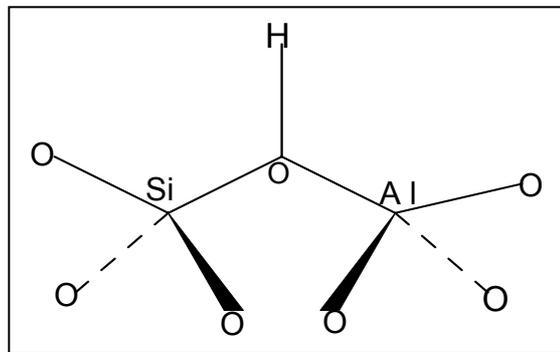


Fig.I.1.4 Site acide de Brönsted [12]

◆ L'acidité de Lewis

Les sites de Lewis (sites accepteurs de paires d'électrons) sont attribués à la formation de cluster oxydes chargés positivement ou à des ions dans la structure poreuse des zéolithes. Ces espèces, typiquement constitués d'alumine ou Silice /Alumine, sont créés :

- Soit par l'extraction d'atomes Al de réseau (formation d'alumine extra réseau),
- Soit par des cations métalliques échangés avec les protons des sites de Brönsted. Selon la nature de ces cations métalliques, ces sites acides peuvent contenir des groupements hydroxyles (par hydrolyse partielle).

Il apparaît que le premier type d'acidité de Lewis (clusters d' Al_2O_3) octaédriquement et tétraédriquement coordonnés sont généralement plus forts que les cations

métalliques échangeables [13]. Ces espèces sont généralement créées par extraction d'atomes Al hors de la structure zéolithique cristalline, par traitement de la vapeur à des hautes températures, sous forme d'espèces oxohydroxydes ou oligomériques [14], neutres ou chargées.

Non seulement, les sites acides de Lewis peuvent modifier l'acidité de Brønsted, mais ils vont également agir par diverses façons sur les propriétés des catalyseurs (de type tamis moléculaire). Ainsi à l'approche de ce type de site, les molécules sont polarisées, leur réactivité est alors augmentée [15,16].

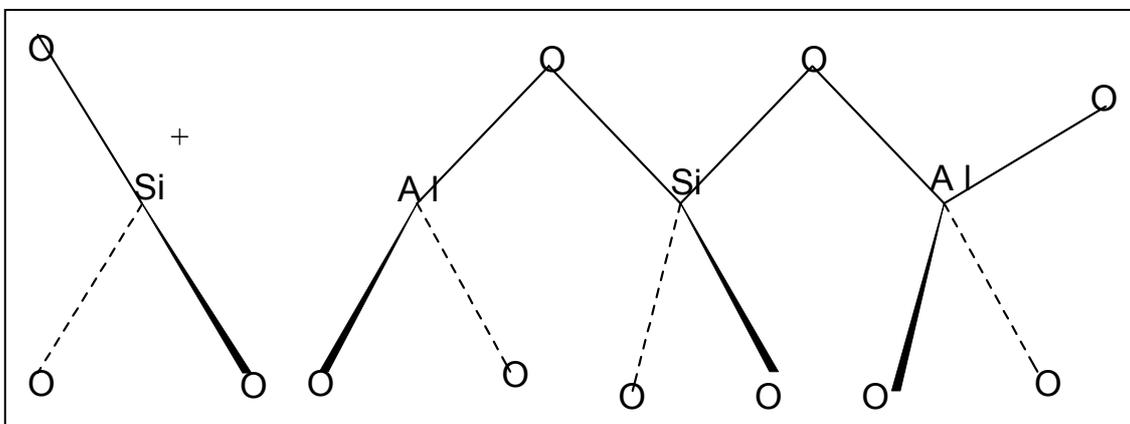


Fig.I.1.5 Site acide de Lewis [12]

I.2 Les argiles

I.2.1 Généralités

Les argiles sont des aluminosilicates possédant une structure lamellaire bidimensionnelle (2D). Elles constituent un matériau très utile pour l'homme et représente 70% de l'écorce terrestre.

Ils sont en général constitués essentiellement par des minéraux qui sont les silicates hydratés de l'aluminium et/ou de magnésium, avec des quantités significatives de fer, nickel, chrome et autres cations dans la structure cristalline comme une substitution isomorphe.

L'échange des cations spécifiques peut générer des centres actifs dans les minéraux argileux, les rendre des catalyseurs, qui peuvent être utilisés pour un grand nombre de réactions chimiques en industrie [17,18].

I.2.2 L'organisation structurale des argiles

Avant de commencer la description de la structure minérale des argiles, il convient de bien définir les différents éléments qui constituent cette structure :

- Couche : c'est l'unité de base de la structure. Elle est constituée de motifs tétraédriques T (SiO_4) ou octaédriques O (AlO_6).
- Feuillet : il est formé de l'empilement de couches et constitue une unité physiquement indépendante. Il existe 3 types de feuillets :
 - Les feuillets 1 : 1, composés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (exemple : les kaolinites) (T O),
 - Les feuillets 2 : 1, formés par une couche octaédrique pris en sandwich entre deux couches tétraédriques (exemple : les smectites) (TOT),
 - Les feuillets 2 : 1 :1, composés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques avec une couche octaédrique en interfoliaire (cas des chlorites) (TOTO).
 - Espace interfoliaire : c'est l'espace qui se trouve entre les feuillets, il peut être vide, mais contient le plus souvent des cations interfoliaires.
 - Unité structurale : elle est formée de l'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire.

Les couches tétraédriques sont essentiellement composées d'oxydes de silicium.

Les tétraèdres sont reliés les uns aux autres par trois de leurs sommets ; chaque tétraèdre partage donc trois atomes d'oxygène avec les tétraèdres adjacents (liaisons Si-O-Si). Ces oxygènes partagés entre les tétraèdres forment un plan basal de symétrie hexagonale,

appelé plan siloxane. Le quatrième oxygène pointe dans une direction perpendiculaire au plan basal et il est appelé oxygène apical.

Les couches octaédriques sont composées d'oxyhydroxydes de différents cations : Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} pour les plus courants. Les liaisons entre les octaèdres sont assurées par quatre oxygènes pontants.

La liaison entre les deux couches se fait par l'intermédiaire des oxygènes apicaux qui appartiennent aussi à un octaèdre du feuillet octaédrique (liaisons Al-O-Si) (voir Fig. I.2.1). Les anions de la couche octaédrique non liés à la couche tétraédrique sont, en fait, des groupements hydroxyles (OH).

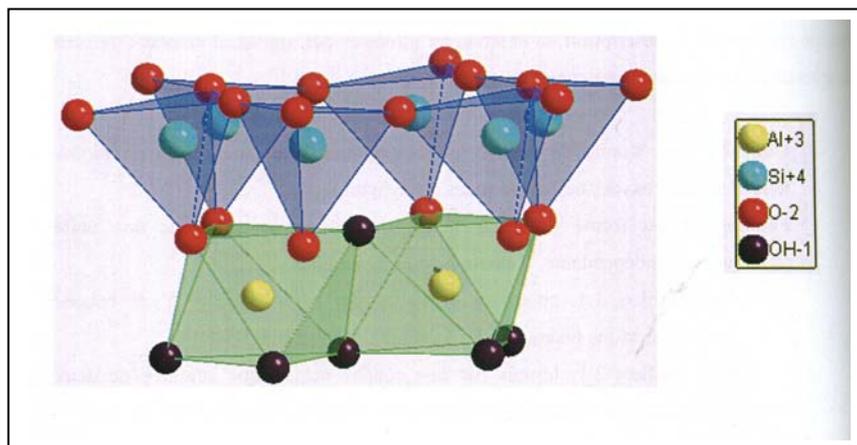


Fig.I.2.1 Représentation schématique de l'assemblage d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique (structure d'une argile 1 : 1) [19]

Les cations se trouvant au centre des tétraèdres et des octaèdres peuvent être remplacés par d'autres cations de taille voisine (le cation doit tenir dans le site tétraédrique ou octaédrique) mais pas nécessairement de même valence. On parle alors de substitution isomorphe car les dimensions du feuillet restent quasiment inchangées.

Les substitutions les plus courantes sont Al^{3+} au lieu de Si^{4+} dans le feuillet tétraédrique et, pour le feuillet octaédrique, Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} à la place de Al^{3+} ou encore Fe^{2+} à la place de Mg^{2+} .

Les substitutions par un ion de valence inférieure entraînent un excès de charges négatives appelé charge permanente négative de surface de l'argile. Cette charge négative est alors compensée par des cations qui se placent dans l'espace interfoliaire ou par une couche octaédrique d'hydroxydes (cas des chlorites).

Enfin, dans la couche octaédrique certains sites cationiques peuvent être vacants. Dans ce cas, si seulement deux sites sur trois sont occupés par des cations on parle de minéral dioctaédrique, si tous les sites sont occupés le minéral est trioctaédrique [20,21,22,23].

I.2.3 Classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont classés d'abord en «type de couches », différenciés par le nombre de feuillets tétraédriques et octaédriques qui sont combinés, et puis par des «groupes », différenciés par le type de substitution isomorphe de cations qui est produit [24].

Ainsi, suivant leur structure les argiles sont subdivisées en famille, chacune ayant des propriétés physico-chimiques caractéristiques.

Les trois groupes 2 : 1 sont différenciés en deux principales caractéristiques. La charge de la couche généralement diminue dans l'ordre illite / vermiculite / smectite. Le groupe de la vermiculite est distingué du groupe des smectites par un grand degré de substitutions isomorphes dans le feuillet tétraédrique [24,25].

Parmi les smectites dioctaédriques, ceux pour lesquels la substitution de Al pour Si dans le feuillet tétraédrique excède celle de Fe (II) ou Mg pour Al dans le feuillet octaédrique sont nommés beidellite, et ceux pour lesquels l'inverse est vrai sont nommés la montmorillonite [26].

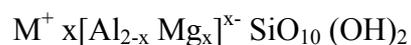
Tableau I.2.1 Classification simplifiée des minéraux argileux en fonction de la structure de leur feuillet élémentaire [23].

Type de feuillet	Distance Basale (Å)	Charge interfoliaire	Minéraux dioctaédriques	Minéraux trioctaédriques	Minéraux principaux
1 :1	7,1-7,3	0,0	Kaolins	Serpentines	Kaolinite, dickite Chrysotile
2 :1	10,0	0,0	Pyrophyllite	Talc	Pyrophyllite
		0,0	Smectites		Talc
		0,3-0,6		Montmorillonite, Beidellite, nontronite	
		0,3-0,6		Smectites	Saponite, hectorite
		0,5-0,8	Vermiculites	Vermiculite	
0,8-1,0	micas	Muscovite, paragonite, Phengite, illite, Celadonite			
2 :1 :1	14	0,9-1,0	Chlorites	Chlorites	Donbassite
		0,9-1,0	Chlorites		Cookeite, sudoite
		0,9-1,0			Clinochlore, chamosite

I.2.4 Structure de la montmorillonite

Les montmorillonites se caractérisent par une structure en feuillets d'aluminosilicates [27] type 2 :1 empilés les uns sur les autres. Ces feuillets sont constitués de trois couches TOT, la couche octaédrique O (AlO₆) est en sandwich entre deux couches tétraédriques T (SiO₄). Les feuillets gonflent par hydratation.

La formule générale des montmorillonites est la suivante :



La structure TOT n'est pas complètement plane. Une partie des atomes d'aluminium (Al) peut être remplacée par des atomes de Mg ou de Fe divalent. Il y a apparition de charge

négative qui est compensée par des cations interstitiels échangeables (K^+ , Ca^{++} , Na^+ ...) permettant à la montmorillonite d'être électriquement neutre.

Les argiles montmorillonites sont utilisées comme supports inorganiques en synthèse organique. Elles peuvent être utilisées comme des catalyseurs efficaces et souples pour des réactions variées [28].

L'acidité de la surface solide de la montmorillonite est la capacité de ces surfaces à convertir une base neutre adsorbée en son acide conjugué.

$$H_0 = Pk_{BH^+} + \log B/[BH^+]$$

$$H_0 \text{ de Mont-Na} = +1$$

Les montmorillonites acides Mont-H (comme par exemple la KSF) possèdent une force d'acidité de Hammett de : $H_0 = -8,2$ [29].

La fonction d'acidité de Hammett est une balance logarithmique sur laquelle 100 pour cent d'acide sulfurique ont un H_0 de -12 et HNO_3 a un H_0 de -5 [30].

Les montmorillonites acides type KSF sont :

- Facilement recyclables (on peut les récupérer par simple filtration),
- non corrosives [31,32],
- économiques,
- utilisables dans les réactions en flux (classique, solvant),
- stables thermiquement et électriquement en milieu oxydant,
- des acides de Brønsted solides au regard de l'acide chimique (H_2SO_4).

Les montmorillonites peuvent être modifiées par un simple échange cationique pour donner des montmorillonites plus efficaces qui peuvent faire office de simples supports comme dans le cas du réactif supporté le clayfen (Fe-Mont) [33].

I.2.5 Formule et propriétés de la montmorillonite

Formule générale (pour la demi – maille) $Si_4O_{10} (Al_{(2-x)} R_x^{2+}) (OH)_2 C.E_x n H_2O$.

R^{2+} est constituée par le magnésium dans les montmorillonites types. Elle a été décrite par Damour et Salvetat en 1847 [34]. On en trouve de très nombreuses variétés chimiques où R est remplacé par différents cations divalents, Fe, Mn, Cr et V [35]. Les espèces inter-couches sont : Na^+ (le cas de la bentonite), K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} utilisés pour catalyse sélective, les cations échangés (C.E_x) sont : H^+ , Al^{3+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} [36].

Les cations inter-couches sont échangeables, permettant ainsi l'altération de la nature acide du matériau par un simple procédé d'échange d'ions [37]. Dans les années dernières la montmorillonite en particulier la montmorillonite K-10 émerge comme un catalyseur acide efficace en chimie organique.

Celle là peut être préparée par la calcination de la montmorillonite. Les montmorillonites sont modifiées par simple échange cationique pour donner des montmorillonites plus efficaces comme Fe^+ Montmorillonite, clayfen, claycop [38].

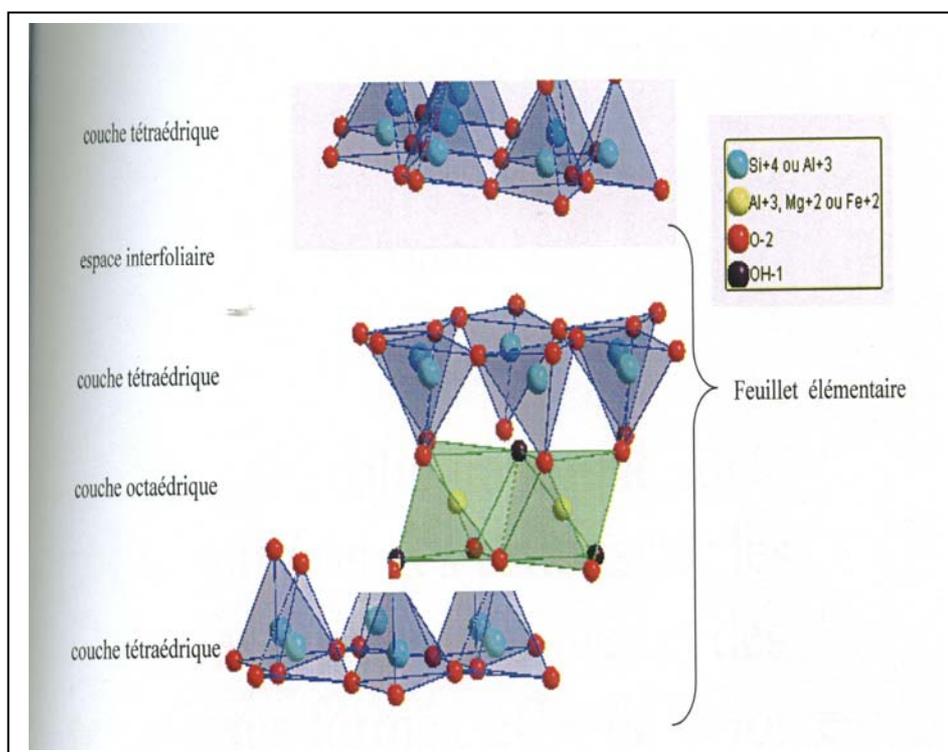


Fig.I.2.2 Représentation schématique de la structure cristalline de la montmorillonite [19]

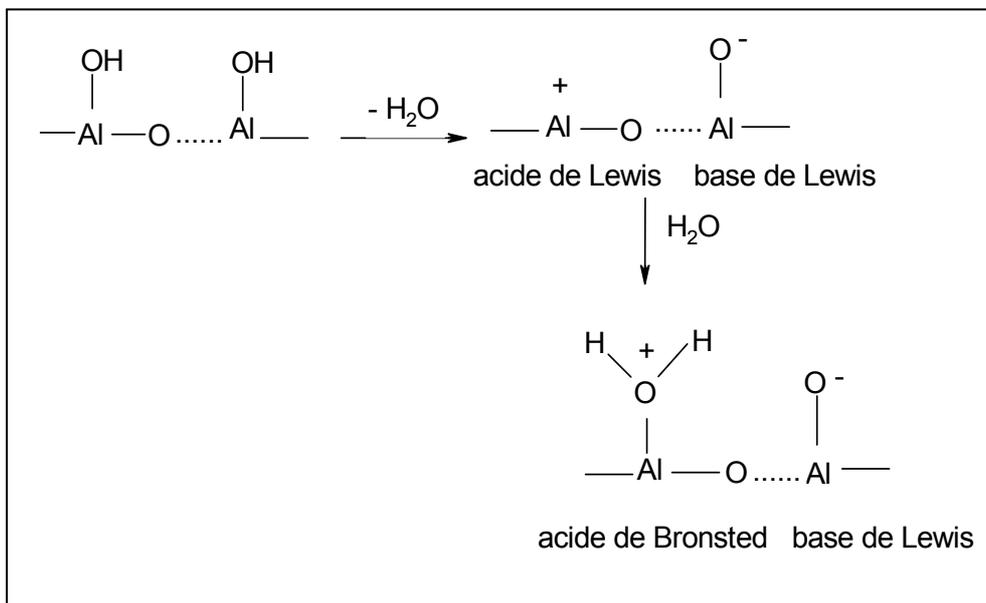
I.3 Les solides amorphes

Les solides amorphes sont utilisés comme catalyseurs du fait de leur surface spécifique importante.

Parmi ces solides amorphes, on peut citer :

- L'alumine Al_2O_3 ,
- La silice SiO_2 ,
- Le fluorure de potassium supporté sur alumine Al_2O_3/KF (fluorure alcalin : catalyseur hyperbasique) qui permet de déprotoner des acides carbonés ayant un pka très élevé.

L'alumine est utilisée en catalyse hétérogène dont on obtient des réactions sélectives. Elle est formée par un ensemble d'oxyde Al hydraté ou anhydre [39,40].



I.4 Utilisation des micro-ondes en synthèse organique

◆ Introduction

L'usage d'une technologie présentant un chauffage rapide et efficace pourrait se révéler moins dépensier en énergie. Le procédé d'activation par irradiation sous micro-ondes se présente comme une méthodologie peu utilisée dans les laboratoires de chimie organique [41,42].

Des exemples en synthèse d'utilisation des micro-ondes ne cessent d'apparaître. Ils mettent en évidence la grande efficacité des micro-ondes lorsque les réactions sont conduites sans solvant en milieu hétérogène [43].

La technique des micro-ondes a été utilisée depuis les années 1970 dans la chimie inorganique, **Giguere et Gedye** ont été les premiers qui l'ont utilisé pour l'accélération des réactions organiques et cela en 1986.

Le développement lent de cette technique dans la synthèse organique est attribué au contrôle et la reproductibilité limitée due à l'utilisation des fours à micro-ondes domestiques comme des réacteurs. La sécurité était une autre raison dès que des explosions ont été reportées [44].

Cependant, l'équipement commercial des micro-ondes disposé pour les synthèses organiques et le développement des techniques sans solvant, a permis à la chimie organique assistée par micro-ondes d'enregistrer un accroissement exponentiel dès le milieu des années 1990 [45].

Durant ces dix dernières années, l'activation micro-ondes a fait l'objet de nombreuses revues :

- La rapidité de chauffage ;
- L'amélioration accrue des rendements ;
- L'impact positif sur l'environnement ; sont considérés d'avantage offerts par cette technique de chauffage [46,47].

I.4.1 Définition

Dans le spectre électromagnétique, la partie des micro-ondes est située entre la radiation infra rouge, qui a des longueurs d'ondes courtes, et les fréquences radio.

Le domaine des longueurs d'ondes des micro-ondes est de 1mm à 1m, qui correspond à une bande de fréquence comprise entre 300GHz et 300MHz. Cependant, quelques longueurs d'ondes porteuses d'information dans cette région sont employées pour le radar et télécommunication [48].

A 300 MHz, la longueur d'onde est $\lambda_0 = 1\text{m}$.

A 300 GHz, la longueur d'onde est $\lambda_0 = 1\text{mm}$.

Les micro – ondes sont donc des ondes :

- décimétriques entre 300 MHz ($\lambda_0 = 10\text{ dm}$) et 3 GHz ($\lambda_0 = 1\text{ dm}$),
- centimétriques entre 3 GHz ($\lambda_0 = 10\text{ cm}$) et 30 GHz ($\lambda_0 = 1\text{ cm}$),
- millimétriques entre 30 GHz ($\lambda_0 = 10\text{ mm}$) et 300 GHz ($\lambda_0 = 1\text{ mm}$) [49].

Les micro-ondes, sont des radiations non ionisées incapables de casser les liaisons, [50,51], ainsi, l'énergie d'un photon (0,037 kcal/mol) est si faible pour casser des liaisons chimiques ou induire des réactivités [52,53].

L'onde est utilisée comme vecteur d'énergie. Les objets interceptant le rayonnement entrent en interaction avec elle et absorbent une partie de son énergie.

I.4.2 Principe de fonctionnement

La plupart des fours domestiques et les réacteurs chimiques opèrent à une fréquence de 2450 MHz (correspondant à une longueur d'onde de 12,24 cm dans le vide) dans le but d'éviter des interférences avec les fréquences de télécommunication [52,53].

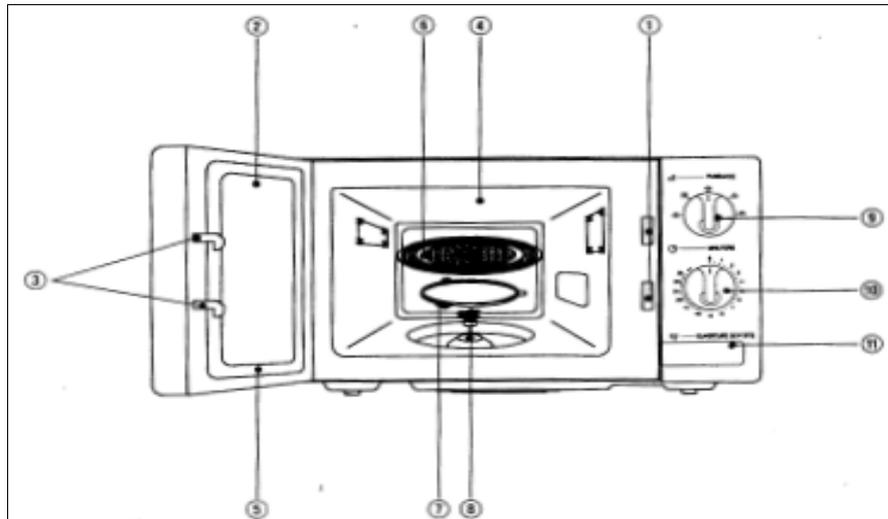


Fig.I.4.1 Le schéma descriptif d'un four à micro-ondes ordinaire [54]

- 1:** Dispositif de verrouillage de sécurité.
- 2:** Hublot de la porte.
- 3:** Crochet de fermeture.
- 4:** Cavité du four.
- 5:** Joint de porte.
- 6:** Plateau tournant : en verre spécial résistant à la chaleur.
- 7:** Entraîneur : il doit toujours être en place pendant la cuisson, ainsi que le plateau tournant.
- 8:** Prisme de l'entraîneur : il se place au centre du plancher du four. Il doit toujours être en place, pour toute cuisson.
- 9:** Bouton de sélection de la puissance des micro-ondes.
- 10:** Bouton de minuterie.
- 11:** Bouton d'ouverture de la porte [54].

Un four à micro – ondes produit des ondes et les propagent dans sa cavité. L'élément qui produit les ondes est le magnétron [55], qui est un dispositif qui transforme l'énergie électrique en énergie électromagnétique, sous forme de micro-ondes [56].

Le magnétron est composé d'un cylindre creux en métal, il comporte une anode dans laquelle ont été aménagées des cavités résonnantes. Pour porter la fréquence du réseau (50Hz)

à 2450 MHz, on utilise un tube oscillateur dont la partie essentielle est le circuit résonnant [55].

D'un point de vue très extérieur, un four à micro-onde fonctionne comme ci-dessous :

- L'énergie électrique, sous la forme d'une tension alternative (haute et basse tension) est transformée en tension continue par l'intermédiaire d'un transformateur, de diodes et de capacités [54].
- Un magnétron utilise cette énergie et génère des ondes à une fréquence de 2450 MHz [54]. Il libère une puissance de l'ordre de 1 KW [57].
- Les micro-ondes sont acheminées par une antenne jusqu'à un guide d'onde qui les dirige sur un appareil appelé brasseur d'ondes dont le rôle est de répartir le rayonnement dans la cavité du four [54].
- Un ventilateur à pales métalliques [52] qui tourne en haut du four, à la sortie du guide d'onde [54], distribue l'énergie électromagnétique aux nombreux modes résonnants de la cavité afin d'assurer un chauffage moyen le plus uniforme possible [58]. Ce mécanisme, couplé à un plateau tournant, permet d'obtenir une bonne utilisation de l'énergie rayonnée [54].

L'échauffement est produit par le rayonnement résultant de l'interaction onde-matière. Ce phénomène caractérisé par la relaxation diélectrique est à l'origine de l'échauffement par micro-ondes.

Le rayonnement micro-ondes pénètre plus ou moins profondément dans le corps à chauffer à condition que celui-ci ne soit pas métallique. C'est à l'intérieur même du corps que le rayonnement électromagnétique est transformé en chaleur.

Les micro-ondes ont un pouvoir de pénétration dans la matière de quelques centimètres, au-delà le rayonnement est alterné et le transfert de chaleur se fait alors par simple conduction.

Notons que les méthodes traditionnelles de chauffage chauffent préférentiellement la surface du corps. La chaleur s'écoule ensuite vers l'intérieur par conduction [58].



Fig.I.4.2 Four à micro ondes [57]

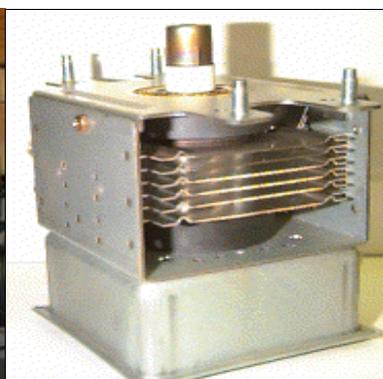


Fig.I.4.3 Le magnétron [54]

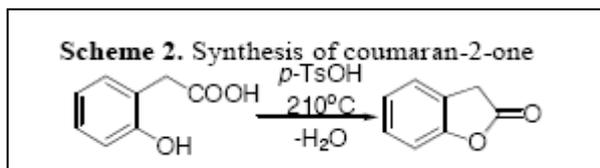
Il y a deux mécanismes associés au chauffage aux micro-ondes : rotation du dipôle et conduction ionique.

Quand une molécule est irradiée avec des micro-ondes. Elle va essayer de s'aligner avec le champ électrique par rotation. Si la fréquence de la rotation moléculaire est similaire à la fréquence de la radiation micro-ondes (2,45GHz), la molécule va continûment s'aligner et se réaligner avec le champs d'oscillations, et ainsi, l'énergie électrique est absorbée par la molécule.

Il est évident que les composés avec de grandes constantes diélectriques (DMSO, DMF) tendent à absorber l'énergie sous l'irradiation micro-ondes, cependant des substances ou composés moins polarisés et sans un moment dipolaire (hexane, dioxane) sont inactives sous micro-ondes.

Le second mécanisme, conduction ionique, qui est contribué à l'effet du chauffage par micro-ondes, si les ions sont impliqués dans l'échantillon. Quand les ions bougent à travers la solution sous le champs appliqué, le chauffage est généré par des pertes frictionnées, qui dépend de la taille, de la charge et la conductivité des ions, transformant l'énergie cinétique au chauffage [45].

Goncalo et ses collaborateurs ont étudié et comparé la lactonisation de l'acide 2-hydroxy phénylacétique sous l'irradiation micro-ondes et le chauffage conventionnel. Une conversion au produit de 85% a été observée après 6 mn d'irradiation par micro-ondes (210°C). Cependant, un rendement de 63% a été observé sous un chauffage conventionnel dans des conditions identiques (6mn, 210°C).



I.4.3 Application des micro - ondes en chimie

L'accélération par micro-ondes a été observée par une gamme large des réactions organiques [59,60].

Elle résulte des interactions matériel-ondes qui conduisent aux effets thermiques (liée à la polarisation de l'espace entourant la charge) et aux effets spécifiques (purement non thermique) [61].

Des réactions chimiques sont accélérées à cause de l'absorption sélective de l'énergie par des molécules polaires, les molécules non polaires sont inertes à la perte diélectrique des micro-ondes [62].

De nombreuses synthèses chimiques utilisent des solvants organiques, coûteux, toxiques, non recyclables et donc générateurs de pollution.

La dilution des réactifs abaisse le rendement et augmente considérablement le temps de la réaction. S'affranchir des solvants constitue donc un objectif essentiel, c'est pourquoi se sont développées les techniques de réaction sans solvant [63].

L'application de l'irradiation micro-ondes en conjonction avec l'utilisation des catalyseurs ou des réactifs minéraux supportés, en milieu sec (sans solvant), permet aux réactions organiques de se produire expéditivement à la pression ambiante [64,65].

L'utilisation conjointe des réactions sans solvant et du chauffage micro-ondes conduit à des synthèses propres, à hauts rendements, économiques et beaucoup plus sûres [63] ; et fournit ainsi, des processus chimiques uniques avec attributs spéciaux comme la mise en valeur du taux de la réaction, le rendement élevé, et la manipulation facile associée [66].

Cette méthode d'activation des composés organiques adsorbés sur des supports solides inorganiques, tels que le fluorure de potassium supporté sur alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$) [67], les argiles montmorillonites, le phosphate de zirconium Zr PO_4 et les zéolithes [68] est très pratiquée dans la mesure où ces solides supportés sont des isolants thermiques, transparents aux micro-ondes.

En pratique lorsque les réactifs de départ sont des liquides, ils sont mélangés puis adsorbés avec le catalyseur solide. Le mélange hétérogène est ensuite irradié sous micro-ondes dans un récipient ouvert.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Site : [http:// fr.wikipedia.org/wiki/z%c3%A%zeolithe](http://fr.wikipedia.org/wiki/z%c3%A%zeolithe).
- [2] Site : <http://www.techniques - ingénieur.fr/dossier/zeolites/J6675>.
- [3] Korchi V. M., *Thèse de doctorat*. Université Pierre et Marie Curie., **1995**.
- [4] Shabtai J., Frydman N. et Lazar R., *Proc. 6 th. Int. Cong. Cata.*, The chemical Soc ., London, **1976**.
- [5] Davies M. E., Saldarriaga C., Montes C., Garces J. et Crowder C., *Zeolites*, **1988**, 8, 362 ; Davies M E., *Chem. Ind (London)*, **1992**, 137.
- [6] Smart L. et Moore E., « Introduction à la chimie du solide », Ed. Masson, **1998**, 203-243.
- [7] Waghmode S. B., *PHD thesis*. India., **2002**.
- [8] Csicsery S. M. L., *Zeolites*, **1984**, 4, 202; Corbin D. R., Eaton D. F. et Ramamurthy V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 116, 4848.
- [9] De la Vegu F. et Sasson Y., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1989**, 653; Cundy C. S., Higgins R., Kibby S. A. M., Lowe B. M. et Paton R. M., *Tetrahedron Lett*, **1989**, 30, 2281.
- [10] Bakha A. H., *Mémoire de magister*. Université de Boumerdès., **1998**.
- [11] Barthomeuf D., *Mat. Chem. Phys.*, **1987**, 17, 49.
- [12] Gaw F., “*Kinetic Studies of alkane Hydroisomerization over Solid Acid Catalysts*” *Thesis Tech. Univ of Eindhoven.*, Ed. Eindhoven, **2002**.
- [13] Karge H. G., *Stud Surf Sci.Catal.*, **1991**, 65, 133.
- [14] Scherzer J., *ACS Sym. Ser.*, **1984**, 48, 157.
- [15] Lonyi F. and Lunsford J. H., *J. Catal.* **1992**, 136, 566.
- [16] Carvajal R., Chu P. J. and Lunsford J. H., *J Catal.*, **1990**, 125, 123.
- [17] Bekkum H. V., Flanigen E. M., Jansen J. C., ”*Introduction to zeolite science and practice*”, *Stud Surf Sci Cata.*, **1991**, 58, 201.
- [18] Santos P. S., « *Ciência e Tecnologia de Argilas* », Vol 1, 2* edição, Ed. Edgard Blucher., S. Paulo, **1989**.
- [19] Coppin F., *Thèse de doctorat*. Université Toulouse III- Paul Sabatier., **2002**.
- [20] Bauer A., « *Etude du comportement des smectites et de la kaolinite dans des solutions potassiques (0,1-4M)* », Paris VI, Paris, **1997**, 92.
- [21] Caillere S., Henin S. and Rautureau M., « *a. Minéralogie des argiles : 1. Structure et propriétés physico-chimique* ». *Actualités scientifiques et agronomiques de l’I.N.R.A*, Masson, **1982**, 184.

- [22] Caillere S., Henin S. and Rautureau M., « *b. Minéralogie des argiles : 2. Classification et nomenclature* ». *Actualités scientifiques et agronomiques de l'I.N.R.A.*, Masson, **1982**, 189.
- [23] Lanson B. and Bouchet A., *Identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X : Apport du traitement numérique*, bulletin des centres de recherches exploration – production elf aquitaine, **1995**, 19, 91-118.
- [24] Moore D. M. et Reynolds R. C., *X-Ray Diffraction and Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford Univ, Press, New York, **1997**.
- [25] Bailey S. W., *Hydrous Phyllosilicates* (Mineralogical Society of America, Washington, D.C.), **1988**.
- [26] Borchardt G., in “Minerals in Soil Environments”, ed. Dixon J. B. et Weed S. B. (Soil Science Society of America, Madison, WI), **1989**, 675–727.
- [27] Theng B. K. G., “*The Chemistry of Clay-Organic Reaction*”, Adam Hilger London, **1974**.
- [28] a) Cornelis A., Laszlo P., *Synlett.*, **1994**, 155. b) McKillop A., Young D. W., *Synthesis.*, **1979**, 401. c) Laszlo P., *Pure Appl Chem.*, **1990**, 62, 2027.
- [29] Hammet L. P. et Deyrup A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, 54, 2721.
- [30] Olah G. A., Prakash G. K., Sommer J., “*Superacides*”, Science. New Series, **1979**, Vol.206, 4414, 13-20.
- [31] Corma A., *Chem Rev.*, **1995**, 95, 559.
- [32] Corma A., Garcia H., *Catal.Today.*, **1997**, 38, 257.
- [33] Cornélis A., Laszlo P. et Pannetreau P., *Clay Miner.*, **1983**, 18, 437 ; Adam J. M., Davies S. E., Graham S. H. et Thomas J. M., *J. Mol. Cata.*, **1982**, 78, 197.
- [34] Caillere S., Henin S. et Rautureau M., « *Minéralogie des argiles. Tome 2 : Classification et nomenclature* ». Ed. Masson, **1982**, 49.
- [35] Guven N. and Hower W. F., *Clay Min.*, **1979**, 14, 241-245.
- [36] Larsen C. and Milan M., *Functionalized polymers with an emphasis on chiral catalysts Synthesi.*, **1997**, 1217- 1239.
- [37] a) Theng B. K. G., “*The Chemistry of Clay Organic Reactions*”, Hilger, London, **1974**.
b) Thomas J. M., in “*Intrcalation Chemistry*”. Whittingham M.S., Jacobson J. A., Eds ; Academic, New-York, **1982**, 55.
- [38] Cornelis A., Laszlo P., *Synthesis.*, **1985**, 909.
- [39] Clark J. H., *Chem. Rev.*, **1980**, 80, 429.
- [40] Yakobson G. G. et Akhmetova N. E., *Synthesis*, **1983**, 169.

- [41] Gedye R. N., Smith F. E., Westaway K. C., Ali H., Baldisera L., Laberge L. et Rousell J., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *3*, 279.
- [42] Giguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M. et Majetich G., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 4945.
- [43] Bram G., Loupy A. et Villemin D., dans « *Solid Supports and Catalysts in Organic Synthesis* », chap.12, K. Smith éditeur, Ellis Horwood and Prentice Hall, New York, NY., **1992**.
- [44] Gedye R., Smith F., Westaway K., Ali H., Rousell J., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 279.
- [45] Lidström P., Tinerney J., Wathey B., Westman J., *Tetrahedron.*, **2001**, *57*, 9225.
- [46] Mingos D. M. P. et Baghurst D. R., *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, *20*,1.
- [47] Caddick S., *Tetrahedron.*, **1995**, Vol. 51, 38, 10403; Abramovitch R. A., *Org. Prep. Proc. Int.*, **1991**, *23*, 685.
- [48] Kington H. M., Jassie L. B., “Introduction to Microwave Sample Preparation”., Ch. 2, 7-32.
- [49] Combes P. F., « Micro – Ondes :Tome1 :Lignes, guides et cavités », Ed. Dunod, **1996**, Ch. 1, 1-6.
- [50] Varma R. S., in “*Green Chemical Syntheses and Processes*”, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC, Eds. Anastas P. T., Heine L., Williamson T , **2000**, 767, Ch. 23, 292–313.
- [51] Varma R. S., *J Heterocyclic Chem.*, **1999**, *35*, 1565–1571.
- [52] Kappe C. O., *Angew. Chem. Int.*, Ed. **2004**, *43*, 6250-6284.
- [53] Stuerge D., Delmonte M., “*Wave-Material Interactions, Microwave Technology and Equipment. In Microwaves in Organic Synthesis*”, Loupy, A., Ed. Wiley-VCH: Weinheim, **2002**, 1-33.
- [54] Site: membres.lycos.fr/dkpat/rdet/web-rdet/
- [55] Site: starbrood.free.fr/principe.htm.
- [56] Site: http://en.wikipedia.org/wiki/Cavity_magnetron
- [57] Site: http://fr.wikipedia.org/wiki/Four_%C3%A0_micro-ondes »
- [58] Université de franche – comté MEEA .option EMTO. **2003/2004**
- [59] Caddick S., *Tetrahedron.*, **1995**, *51*, 10403–10432.
- [60] Varma R. S., *Green Chemistry.*, **1999**, *1*, 43–55.
- [61] Lewis D. A., Summers J. D., Ward T. C., McGrath J. E., *J. Polym. Sc 30A.*, **1992**, 1647–1653.
- [62] Price P. M., Clark J. H., Macquarrie D. J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 101–110.

[63] Site : www.savoirs.essonne.fr/dossiers/la-matiere/chimie/article/type/o/intro/la-chimie-propre/.

[64] Varma R. S., in “Microwaves: Theory and Application in Material Processing IV”, Eds. Clark D. E., Sutton W. H., Lewis D. A, American Ceramic Society, Westerville, Ohio **1997**, 357–365.

[65] Loupy A., Petit A., Hamelin J., Texier-Boullet F., Jacquault P., Mathe D., *Synthesis.*, **1998**, 1213–1234.

[66] Varma R. S., Varma M., Chatterjee A. K., *J. Chem. Soc., Perkin Trans1*, **1993**, 999–1000.

[67] Ben Alloum A., Labiad B. et Villemin D., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1989**, 386.

[68] Villemin D. et Ben Alloum A., *Synth. Commun.*, **1990**, 20, 925.

CHAPITRE I

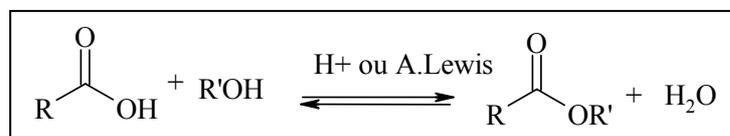
Dans un premier temps notre étude consiste plus particulièrement à exploiter les propriétés essentielles de la montmorillonite : à savoir son activation de surface (catalyseur hétérogène) et son acidité de Brönsted.

Au laboratoire, nous avons entamé notre travail par la mise en évidence du comportement de la montmorillonite KSF dans des réactions d'estérification en présence de solvant.

I.1 Réactions d'estérification

I.1.1 Généralités sur les réactions d'estérification

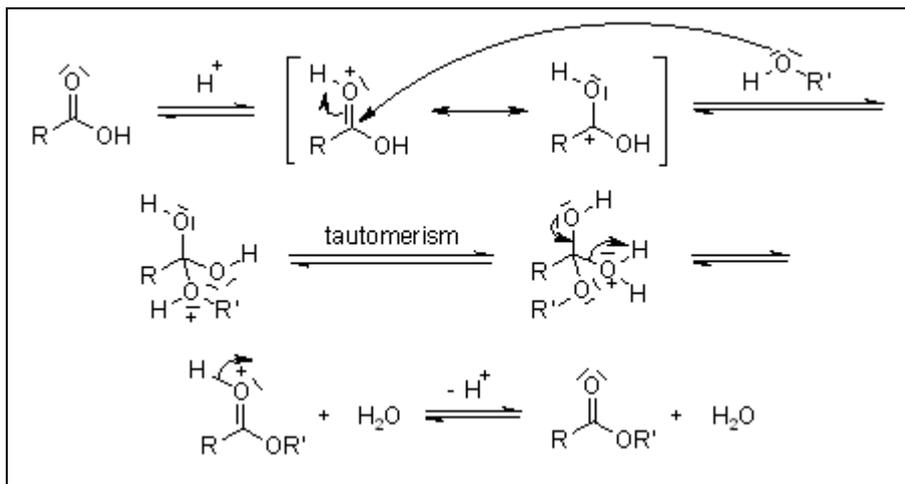
L'estérification des acides carboxyliques est catalysée par un acide de Lewis ou de Brönsted avec les alcools pour donner des esters. C'est la réaction typique dont laquelle les produits et les réactifs sont en équilibre. Cet équilibre peut être influencé par récupération de l'un des produits du mélange réactionnel, par exemple récupération de l'eau par distillation ou par l'emploi d'un réactif en excès.



◆ Mécanisme

L'addition d'un proton (par exemple H_2SO_4) ou un acide de Lewis conduit à l'augmentation de la réactivité électrophile.

L'attaque nucléophile de l'alcool va donner naissance à un intermédiaire tétraédrique dans lequel il y a deux groupes hydroxyles équivalents. L'un de ces deux groupes est éliminé par capture d'un proton (tautomérie) pour donner l'eau et l'ester [1].



Il est important de mentionner que l'on retrouve beaucoup d'esters en parfumerie et dans l'industrie alimentaire. Ils possèdent généralement une odeur fruitée ou florale.

Par exemple, les parfums de haute gamme contiennent parfois jusqu'à 100 substances différentes, alors que les moins coûteux peuvent n'en contenir que quelques-uns. L'arôme de café frais en contient plus de 500 !

En alimentation, ce sont souvent les saveurs naturelles et artificielles ajoutées. Mentionnons ici l'acétate d'isoamyle (odeur de banane), l'isovalérate d'isoamyle (odeur de pomme) et le salicylate de méthyle (odeur de thé des bois) [2,3].

I.1.2 Les esters de sucre d'acide gras

Les esters de sucre d'acide gras sont des tensioactifs non-ioniques présentant de nombreux avantages dont notamment la diversité des structures disponibles et le caractère inoffensif, tant pour la santé que pour l'environnement. Leurs applications potentielles touchent des domaines aussi variés que l'alimentation humaine, la formulation de médicaments et de produits phytosanitaires ou encore l'étude des protéines membranaires [4].

Les esters de sucre possèdent des activités biologiques. Par exemple les esters de saccharose et de glucose possèdent une activité antimicrobienne [5].

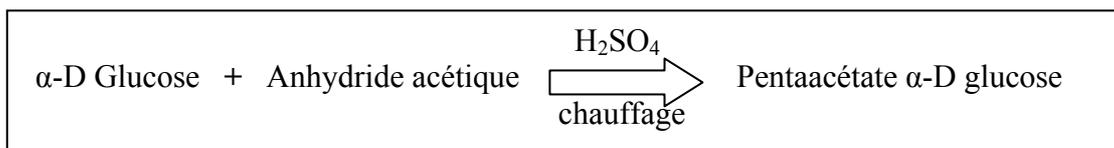
Ils sont produits par certains végétaux pour se protéger des insectes. C'est notamment le cas des plantes de tabac *Nicotiana glauca* dont les feuilles sécrètent différents polyesters de sucre de structure complexe [6].

I.1.3 Estérification de glucose

◆ Synthèse de 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- α -D-glucopyranose

L'estérification de glucose avec l'anhydride acétique peut avoir lieu avec différents catalyseurs. Soit en utilisant un catalyseur acide de Brønsted (l'acide sulfurique concentré H_2SO_4) ou bien un catalyseur acide de Lewis (le chlorure de zinc $ZnCl_2$).

Dans ce cas, il s'agit d'une catalyse homogène c'est à dire le catalyseur forme une seule phase avec les réactifs. Le produit formé est le pentaacétate α -D glucose ou le 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- α -D-glucopyranose selon le schéma réactionnel suivant :



Nous avons effectué l'estérification de glucose avec l'anhydride acétique en présence d'un catalyseur solide acide (argile : Montmorillonite), il s'agit d'une catalyse hétérogène (phase différente de celle des réactifs [7]). Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 8 heures.

Le produit obtenu est le pentaacétate α -D glucose selon le schéma réactionnel suivant :

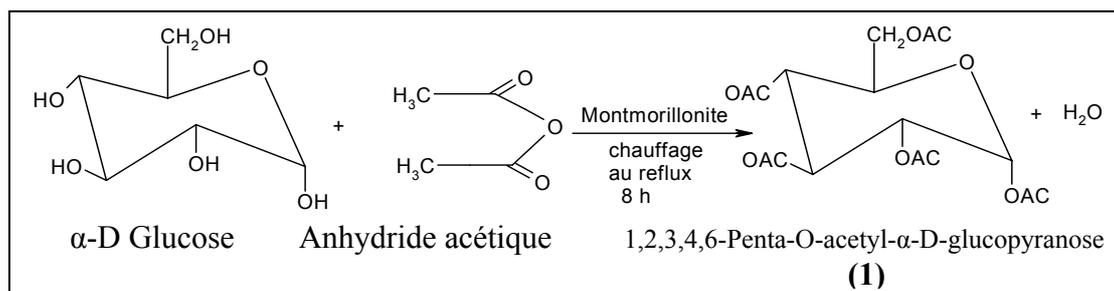


Schéma I.1.1

En milieu acide, l' α isomère est favorisé thermodynamiquement, tandis qu'en milieu basique (acétate de sodium) l'isomère β est favorisé cinétiquement.

L'interprétation du spectre RMN obtenu et sa comparaison avec les auteurs [8] nous permet de confirmer la présence du pentaacétate de α -D-glucose.

Le déplacement chimique du proton en position C₁ est plus déblindé (δ : 6,32) que tous les autres protons du cycle. Le carbone anomérique est en effet relié à deux atomes d'oxygène.

La montmorillonite qui est un acide de Brønsted favorise la formation du produit α en parfait accord avec les travaux de **Pearson** [8].

I.1.4 Estérification de l'acide L-tartrique

◆ Synthèse de tartrate de diéthyle

L'acide L-tartrique est utilisé dans l'industrie sous forme d'esters dans l'impression des tissus et dans les laxatifs en médecine. C'est un acide de fruit largement répandu dans la nature [9].

L'estérification de l'acide L-tartrique avec l'éthanol (en présence de l'acide sulfurique concentré H₂SO₄) conduit au tartrate de diéthyle.

Dans cette réaction, nous avons substitué le catalyseur liquide par un solide acide (argile : Bentonite). Dans ce cas, il s'agit d'une catalyse hétérogène. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 10 heures.

Le produit est formé selon le schéma réactionnel suivant :

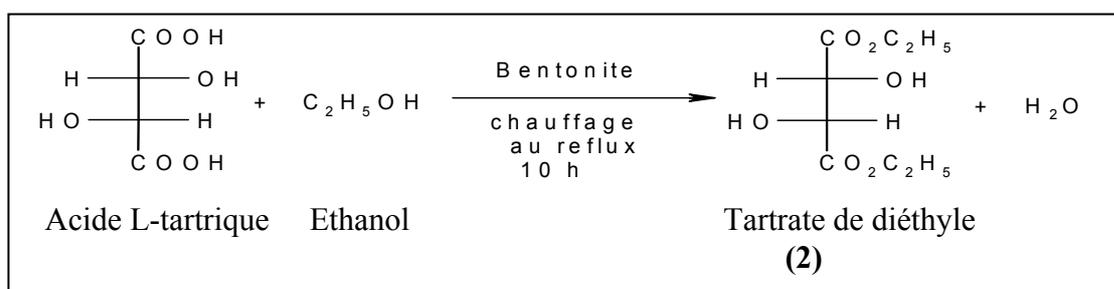


Schéma I.1.2

◆ Synthèse de diacétate d'anhydride L- tartrique

L'estérification de l'acide L-tartrique avec l'anhydride acétique conduit au produit diacétate d'anhydride –L- tartrique. En présence de l'acide sulfurique concentré H_2SO_4 comme un catalyseur acide de Brønsted, le mélange réactionnel est chauffé pendant des heures.

Nous avons effectué l'estérification de l'acide L-tartrique avec l'anhydride acétique en présence d'un catalyseur solide acide (argile : Bentonite). Dans ce cas, il s'agit d'une catalyse hétérogène. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 4 heures selon le schéma réactionnel suivant :

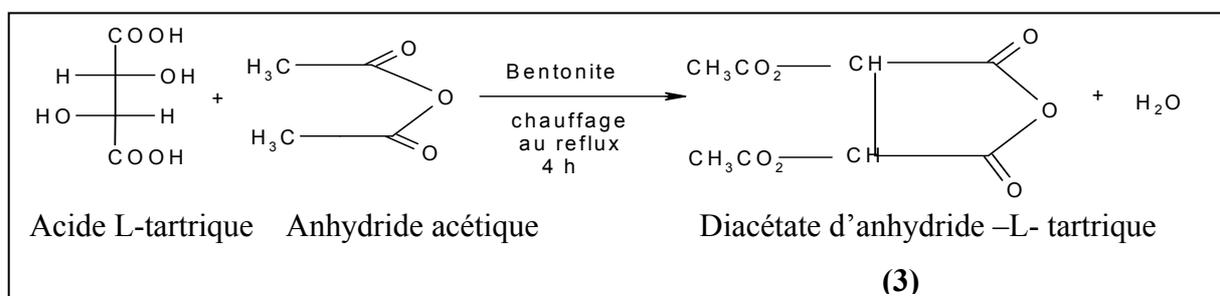


Schéma I.1.3

Le produit est obtenu avec un très bon rendement.

◆ Synthèse de diméthylène –L-tartrate

Nous avons effectué l'estérification de l'acide L-tartrique avec le formaldéhyde en présence d'un catalyseur solide acide (argile : Montmorillonite KSF). Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 6 heures. Le produit formé est le diméthylène –L-tartrate.

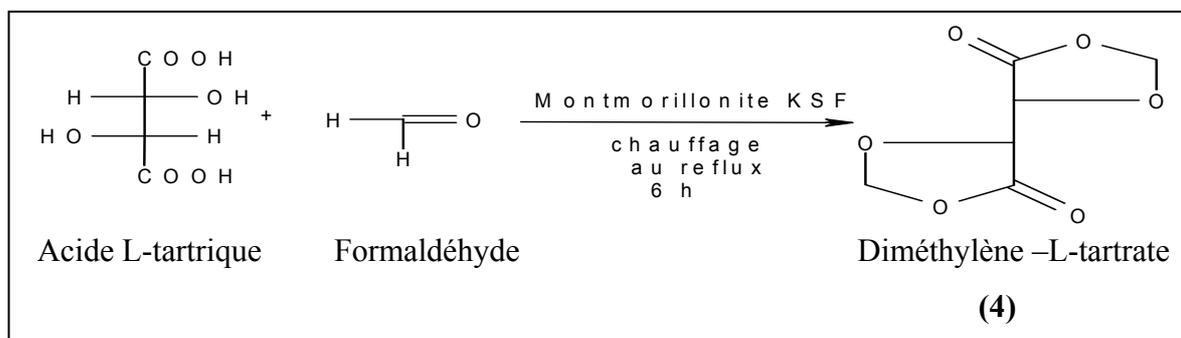


Schéma I.1.4

Le mécanisme réactionnel proposé pour la formation de ce produit est comme suit :

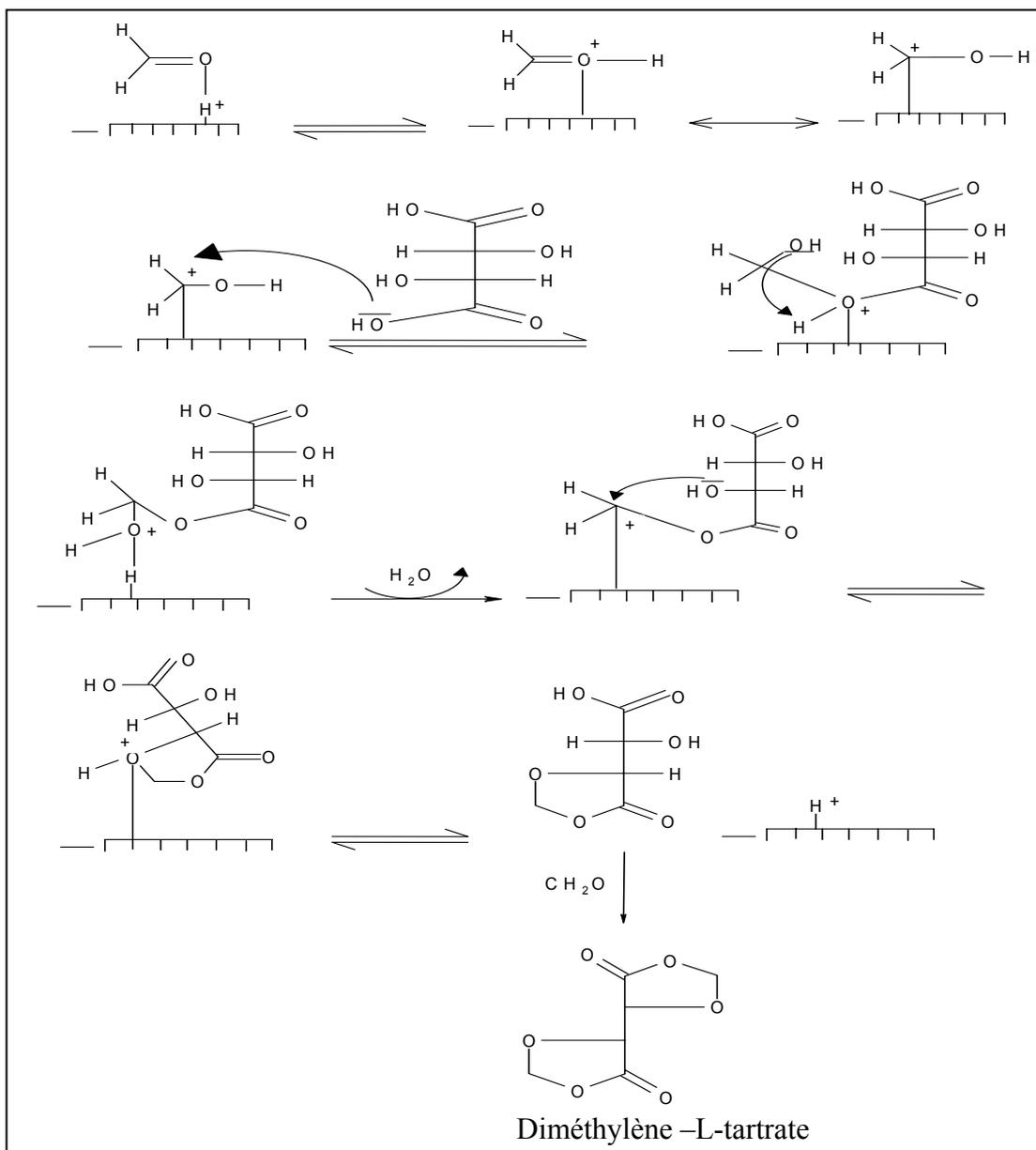


Schéma I.1.5

Dans la plupart des réactions d'estérification en phase homogène, nous utilisons des acides concentrés comme catalyseurs. Ces acides concentrés comme H₂SO₄ sont très corrosifs et extrêmement polluants. Eviter ce genre de synthèses avec l'utilisation de ces acides concentrés est non seulement bénéfique à l'environnement, mais aussi diminue le coût de la production, vu que ces acides sont chers [10].

Pour toutes ces raisons, nous avons effectué l'estérification en phase hétérogène, c'est à dire, nous avons utilisé un catalyseur solide acide : des argiles, plus précisément, nous avons travaillé avec la montmorillonite et la bentonite. Ce type de synthèse est propre et il présente un coût de production beaucoup moins cher et la possibilité de récupérer le catalyseur solide.

A côté de ces avantages liés aux catalyseurs solides, une autre caractéristique assez importante qui peut intéresser n'importe quel chimiste organicien dans son laboratoire, c'est le rendement élevé qu'il peut présenter ce genre de synthèse par rapport à la catalyse homogène.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Site : <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/Fischer-Speier>.
- [2] Favre H., « Les Fondements de la Nomenclature pour la Chimie Organique », Ordre des Chimistes du Québec, Montréal, **1996**, 193 pages, ISBN 2-9800951-9-2.
- [3] Vollhardt K. P. C., Shore N. E., « Traité de Chimie Organique », 2^{ème} édition, Éditions du Renouveau Pédagogique, Montréal, **1995**, 1156 pages. ISBN 2-80041-2068-6.
- [4] Piccicuto S., Blecker C., Brohée J-C., Mbampara A., Lognay G., Deroanne C., Paquot M., Marlier M., *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, **2001**, 5 (4), 209–219.
- [5] Riháková Z., Filip V., Smidrkal J., Plocková M., *Antimicrobial effect of saccharide esters with lauric acid*, *Czech. J. Food Sci.*, **2000**, 18, 263–265.
- [6] Puterka G. J., Severson R. F., *Activity of sugar esters isolated from leaf trichomes of Nicotiana gossei to pear Psylla (Homoptera : Psyllidae)*. *J. Econ. Entomol.*, **1995**, 88 (3), 615–619.
- [7] Bernard F., « Eléments de cinétique et de catalyse », Ed. Lavoisier, **1998**, 173-174.
- [8] Pearson A. et Spessard O., *J. Chem.*, Ed., **1975**, 52, 815; Hudson C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1909**, 31, 66.
- [9] Austin P. C. et Carpenter., *J. Chem. Soc.*, **1924**, 1939.
- [10] Nagendrappa G., *Resonance.*, **2002**, 71.

CHAPITRE II

II.1 Utilisation des catalyseurs solides dans les réactions organiques en absence de solvant à température ambiante.

II.1.1 Conversion du groupement carbonyle

◆ Synthèse de Bis (diacétoxy) méthyl benzène

Les produits de la condensation des aldéhydes avec l'anhydride acétique en présence de catalyseurs solides acides sont intéressants en chimie organique. Ils constituent une protection du groupement carbonyle, comme les acétals [1].

L'utilisation de l'acide trichlorophosphorique Cl_3PO_4 [2] comme catalyseur homogène nécessite un temps relativement long (120 heures) à température ambiante et un rendement assez faible.

Le bis (diacétoxy) méthyl benzène est formé à partir de la conversion entre le benzaldéhyde et l'anhydride acétique par simple adsorption sur la bentonite activée.

Le mélange réactionnel est laissé au repos pendant 24 heures à température ambiante. Le schéma réactionnel est le suivant :

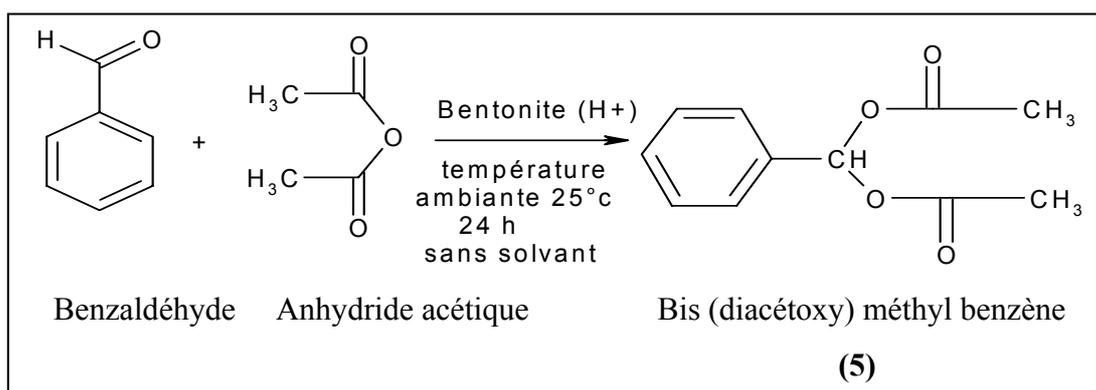


Schéma II.1.1

La conversion du composé carbonyle en diacétate correspondant s'est effectuée en un temps réduit (15 heures) avec une augmentation de façon significative du rendement (72%).

◆ Synthèse de 2-Bis (éthylthio) méthyl benzène

Les transformations des composés carbonylés en thioacétals correspondants présentent un intérêt synthétique dans la protection du carbonyle. Ces réactions chimiques sont utilisées pour la protection [3] des aldéhydes et des cétones. L'acidité de Lewis [4] permet d'effectuer cette dithioacétalisation avec un temps relativement long.

La réaction de condensation avec les thiols effectuée en présence d'acide de Brønsted est souvent équilibrée:

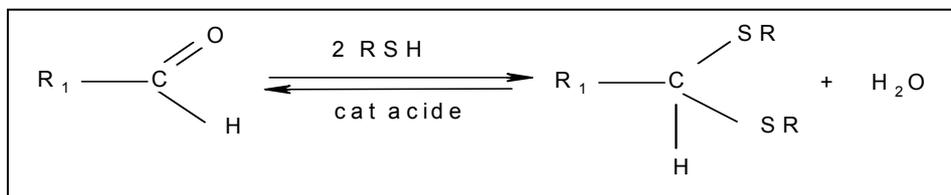


Schéma II.1.2

Contrairement aux acétals, les thioacétals sont relativement stables en milieu acide.

La condensation entre le benzaldéhyde et l'éthanethiol en présence d'un catalyseur solide (montmorillonite KSF) à température ambiante permet de convertir totalement le composé carbonylé selon le schéma réactionnel ci-dessous :

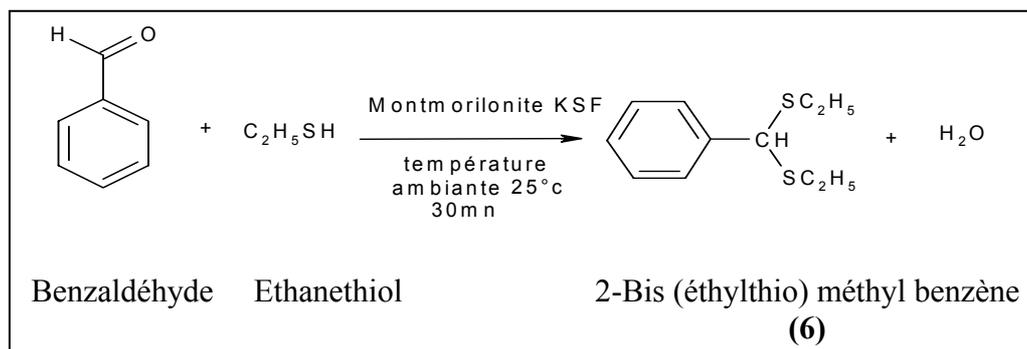


Schéma II.1.3

La thioacétalisation en présence de ce solide acide s'est effectuée avec de très bons rendements.

◆ Synthèse de 2-Bis (phénylthio) méthyl benzène

Le 2-Bis (phénylthio) méthyl benzène est obtenu à partir de la condensation entre le benzaldéhyde et le thiophénol en présence d'un catalyseur solide (zéolithe activée : Mordénite). Le mélange est laissé au repos pendant 30 minutes à température ambiante.

Le schéma réactionnel est le suivant :

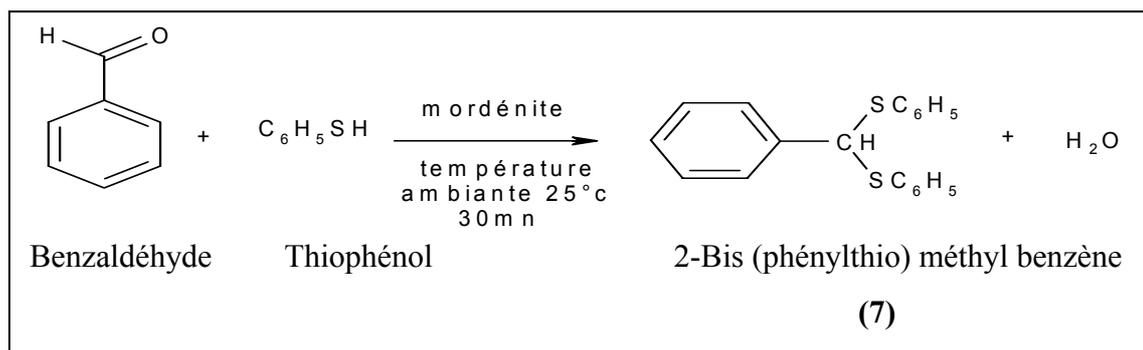


Schéma II.1.4

Selon ces résultats, nous avons constaté que les zéolithes dont les cations ont été remplacés par des protons catalysent dans les mêmes conditions la formation de thioacétals.

Les zéolithes de structure tridimensionnelle ne semblent pas présenter des avantages particuliers par rapport aux argiles lamellaires.

Les rendements sont pour le moment similaires avec les deux types de catalyseurs solides.

II.2 Les réactions sans solvant sous activation micro-ondes

II.2.1 Réactions d'alkylation

◆ Généralités sur les réactions d'alkylation

L'alkylation **Friedel-Crafts** est l'une des classes les plus importantes de la chimie organique [5] des réactions de substitution électrophile des composés aromatiques dont laquelle l'électrophile est un carbocation [6]. Cette réaction a été découverte en 1877 par **Charles Friedel**, un chimiste français et son collaborateur **James Crafts** [7].

Elle implique généralement l'attaque électrophile des noyaux aromatiques par des agents alkyles, tels que : les halogénures d'alkyles, les oléfines ou les alcools [8].

Les acides de Lewis, comme AlCl_3 , sont les catalyseurs les plus utilisés pour l'alkylation des composés organiques selon **Friedel-Crafts**.

Quelques catalyseurs traditionnels, spécialement AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , HF et H_2SO_4 présentent des inconvénients variés. Parmi ces inconvénients, nous citerons les problèmes de manipulation et de stockage. Un autre problème qu'il faut éviter avec ces catalyseurs est la polyalkylation.

Les groupements alkyles activent normalement le noyau aromatique à des réactions de substitution électrophile. Ainsi, la formation des produits polyalkylés qui est normalement observée dans l'alkylation de **Friedel-Crafts**, conduit à une diminution de rendement et à des procédures de séparation.

Dans le but de réduire l'isomérisation et la disproportionation dans les alkylations aromatiques catalysées par AlCl_3 , les réactions sont généralement effectuées à des températures basses (inférieures à 10°C) et en présence de solvant [9,10].

Récemment, l'utilisation des catalyseurs propres pour l'industrie chimique s'est développée avec une grande importance [11]. Par conséquent, l'utilisation des argiles et des zéolithes comme catalyseurs dans les alkylations de **Friedel-Crafts** a été largement étudiée.

Bidart et ses collaborateurs ont montré que la zéolithe de type FeY est un bon catalyseur pour la tertiobutylation de l'éthylbenzène avec le chlorure de tertiobutyle, présentant ainsi un rendement de 98% pour la sélectivité monoalkylation avec une conversion de 96%.

◆ Synthèse de paratertiobutyltoluène

Nous avons essayé de mettre en évidence le caractère acide de la bentonite. Pour ce faire, nous avons regardé si elle est capable d'engendrer un carbocation tertiobutyle comme il le fait l'acide sulfurique (H_2SO_4) en catalyse homogène.

Pour cela, nous avons effectué l'alkylation du toluène avec l'alcool tertiobutyle en présence d'un catalyseur solide acide (bentonite). Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 12 heures. L'eau formée au cours de la réaction est piégée à l'aide d'un piègeur à eau (Dean-Stark).

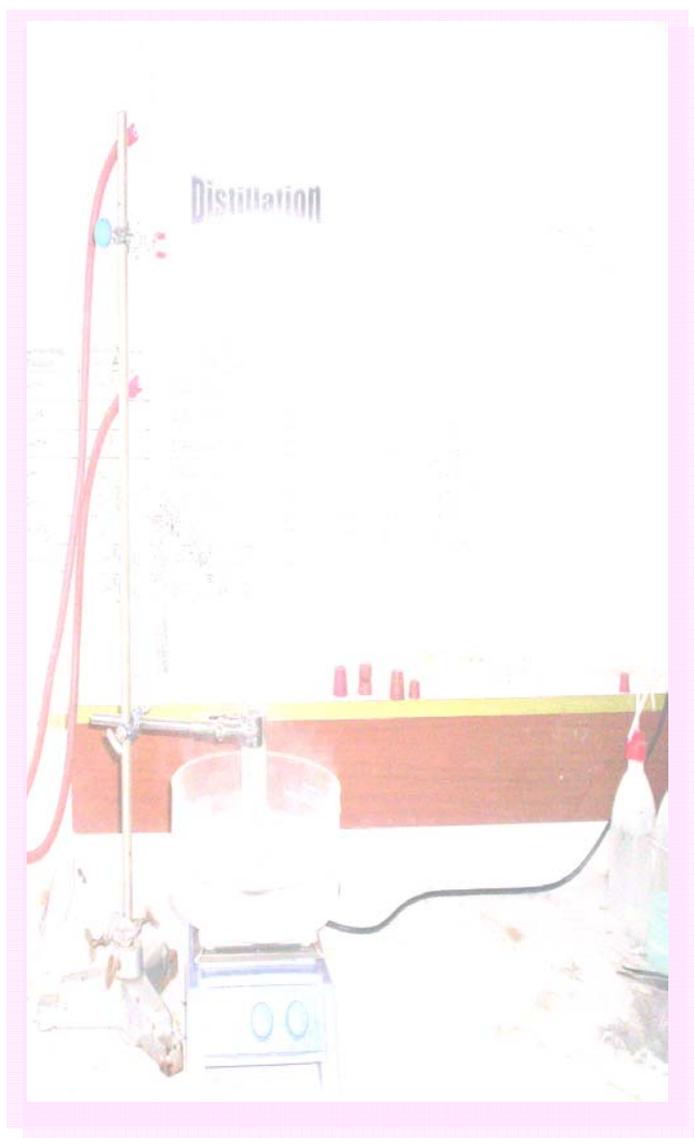
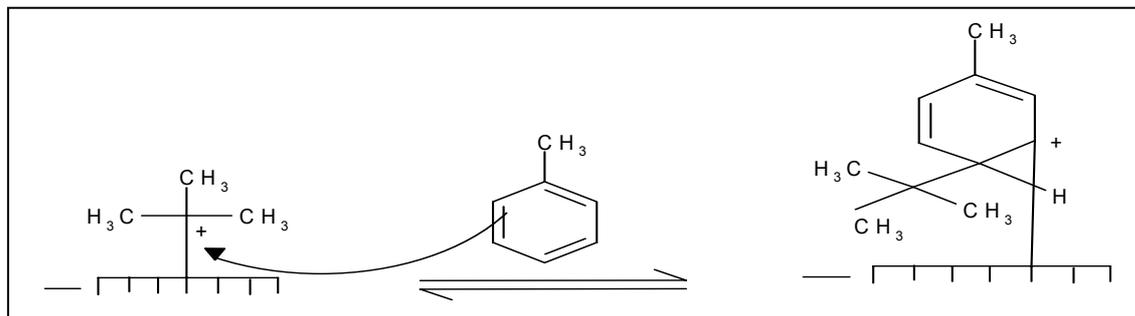
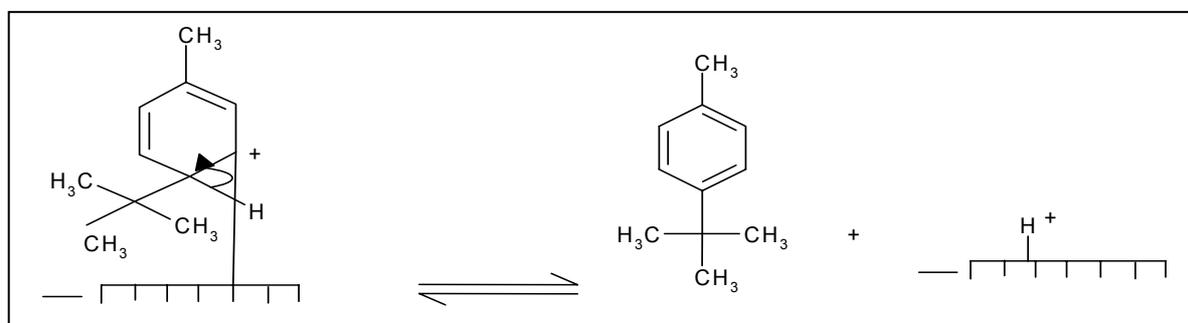


Fig.II.2.1 Montage de piègeur à eau (Dean-Stark)

- ◆ 2^{ème} étape : Attaque électrophile.



- ◆ 3^{ème} étape : Elimination du proton et régénération du catalyseur.



◆ Alkylation de naphthalène

Nous avons poursuivi notre travail par l'alkylation de naphthalène avec le tertiobutanol en présence d'un catalyseur solide (bentonite) par activation sous irradiation micro-ondes avec un rendement de 55%. Il y a formation du 1,4- ditertiobutyl naphthalène.

Le schéma réactionnel est le suivant :

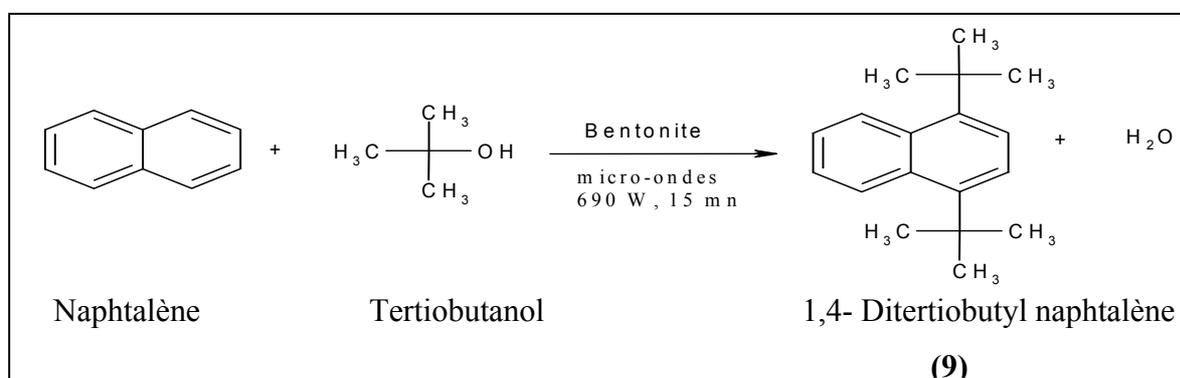


Schéma II.2.2

◆ Alkylation du diphényle

L'alkylation du diphényle avec le tertiobutanol en présence d'un catalyseur solide (bentonite) en absence de solvant et sous irradiation micro-ondes conduit à la formation de bis (paratertiobutyl phényl).

Le schéma réactionnel est le suivant :

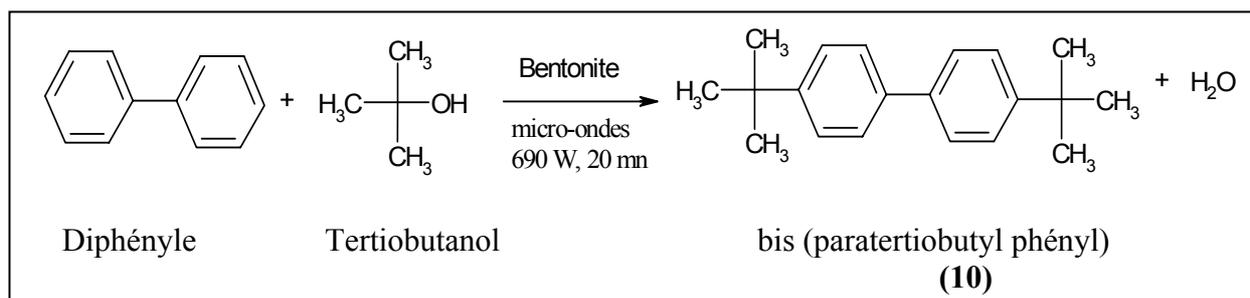


Schéma II.2.3

A travers ces résultats, les micro-ondes favorisent largement la déshydratation et la formation du cation tertiobutyle, ils conviennent parfaitement à l'activation électrophile sur les dérivés aromatiques.

II.2.2 Préparation des acides aryloxyacétiques et leurs applications dans la synthèse des aurones

◆ Préparation sèche des acides aryloxyacétiques sous irradiation micro-ondes

L'un des problèmes posés par l'industrie chimique est la recherche d'une meilleure procédure de production. Il y a une demande continue de méthodes de synthèses sélectives, efficaces, et appropriées du point de vue de l'environnement.

Les solvants organiques sont non seulement polluants, chers, mais souvent inflammables et toxiques. Cependant, leur utilisation est généralement considérée comme une nécessité dans les réactions organiques.

Les efforts réalisés dans l'optimisation des processus de synthèse passent le plus souvent par l'élimination des solvants organiques.

L'utilisation des micro-ondes dans l'activation des synthèses chimiques sans solvant se traduit par des réactions très rapides et de pureté accrue des produits par rapport au chauffage traditionnel [12].

Le couplage micro-ondes, catalyse solide s'avère être spécialement efficace en matière d'amélioration et de simplification des procédés [13].

Cependant, dans le cas spécial des composés acido-basiques solubles dans l'eau, la présence des solvants organiques ne semble pas nécessaire.

Nous avons essayé d'explorer la possibilité de réactions en utilisant des réactifs solides sans solvant, mais en présence d'une petite quantité d'eau qui permet uniquement la diffusion des réactifs et engendre une grande perte diélectrique sous irradiation micro-ondes.

Notre choix s'est porté sur les acides aryloxyacétiques qui sont des produits industriels importants et sont utilisés comme herbicides et comme des hormones végétales, exemple l'auxine (hormone végétale de croissance des plantes).

L'acide phénoxyacétique [14] plus actif est utilisé comme herbicide, tandis que le parachlorophénoxyacétique moins actif est utilisé comme hormone végétale.

Jayasingrao et ses collaborateurs [15], ont effectué la synthèse d'esters aryloxyacétiques par catalyse de transfert de phase en utilisant des polymères supportés dans l'alcool.

En 1995, **Benoît Martin** [16] a préparé l'acide phénoxyacétique par réaction du phénol, le chloroacétate d'éthyle, l'iodure de potassium et le potassium anhydre au reflux dans l'acétone, puis le toluène. Les rendements obtenus par les auteurs étaient faibles.

Nous avons effectué la condensation des phénols, avec l'acide chloroacétique en présence de l'hydroxyde de sodium par activation sous micro-ondes. L'acidification du produit précipite l'acide phénoxyacétique. Aucun solvant organique ne rentre en jeu dans la synthèse.

Le schéma réactionnel est le suivant :

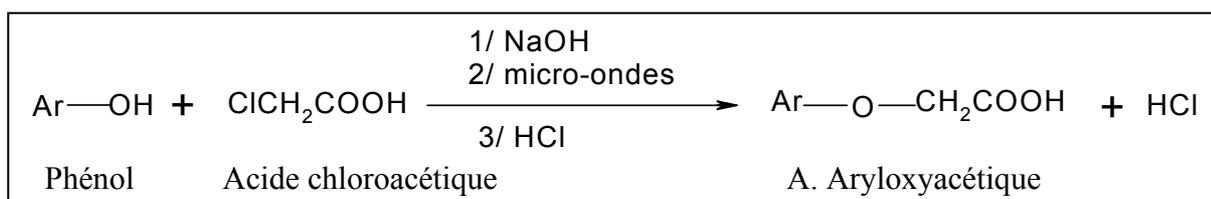
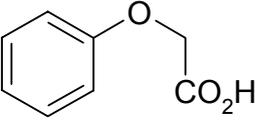
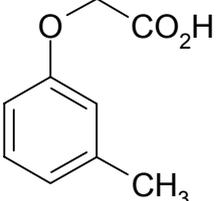
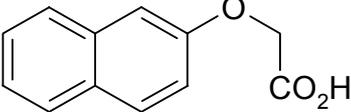


Schéma II.2.4

Les différents composés avec lesquels nous avons travaillé et les produits obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau II.2.1 Préparation sans solvant des acides aryloxyacétiques sous irradiation micro-ondes

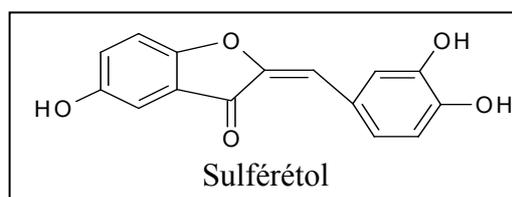
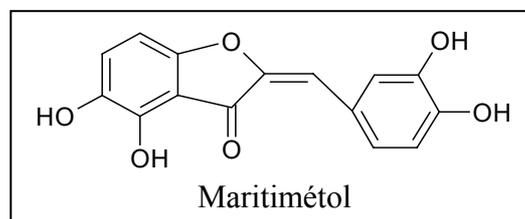
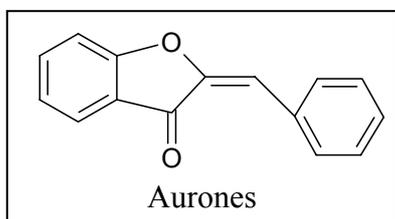
Réactifs	Micro-ondes		Produits	Rdt %	RMN ¹ H	
	P (watts)	T (mn)			δCH ₂ exp	δCH ₂ litt
Phénol	420	5	 (11)	91	4,71	4,68
m-crésol	470	4	 (12)	95	4,98	4,87
2-naphtol	490	8	 (13)	93	4,83	4,79

◆ Synthèse des aurones à partir des acides aryloxyacétiques

Les aurones ou les 2-arylméthylène-3(2)-benzofuranones, sont des pigments jaunes des plantes de coloration très intense [17].

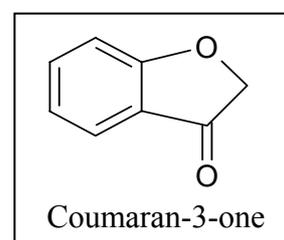
Elles font partie de la famille des flavonoïdes, composés bien connus pour avoir des activités biologiques dans des domaines variés [18].

Citons quelques exemples d'aurones : [19]



La première aurone a été découverte seulement en 1943 [17,20], et depuis l'accès au 2-arylméthylène-3(2)-phénylfuranone paraît limité par les rendements.

Par analogie à la coumaran-3-one, le composé 2H-naphtofuranone présente un même motif O-CH₂-C=O avec un groupement naphthalène accolé au cycle furanne. Le 2H-naphtofuranone peut être dérivé de l'acide 2-naphtoxyacétique, qui est une hormone végétale utile appelée auxine [21].



Le groupement méthylène CH₂ possède comme celui de la coumaran-3-one des propriétés acides qui le rendent susceptible de se condenser avec les aldéhydes [19].

◆ Synthèse de 2H-naphto [2,1-b] furan-1-one

L'acide 2-naphtoxyacétique obtenu précédemment est traité au reflux avec le chlorure de thionyle (SOCl_2) pour donner le chlorure d'acide correspondant. Celui-ci se cyclise par réaction de Friedel-Crafts intramoléculaire en présence de chlorure d'aluminium pour donner le 2H-naphto [2,1-b] furan-1-one.

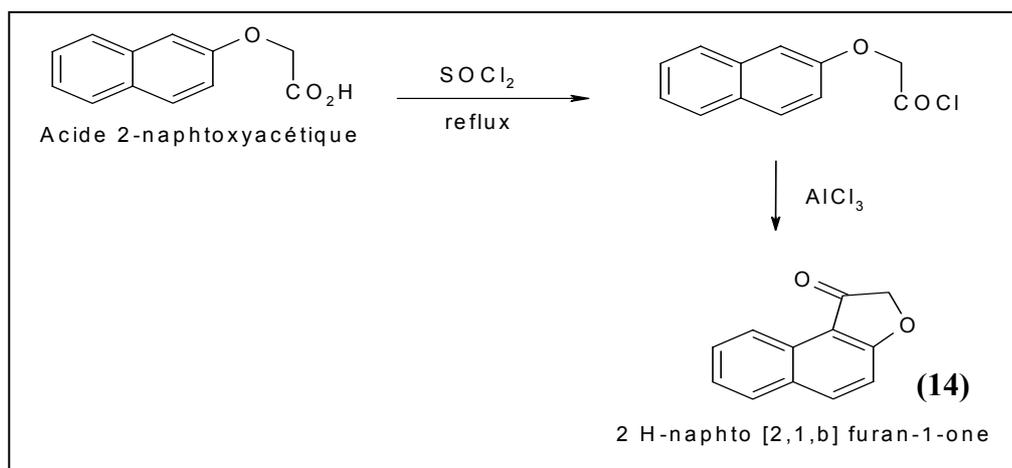


Schéma II.2.5

◆ Synthèse de 2-arylméthylène 3 (2)- naphtofuranone

Après purification de 2H-naphto [2,1-b] furan-1-one, le produit comportant le méthylène actif est condensé avec les aldéhydes par activation sous irradiation micro-ondes en présence de KOH (catalyse basique) selon le schéma réactionnel suivant :

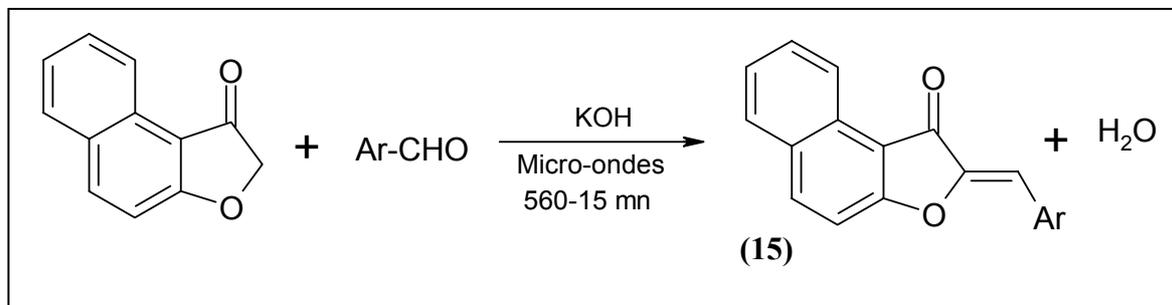
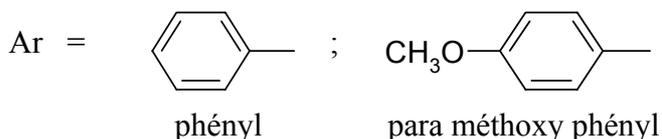


Schéma II.2.6



Les produits obtenus quantitativement sont rapportés dans le tableau suivant :

Tableau II.2.2 Comparaison sous irradiation micro-ondes

Réactifs aldéhydes	Irradiation sous micro-ondes P (watts) t (mn)		Produits	Rdt %	δ CH=C
Benzaldéhyde	560	15	2-(phenyl méthylène)-2H-naphto [2,1-b] furan-1-one	77	6,92
Paraméthoxybenzaldéhyde	560	15	2-(4-methoxy méthylène)-2H-naphto [2,1-b] furan-1-one	72	6,93

La présence du groupement méthylène CH_2 ayant des propriétés acides se condense facilement avec le groupement carbonyle des aldéhydes par simple activation sans solvant et sous irradiation micro-ondes.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Green T. W., “*Protective Groups in Organic Synthesis*”, Wiley J., **1981**, 129; Green T. W. et Wuts P. G. M., “*Protective Groups in Organic Synthesis*”, Wiley J., **1991**, 178.
- [2] Michie J. K. et Miller J. A., *Synthesis*, **1981**, 824.
- [3] Olsen R. K. et Currie J. O., dans Patai, “*The Chemistry of the Thiol Group*”, Wiley, New York, **1974**, Pt. 2, 521; Merckens F. A. J., *Synthesis*, **1981**, 501.
- [4] Hatch R. P., Shringarpure J. et Weinreb S. M., *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 4172; Marschall J. A. et Bellitire J. L., *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 871.
- [5] Drahowzal, F. A. In *Friedel-Crafts and Related Reactions*; Olah, G. A., ed.; Interscience Publishers: New York, 1964, vol. 2.
- [6] Site: [http://www.chem.wisc.edu/courses/344/clauss/Fall2004/Friedel-Crafts %20Alkylation.pdf](http://www.chem.wisc.edu/courses/344/clauss/Fall2004/Friedel-Crafts%20Alkylation.pdf).
- [7] Site : chemmac1.usc.edu/322b/322bpdf/Chapter_15/Ch_322b_15.04.pdf.
- [8] Olah G. A., Molnar A., *Hydrocarbon Chemistry.*, Wiley: New York, **1995**, 157.
- [9] Baur B., in “*Organic Reactions*”; Adams R. ed, Wiley: New York, **1946**, vol. 3, 48.
- [10] DeHaan F. P., Chan W. H., Chang J., Ferrara D. M., Wainschel L. A., *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 1591.
- [11] Anastas P. A., Kirchhoff M. M., Williamson T. C., *Appl. Catal. A.*, **2001**, 231, 3.
- [12] Stuerger D., Gonon K., Lallemand M., *Tetrahedron.*, **1993**, 49, 6229.
- [13] Site: <http://www.savoirs.essonne.fr/dossiers/la-matiere/chimie/article/type/o/intro/la-chimie-propre/>.
- [14] Bram G., Loupy A. et Villemin D., dans *Solid Supports and Catalysts in organic Synthesis*, chap.12, p. 302-326, K. Smith éditeur, Ellis Horwood and Prentice Hall, New York, NY., **1992**; Villemin D. et Sauvaget F., *Synlett*, **1994**, 435.
- [15] Jayasingrao G. D., Ramchandra B.M., Masingrao H. J. et Manikao M. S., *Chemistry and Industry.*, **1986**, 179-1980.
- [16] Villemin D. et Martin B., *Synth. Commun.*, **1995**, 25, 2319.
- [17] “*The Chemistry of Flavonoid Compounds*”, Ed. Geissman, T.A. Pergamon Press, London, **1962**., Harbone J. B., Mabry T. J. and Mabry H., “*The Flavonoids*”, Chapman and Hall. London, **1975**.

[18] Orzalesi H., Castel J., Flandre O., Darmanaden R., Damon M., Ger. Offen. 2,829,619; *Chem. Abstr.*, **1979**, 90, 197859z.

[19] Villemin D., Martin B. and Bar N., *Molecules.*, **1998**, 3, 88–93.

[20] a) Villemin D., Labiad B., *Synth. Commun.*, **1990**, 20, 3207; b) Villemin D., Labiad B., *Synth. Commun.*, **1990**, 20, 3213 ; c) Villemin D., Ricard M., *Synth. Commun.*, **1987**, 17, 283., d) Villemin D., Ben Alloum A., Labiad B., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 386.

[21] a) *Index des Produits Phytosanitaires*, 20 ed, ACTA, Paris, **1982** ; b) Villemin D., Hammadi M., *Synth. Commun.*, **1996**, 26, 4337.

CHAPITRE III

L'oxydation par catalyse métallique des composés organiques est largement utilisée dans le domaine industriel. Le processus d'oxydation douce se déroulant à l'air libre, ne nécessitant pas de température ni de pression élevée, a permis d'attirer notre attention pour la synthèse de catalyseurs solides d'oxydation douce en chimie fine.

Pour cela, nous avons d'abord préparé des phtalocyanines métalliques pures et leurs utilisations dans les réactions d'oxydation dans le but de préparer des produits naturels.

III.1 Oxydation des phénols en quinones

III.1.1 Préparation des phtalocyanines métalliques sans solvant et sous irradiation micro-ondes

La phtalocyanine est un colorant synthétique employé dans l'industrie pour fabriquer des encres [1]. On l'utilise aussi sous forme de colorant de cuve ou de colorant réactif pour teindre des fibres textiles [2].

L'invention des "bleus de phtalocyanine de cuivre" remonte aux années 1930. Ces pigments à base de nitriles phtaliques présentent une résistance thermique remarquable [3,4].

On distingue parmi les substances colorées, les pigments et les teintures. Les pigments sont des composés inorganiques généralement insolubles qui apportent leur couleur en se fixant en surface sur les objets.

Les teintures quant à elles, sont le plus souvent des substances organiques solubles, qui s'accrochent chimiquement aux molécules qu'elles colorent. Les pigments sont utilisés dans les encres et les peintures [5].

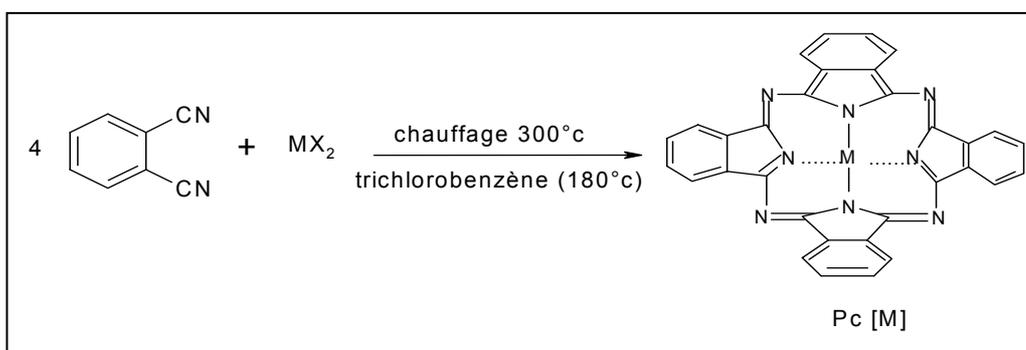
Linstead et ses collaborateurs ont déterminé la structure de ces produits qui peuvent former des combinaisons métalliques dont la stabilité dépend de la nature du métal par exemple le Cu, Fe, et Cd [6].

Ces complexes métalliques présentent une analogie chimique avec les porphyrines présentes dans les systèmes redox des êtres vivants (cytochromes), et sont elles même de bons catalyseurs redox [7].

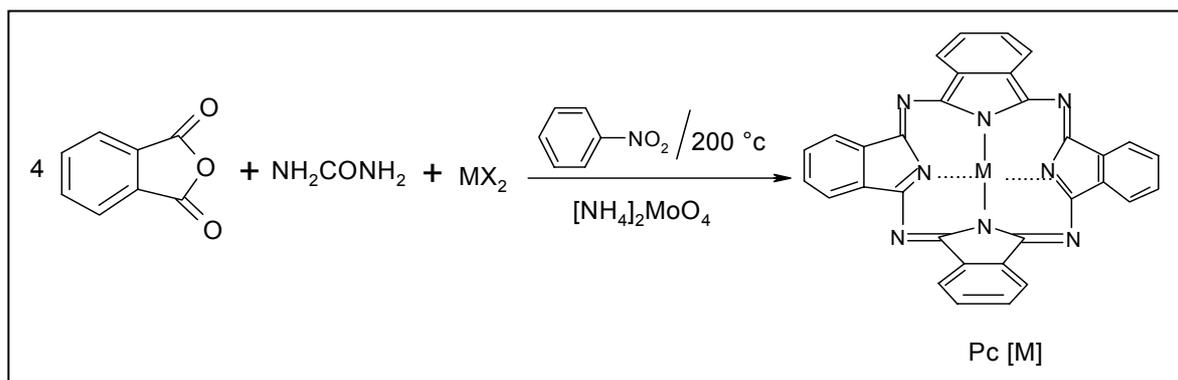
Ces complexes colorés manifestent une grande stabilité thermique et un comportement inerte aux acides et aux alcalins. Cette stabilité est due à l'aromaticité du noyau phtalocyanine.

Deux procédés industriels sont décrits dans la littérature [8] pour la synthèse des dérivés métalliques de la phtalocyanine, à partir de l'anhydride phtalique et la phtalonitrile.

- A partir de la phtalonitrile



- A partir de l'anhydride phtalique



Nous avons obtenu des phtalocyanines métalliques pures à partir de l'anhydride phtalique et l'urée en présence d'un sel métallique hydraté correspondant par irradiation micro-ondes multimode à 2450 MHz dans des récipients ouverts selon le schéma réactionnel suivant :

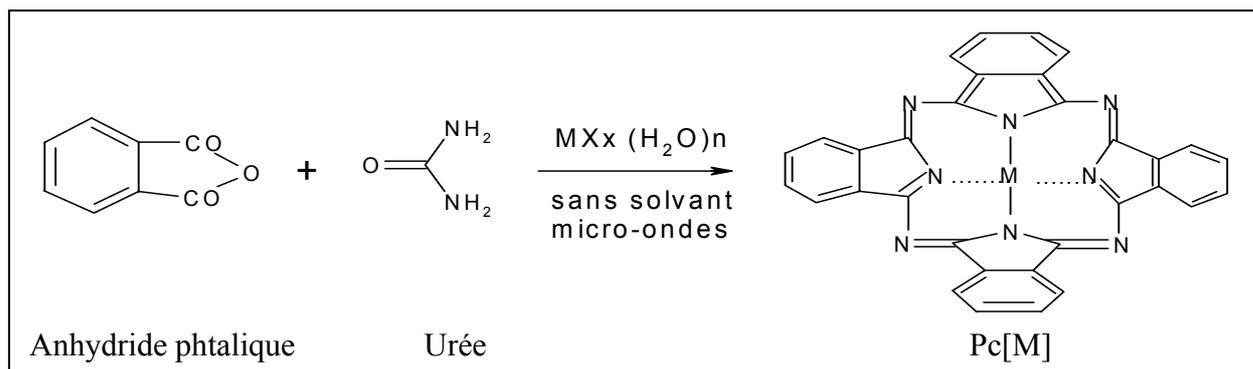


Schéma III.1.1

Il est nécessaire de conduire la réaction en présence d'un sel ou un oxyde non anhydre, le chlore cuivreux CuCl₂ hydraté, permet à l'eau de faciliter le couplage avec les micro-ondes et semble intervenir dans le processus redox.

Les phthalocyanines brutes ont été purifiées par extraction au soxhlet et dissolution des sels métalliques restants.



Fig.III.1.1 Soxhlet

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau ci-après :

Tableau III.1.1 Préparation des phtalocyanines pures sous irradiation micro-ondes

Groupe	Réactif	Micro-ondes P(w) t(min)	Complexe	Couleur	Rendement %	litt
II _b	CuCl ₂	620 12	Pc [Cu] (16)	Bleu	90	[9]
VIII	FeCl ₃	690 10	Pc [FeCl] (17)	Marron	78	[10]
VIII	CoCl ₂ .6H ₂ O	560 10	Pc [Co] (18)	Violet	89	[11]

L'analyse des spectres visibles d'absorption nous confirme la présence de la principale bande d'absorption comprise entre 5000 et 7000Å des phtalocyanines pures.

Les longueurs d'onde $\lambda(\text{Å})$ maximale dans les spectres d'absorption de ces complexes sont en parfait accord avec celles trouvées dans la littérature (voir références du tableau) et sont consignées dans le tableau suivant :

Tableau III.1.2 Longueurs d'onde $\lambda(\text{Å})$ maximale dans les spectres visibles d'absorption.

Complexe Pc[M ⁺⁺]	λ_1		λ_2		λ_3	
	abs	litt	abs	litt	abs	litt
Cu	6791	6799	6438	6447	6106	6115
Co	6689	6698	6416	6410	6041	6043
Fe ³⁺	6562	6559	5977	5976	5640	5641

III.2 Utilisation des phtalocyanines métalliques dans l'oxydation des phénols

Nous avons mis à profit cette méthodologie pour la préparation des complexes métalliques pures, et d'en faire des catalyseurs redox. Nous les avons ensuite utilisées dans les réactions d'oxydation de phénols en quinones.

III.2.1 L'oxydation du phénol

Nous avons oxydé le phénol en présence du complexe métallique la phtalocyanine de fer en suspension dans le solvant à température ambiante pendant 6 heures.

Le phénol a été facilement transformé quantitativement en quinone.

Le produit formé est le 1,4-benzoquinone selon le schéma réactionnel suivant:

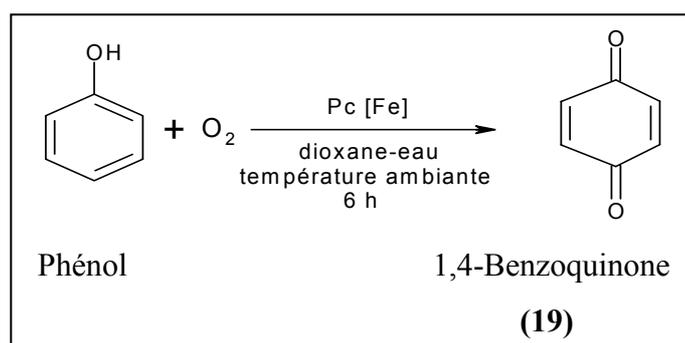


Schéma III.2.1

III.2.2 L'oxydation de 1-naphtol

Nous avons aussi cherché à voir si le catalyseur Pc[Fe] était utilisable en chimie fine en série naphtoquinonique.

Pour cela, l'oxydation de 1-naphtol a été effectuée en présence du complexe métallique la phtalocyanine de fer en suspension dans le solvant à température ambiante pendant 6 heures.

Le produit formé est le 1,4-naphtoquinone selon le schéma réactionnel suivant:

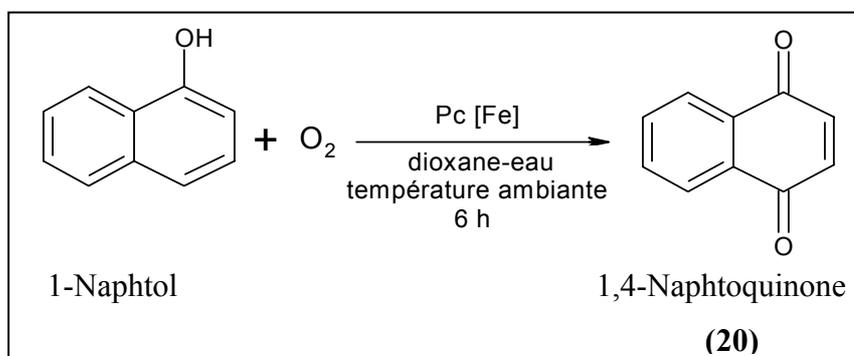


Schéma III.2.2

III.3 Préparation des produits naturels selon Thiele Winter

Le but de notre travail est d'utiliser la réaction de **Thiele Winter** pour acétyler les naphtoquinones et les transformer en 1,2,4-triacétate de naphtyle en présence d'un catalyseur acide solide ou liquide et l'oxyder ensuite pour préparer des produits naturels à caractère antibiotique et anti-inflammatoire.

Les quinones et les naphtoquinones peuvent être acétylés par l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique selon **Thiele Winter** [12] pour donner des triacétate acétoxy hydroquinones. C'est une réaction très utilisée en synthèse mais les rendements sont faibles s'il y a présence des substituants électodonneurs sur la molécule.

III.3.1 Acétylation de la naphtoquinone

L'acétylation par l'anhydride acétique peut être effectuée par les superacides liquides tels que l'acide triflique $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ [13] et l'acide perchlorique [14,15] ou les solides superacides tel que l'hétéropolyacide ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$).

Certains auteurs ont remplacé l'acide sulfurique par l'acide chlorozincique [16].

Notre choix s'est porté sur l'acide perchlorique (HClO_4).

Le 1,2,4-triacétate de naphtyle est synthétisé à partir de 1,4-naphtoquinone et l'anhydride acétique. Après addition de l'acide perchlorique HClO_4 , le mélange réactionnel est laissé au repos pendant 20 heures à température ambiante.

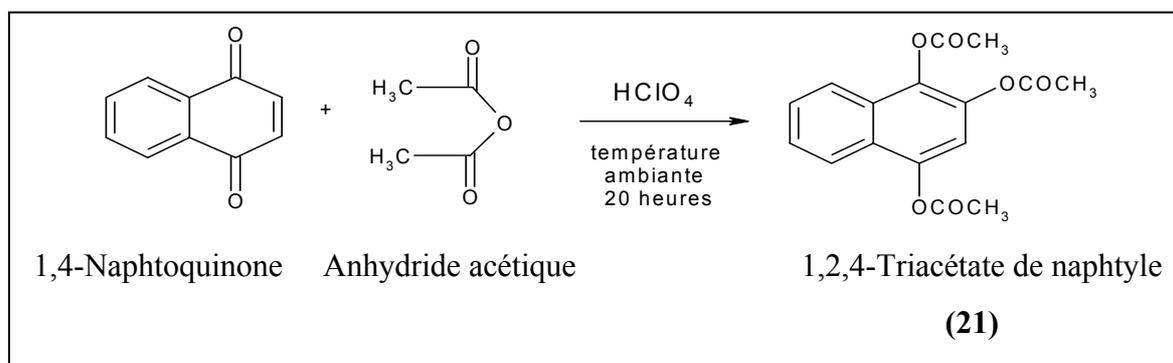


Schéma III.3.1

III.3.2 Oxydation du 1,2,4-triacétate de naphthyle

Le 1,2,4- triacétate de naphthyle obtenu a été saponifié par la soude dans le méthanol et oxydé in situ par un courant d'oxygène en présence du catalyseur d'oxydation (phtalocyanine de fer), pour donner le 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone connu sous le nom de Lawsone, qui est un produit naturel extrait de Lawsonia (colorant du bois de Henné utilisé comme protecteur solaire).

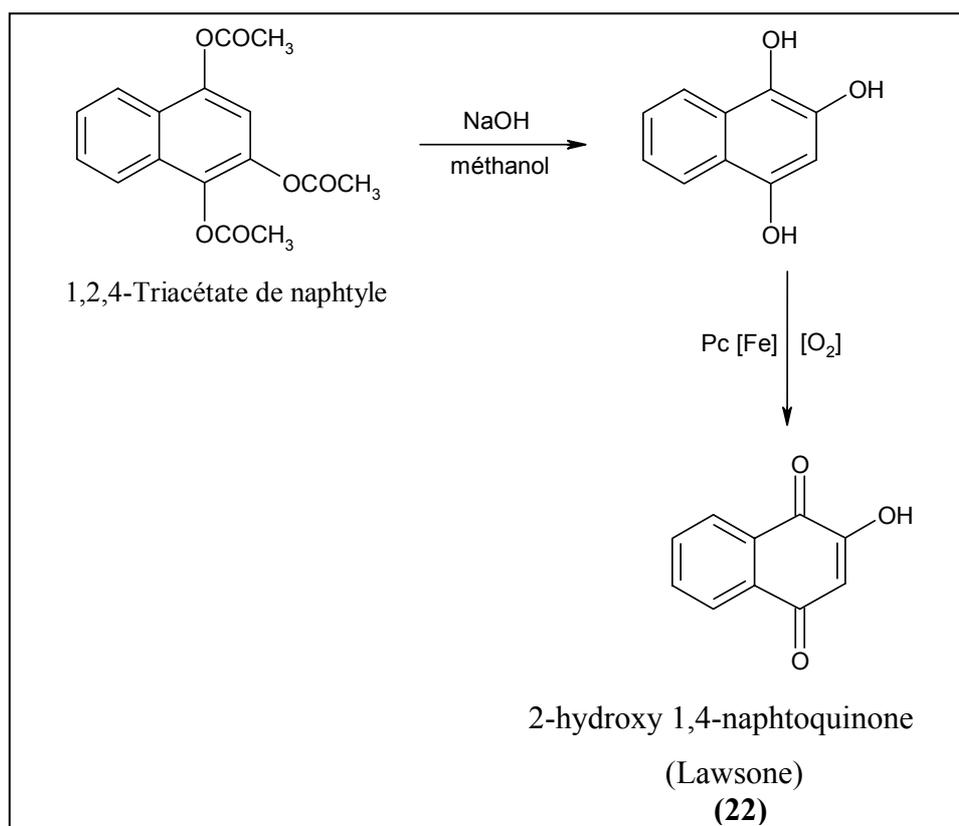


Schéma III.3.2

III.3.3 Acétylation de Lawsone

La présence du groupement donneur sur la Lawsone nous a incité à continuer le même travail selon la méthodologie de **Thiele Winter**.

Le 1,2,3,4-tétraacétate de naphthyle est synthétisé à partir de 2-hydroxy 1,4-naphtoquinone (Lawsone) et l'anhydride acétique. Après addition de la zéolithe ZSM-5, le mélange réactionnel est laissé au repos pendant 20 heures à température ambiante.

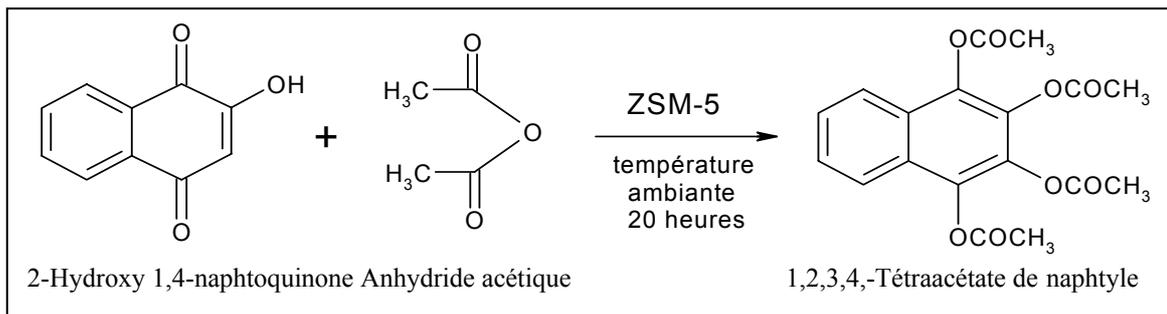


Schéma III.3.3

Le 1,2,3,4-tétraacétate de naphtyle obtenu avec un bon rendement a été ensuite saponifié selon le même protocole expérimentale que celui de la naphtoquinone puis oxydé in situ en présence de la phtalocyanine de cobalt pour donner le 2,3-dihydroxy 1,4-naphtoquinone.

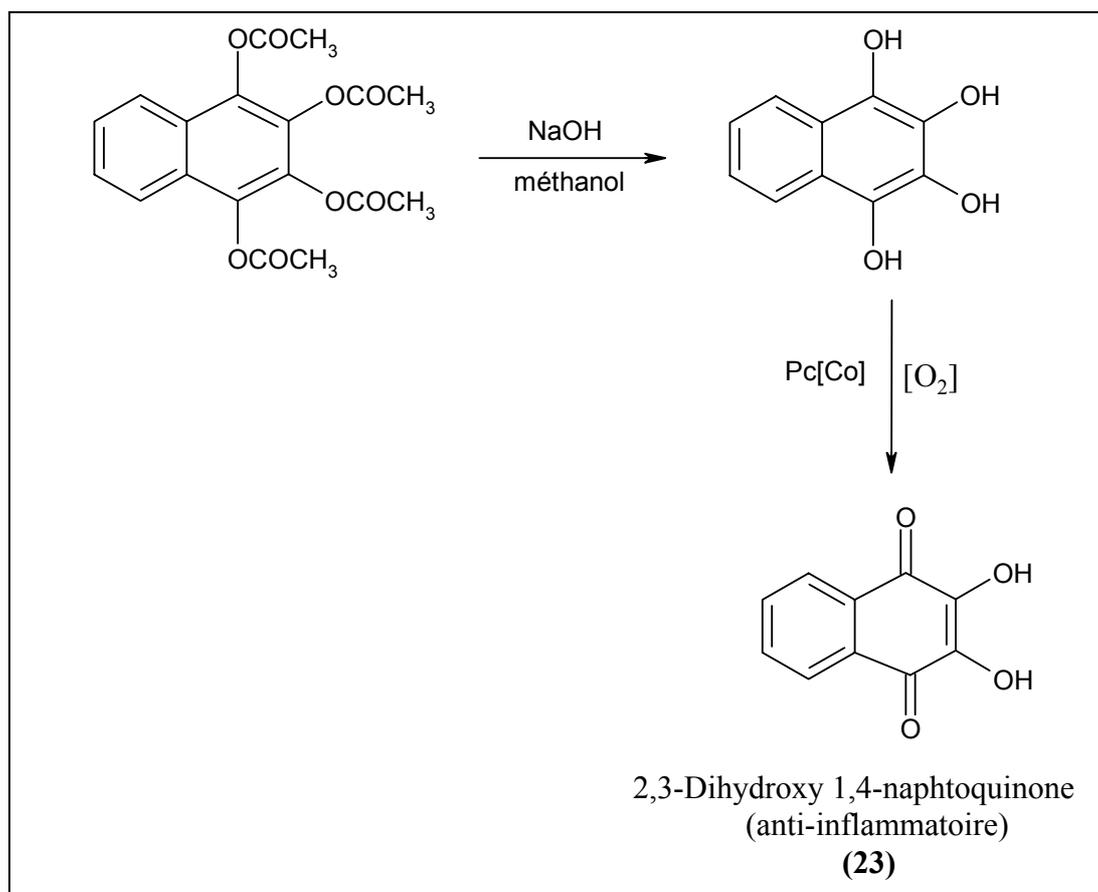
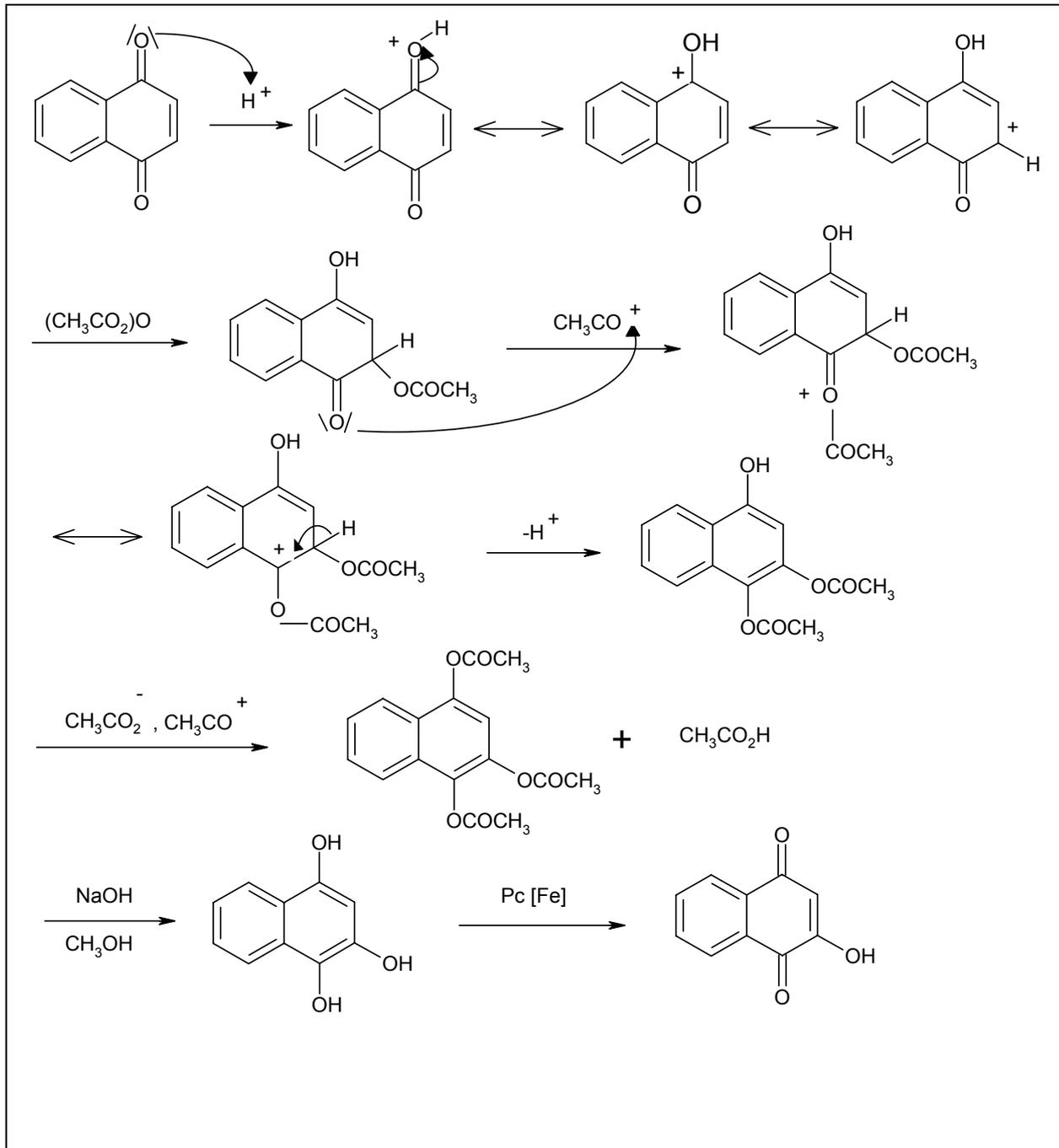


Schéma III.3.4

Nous pouvons dire que la phtalocyanine de cobalt est le bon catalyseur d'oxydation des phtalocyanines.

Le mécanisme réactionnel de la Lawsone :



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] (Wyler and ICI, BP 464, 126 – Riley and ICI, BP 476, 243).
- [2] Site: <http://fr.wikipedia.org/wiki/Phthalocyanine>.
- [3] Linstead R. P., *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1016; Linstead R. P. et Robinson J. M., *J. Chem. Soc.*, **1936**, 173; Linstead R. P. et Lowe A. R., *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1033.
- [4] Linstead R. P. et Lowe A. R., *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1022.
- [5] Site: <http://perso.orange.fr/bruno.valentin/colorants.htm>.
- [6] Barrett P. A., Dent C. E. et Linstead R. P., *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1719.
- [7] Moser F. H. et Thomas A. L., *The Phthalocyanines Vollands II*, CRC Press, Boca Raton, FL **1983** ; Berezin B. D., *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*, Wiley J. and Sons, New York, NY **1981**.
- [8] Barrett P. A., Dent C. E. et Linstead R. P., *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1720.
- [9] Linstead R. P., *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1010; Berezin B. D., *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Technol.*, **1968**, 11 (5), 537-541.
- [10] Linstead R. P., *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1016; Metz J., Schneider O. et Hanack M., *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 1065-1071.
- [11] Bansho Y., Suzuki S., Sekiguchi T. et Saito I., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **1962**, 65, 2005-2008, C. A., 53, 1753; Metz J., Schneider O. et Hanack M., *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 1065-1071; Figgis et Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 338.
- [12] Thiele J. et Winter E., *Ann.*, **1900**, 311,341.
- [13] Gillepsie R. J., *Can. Chem. Educ.*, **1969**, 4, 9; Gillepsie R. J. et Peel J. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 5171; **1971**, 93, 5083.
- [14] Hull N. F. et Conant J. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1927**, 49,3047.
- [15] Olah G. A., Pradash G. K. S. et Sommer J., *Superacids*, Wiley, New York, **1985**; Olah G. A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 767; Ollah G. A., *Chem. Eng. News*, **1967**, 45, 761.
- [16] Burton H., Prail P. F. G., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 755.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de notre travail, nous avons présenté l'utilité certaine des catalyseurs solides qui offrent différents avantages par rapport aux catalyseurs homogènes.

Cette présentation nous a permis de montrer qu'un système hétérogène convenable doit non seulement minimiser la production des déchets mais doit aussi présenter des activités et des sélectivités comparables ou bien même supérieures au chemin homogène déjà existant.

Dans un premier temps, nous avons effectué quelques réactions chimiques catalysées par la montmorillonite et la bentonite en présence de solvant telle que l'estérification de glucose et de l'acide -L-tartrique.

Nous avons ensuite utilisé les argiles et les zéolithes dans les réactions sans solvant. C'est ainsi que la condensation des thiols avec les composés carbonylés à température ambiante a conduit à la synthèse des thioacétals, une transformation quantitative a été obtenue par le benzaldéhyde.

Notre étude a également montré l'utilisation des irradiations micro-ondes pour promouvoir plus vite et plus clair des réactions chimiques et constitue ainsi un composant important de la chimie verte, surtout quand elle est utilisée en combinaison avec les argiles et les conditions sèches.

L'utilisation de l'irradiation sous activation micro-ondes a été effectuée dans la synthèse sans solvant des acides aryloxyacétiques et leurs applications dans la synthèse des naphthoaurones.

Cette méthode d'activation a été parfaitement adaptée à la préparation des phtalocyanines métalliques pures.

Les naphotriols préparés à partir de la réaction de Thiele Winter et les oxydations en présence des phtalocyanines métalliques ont permis la synthèse des produits naturels tel que la Lawsonsone.

Enfin, notre travail nous a permis de s'initier à l'utilisation des deux techniques assez récentes et importantes dans la chimie organique : les catalyseurs solides acides et les micro-ondes qui ont apporté un grand succès dans le domaine de l'industrie et qui sont devenus l'un des endroits les plus fructueux de la chimie verte pour une technologie propre et plus efficace.

En définitive, nous pouvons affirmer que la technologie micro-ondes couplée à la catalyse hétérogène sans solvant se révèle être une méthode de choix en synthèse organique.

PARTIE EXPERIMENTALE

CONDITIONS EXPERIMENTALES

- ◆ **L'irradiation** à 2450 MHz des mélanges réactionnels a été effectuée au moyen d'un four à micro-ondes commercial multi-modes (Modèle Toshiba ER7620), fonctionnant à une puissance maximum de 630 watt.
- ◆ **Les spectres de RMN de proton (¹H)** ont été enregistrés avec un appareil Varian EM 360 à 60 MHz. Les produits ont été dissous dans le deutériochloroforme (**CDCl₃**). La référence interne est le tétraméthylsilane (**TMS**). Les résultats significatifs sont décrits comme suit : déplacement chimique (**δ**) exprimé en ppm. Les multiplicités sont exprimées par les abréviations suivantes : s / singulet, d / doublet, t / triplet, q / quadriplet, m / multiplet.
- ◆ **Les spectres d'absorption dans l'infrarouge (IR)** ont été retirés de l'internet. Les bandes d'absorption ν sont exprimées en cm^{-1} .

Le site : Spectral Database for Organic Compounds, SDBS

- ◆ **Les spectres d'absorption de l'UV-Visible** ont été enregistrés au moyen :
 - d'un spectromètre mono faisceaux UV mini 1240 UV-Visible spectrophotometer Shimadzu.
 - et d'un spectromètre à double faisceaux Unicam UV/Vis Spectrophotometer UV 2.Les bandes d'absorption λ sont exprimées en nm.
- ◆ **Les chromatographies sur plaques analytiques** ont été effectuées sur Kieselgel Schleider and Shull F 15000 LS 254 et Merck 60 GF 254.
- ◆ **Le broyage des solides** a été effectué à l'aide d'un tamis de diamètre de pores de 0,25 mm.

- ◆ **L'origine des catalyseurs** est la suivante :
 - **Montmorillonite KSF** de Sud Chemie Munich.
 - **Bentonite** : gisement de Mostaganem.
 - **Zéolithe ZSM-5** et **Mordénite-H** de la firme BDH.

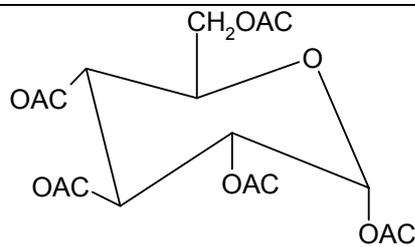
I.1 Réactions d'estérification

I.1.1 Synthèse de 1,2,3,4,6 – Penta –O – acétyl – α - D - glucopyranose (1)

◆ Protocole expérimental

Dans un ballon de 100 ml contenant du glucose (44 mmol, 8g) dissous dans l'anhydride acétique (392 mmol, 40 g) est ajoutée la montmorillonite (6 g). L'ensemble du mélange est porté au reflux pendant 8 heures.

Les produits de la réaction sont extraits du catalyseur solide par une simple filtration. Le produit brut orange est ensuite purifié par distillation sous vide, un solide marron clair est obtenu.

<p><u>Formule brute</u> : C₁₆H₂₂O₁₁</p> <p><u>Masse moléculaire</u> : 390,3 g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : solide marron</p> <p><u>Température de fusion</u> : 109°C</p> <p><u>Rendement</u> : 61%</p>	
---	---

◆ Identification du produit

IR KBr (cm⁻¹) : 1760 (v COCH₃), 1072 (v C-O).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ : 2,02 (s,3H,CH₃); 2,15–2,10 (m,6H,CH₃); 4,13 (s,1H,C-H) ; 4,2 (m,2H,C-H) ; 5,11 (s,1H,C-H); 5,12 (s,1H,C-H); 5,47 (s,1H,C-H); 6,33 (s,1H,C-H).

Nous donnerons ci-dessous les spectres IR et RMN ¹H de ce produit :

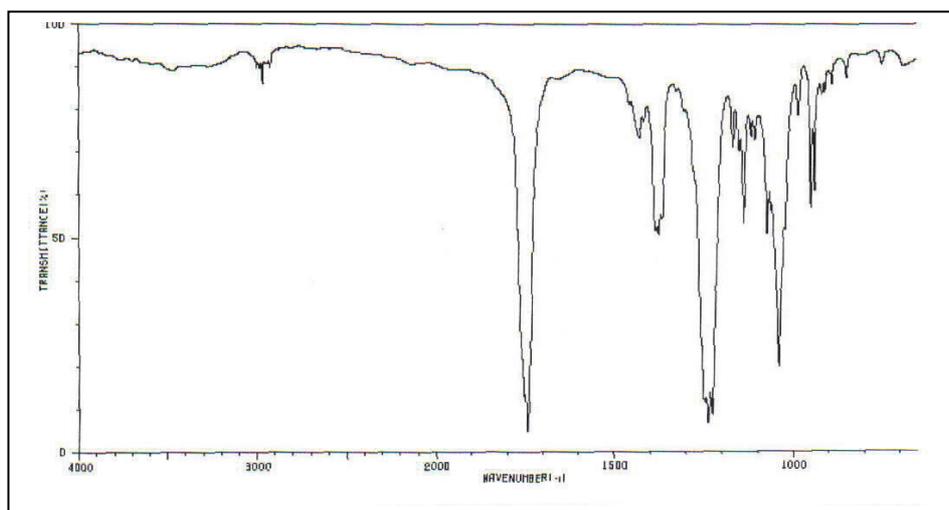


Fig. I.1.1 Spectre IR de α -D-Glucose pentaacétate.

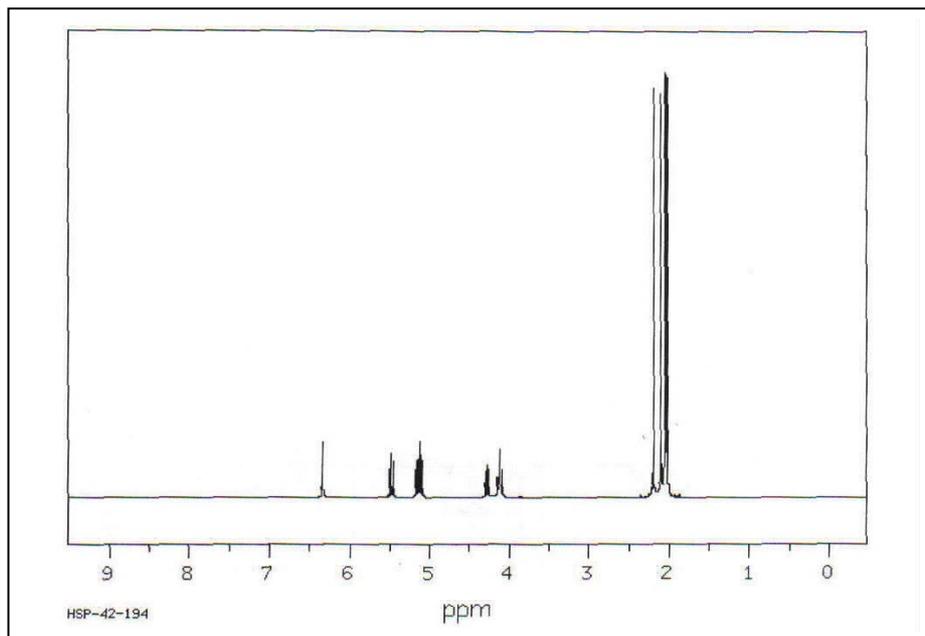


Fig. I.1.2 Spectre RMN ^1H de $\alpha\text{-D-Glucose}$ pentaacétate.

I.1.2 Synthèse de tartrate de diéthyle (2)

◆ Protocole expérimental

Dans un ballon de 100 ml contenant de l'acide tartrique (33 mmol, 5g) et l'éthanol (75 ml), est additionnée la bentonite (4g). Le ballon surmonté d'un réfrigérant et contenant le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 10 heures.

Le mélange obtenu est ensuite filtré sur verre fritté pour éliminer le catalyseur solide. Le produit brut est ensuite purifié par distillation sous vide, un liquide visqueux blanc est obtenu.

<p><u>Formule brute</u> : $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$</p> <p><u>Masse moléculaire</u> : 206,2 g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : liquide visqueux blanc</p> <p><u>Rendement</u> : 78%</p>	
--	--

◆ Identification du produit

IR KBr (cm^{-1}) : 3479 (v OH) ; 1746 (v $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$); 661 (v CH)

RMN ^1H (CDCl_3) : δ : 1,34 (t,6H, CH_3) ; 3,64 (s,1H,OH) ; 4,55 (s,1H,CH)

I.1.3 Synthèse de diacétate d'anhydride –L- tartrique (3)

◆ Protocole expérimental

Dans un ballon de 50 ml, contenant l'acide tartrique (65mmol, 10 g) et l'anhydride acétique (320 mmol, 32g) sont additionnés 5g de bentonite. Le ballon surmonté d'un réfrigérant est placé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 20 mn ; puis porté au reflux pendant 4 heures.

Le mélange est filtré à chaud afin d'éliminer le catalyseur solide, le solide est repris avec de l'acétone chaude (20 ml). Le filtrat est extrait 2 fois avec du cyclohexane (20 ml). Le liquide est concentré à l'évaporateur rotatif, il y a apparition d'une huile visqueuse qui est lavée avec 10 ml d'éther puis évaporé sous vide. Le solide blanc obtenu est identifié par les méthodes spectroscopiques appropriées.

<p><u>Formule brute</u> : C₈H₈O₇</p> <p><u>Masse moléculaire</u> : 216,1 g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : solide blanc</p> <p><u>Température de fusion</u> : 132°C</p> <p><u>Rendement</u> : 89%</p>	
---	--

◆ Identification du produit

IR KBr (cm⁻¹) : 1759 (ν C=O, CO₂CH₃) ; 1378 (ν –O-C-O)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ : 2,31 (s,6H,CH₃) ; 5,78 (s,2H,CH)

I.1.4 Synthèse de diméthylène –L- tartrate (4)

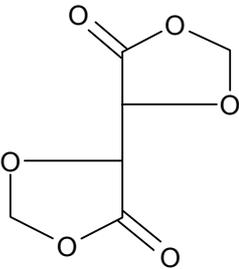
◆ Protocole expérimental

L'acide L-tartrique (236 mmol ; 3,5g) est mis dans un ballon de 200 ml, est dissous dans 100 ml d'eau par agitation magnétique puis porté au reflux (150°C).

Le formaldéhyde (500 mmol ; 15 g) est alors additionné, ainsi les 4g de catalyseur solide (montmorillonite KSF).

Le produit organique est filtré sur verre fritté pour éliminer le catalyseur acide. Le filtrat est versé dans l'eau glacée et il y a apparition d'un précipité blanc.

Ce dernier est purifié par recristallisation dans le chloroforme. Un solide blanc est obtenu.

<p><u>Formule brute</u> : C₆H₆O₆</p> <p><u>Masse moléculaire</u> : 174,1g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : solide blanc</p> <p><u>Température de fusion</u> : 116°C</p> <p><u>Rendement</u> : 51%</p>	 <p>The chemical structure shows a five-membered ring containing two oxygen atoms. Two carbonyl groups are attached to the ring, one at the 2-position and one at the 5-position. The ring is a 1,3-dioxolane derivative.</p>
--	---

◆ **Identification du produit**

IR KBr (cm⁻¹) : 2778 (v CH, OCH₂O); 1751 (v C=O); 1065 (v C-O-C)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ : 4,93 (s,2H,CH) ; 5,53 (s,2H,CH₂)

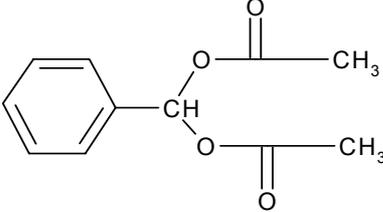
II.1 Réactions sans solvant à température ambiante

II.1.1 Synthèse de Bis (diacétoxy) méthyl benzène (5)

◆ Protocole expérimental

Dans une fiole de 50 ml, on verse le benzaldéhyde (30 mmol ; 3,19 g) et on ajoute l'anhydride acétique (30 mmol ; 3,06 g) et 4 g de bentonite.

Le mélange réactionnel est laissé au repos pendant 24 heures à température ambiante. Le mélange est lavé ensuite avec du dichlorométhane (10 ml) puis filtré 2 fois. Après évaporation du solvant, il y a apparition d'un solide jaune.

<u>Formule brute</u> : C ₁₁ H ₁₂ O ₄ <u>Masse moléculaire</u> : 208,2 g/mol <u>Aspect</u> : solide jaune <u>Température de fusion</u> : 45°C <u>Rendement</u> : 72%	
--	---

◆ Identification du produit

IR KBr (cm⁻¹) : 1725 (ν OCOCH₃)

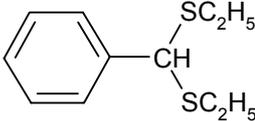
RMN ¹H (CDCl₃) : δ : 2,16 (s,6H,CH₃); 5,1 (s,1H,CH); 7,15-7,92 (m,5H,Harom)

II.1.2 Synthèse de 2-bis (éthylthio) méthyl benzène (6)

◆ Protocole expérimental

Dans une fiole de 50 ml, le benzaldéhyde (5 mmol ; 0,53g) et l'éthane thiol (10 mmol ; 0,62g) sont versés, et 2g de montmorillonite KSF sont additionnés.

Le mélange est laissé au repos pendant 20 mn à 30 mn. Le produit est extrait du catalyseur solide au moyen de dichlorométhane (20 ml) et le solvant est éliminé à l'aide du rota-vapor.

<u>Formule brute</u> : $C_{11}H_{16}S_2$ <u>Masse moléculaire</u> : 212,37 g/mol <u>Aspect</u> : liquide <u>Rendement</u> : 77%	
--	--

◆ Identification du produit

IR KBr (cm^{-1}) : 3104 (v CH, arom) ; 2970 (v CH, aliph) ; 1596 (v C=C, arom) ; 864 (v SCH, non subst) ; 730 (v C-S)

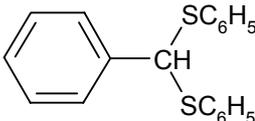
RMN 1H ($CDCl_3$) : δ : 1,24 (t, 6H, CH_3) ; 2,59 (m, 4H, SCH_2) ; 4,99 (s, 1H, $CH (SC_2H_5)_2$) ; 7,34 (d, 2H, Harom)

II.1.3 Synthèse de 2-bis (phénylthio) méthyl benzène (7)

◆ Protocole expérimental

Dans une fiole de 50 ml est placé le benzaldéhyde (5 mmol ; 0,53g), le thiophénol (10 mmol ; 1,11 g) et 2 g de mordénite sont additionnés.

Le mélange est laissé au repos pendant 4 heures. Le produit est extrait du catalyseur solide au moyen de dichlorométhane (20 ml) et le solvant est éliminé à l'aide du rota-vapor. Le solide est analysé par les méthodes appropriées.

<u>Formule brute</u> : $C_{18}H_{16}S_2$ <u>Masse moléculaire</u> : 308 g/mol <u>Aspect</u> : solide jaune <u>Température de fusion</u> : 51°C <u>Rendement</u> : 80%	
---	--

◆ **Identification du produit**

IR **KBr** (cm^{-1}) : 705 (v CH, arom non subst) ; 690 (v C-S)

RMN ^1H (CDCl_3) : δ : 5,38 (s,1H,CH (SC_6H_5)₂) ; 7,29 (m,15H,Harom)

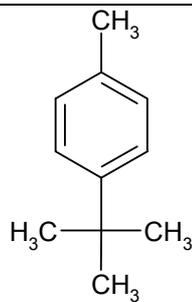
II.2 Réactions sans solvant activées sous activation micro-ondes

II.2.1 Synthèse de 1-Méthyl 4- tertibutyl benzène (8)

◆ **Protocole expérimental**

Dans un ballon de 50 ml contenant le toluène (102 mmol ; 9,2 g) et le tertibutanol (27 mmol ; 2g) ; on additionne 4g de bentonite acidifiée. Les réactifs sont mélangés pendant 5 mn. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant puis porté au reflux pendant 12 heures.

L'eau formée est piégée à l'aide d'un Dean-Stark (piégeur à eau). Après refroidissement, 20 ml de dichlorométhane sont additionnés et le mélange est filtré sur verre fritté. Le mélange réactionnel est concentré à l'évaporateur- rotatif pour éliminer le solvant. Il y a formation d'un solide cristallin blanc.

<p><u>Formule brute</u> : $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$</p> <p><u>Masse moléculaire</u> : 148,2 g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : solide cristallin blanc</p> <p><u>Rendement</u> : 62%</p>	
--	---

◆ **Identification du produit**

IR **KBr** (cm^{-1}) : 2966 (v CH_3) ; 1516 (v C=C arom) ; 1269 (v C(CH_3))

RMN ^1H (CDCl_3) : δ : 1,3 (s,9H, CH_3) ; 2,3 (s,3H, CH_3) ; 7,11-7,26 (m,4H,Harom)

II.2.2 Synthèse de 1,4-Ditertiobutyl naphtalène (9)

◆ Protocole expérimental

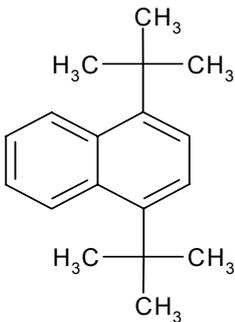
Dans un ballon de 50 ml, le naphtalène (10 mmol ; 1,28g) et le tertiobutanol (20 mmol ; 1,48g) sont dissous dans 10 ml de dichlorométhane. Le mélange est mis sous agitation magnétique pendant 15 minutes. Puis, on ajoute 5g de bentonite acidifiée et continuer l'agitation pendant 10 minutes.

Le mélange réactionnel est laissé au repos pendant 15 minutes à température ambiante. Le solide est placé dans une fiole de 25 ml puis irradié aux micro-ondes.

Le produit irradié est repris par 15 ml de dichlorométhane puis filtré afin d'éliminer le catalyseur solide.

Le filtrat est évaporé à l'évaporateur rotatif. Un solide marron est obtenu.

Micro-ondes : [Puissance : 620 watt ; temps = 15 mn].

<p><u>Formule brute</u> : C₁₈H₂₄</p> <p><u>Masse moléculaire</u>: 240,4 g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : solide marron</p> <p><u>Température de fusion</u> : 67°C</p> <p><u>Rendement</u> : 55%</p>	
---	--

◆ Identification du produit

IR KBr (cm⁻¹) : 3048,2962 (ν CH) ; 1252 (ν C(CH₃)₃) ; 780 (ν CH arom)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ : 1,41 (s,9H,CH₃) ; 1,55 (s,9H,CH₃) ; 7,38-7,95 (m, 6H, Harom)

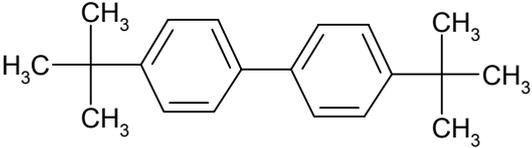
II.2.3 Synthèse de Bis (paratertiobutyl phényl) (10)

♦ Protocole expérimental

Le produit a été obtenu à partir du diphenyl (5 mmol ; 0,70 g) et le tertiobutanol (50 mmol ; 3,7 g) sous l'irradiation des micro-ondes.

Le même protocole expérimental que celui du 1,4-ditertiobutylnaphtalène.

Micro-ondes : [Puissance : 630 watt ; temps = 15 mn].

<p><u>Formule brute</u> : $C_{20}H_{26}$</p> <p><u>Masse moléculaire</u>: 266,4 g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : solide jaune</p> <p><u>Température de fusion</u> : $72^{\circ}C$</p> <p><u>Rendement</u> : 65%</p>	
---	--

♦ Identification du produit

IR KBr (cm^{-1}) : 3058,3032 (v CH); 1245 (v C(CH₃)) ; 728,698 (v CH arom).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ : 1,36 (s,18H,CH₃); 7,2-7,6 (m, 8H, H arom).

Nous donnerons ci-dessous les spectres de ce produit :

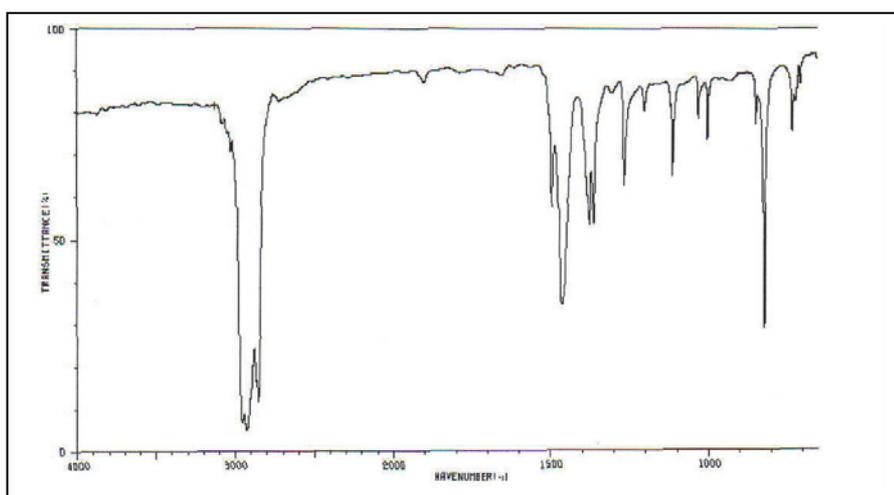


Fig. II.2.1 Spectre IR de Bis (paratertiobutyl phényl).

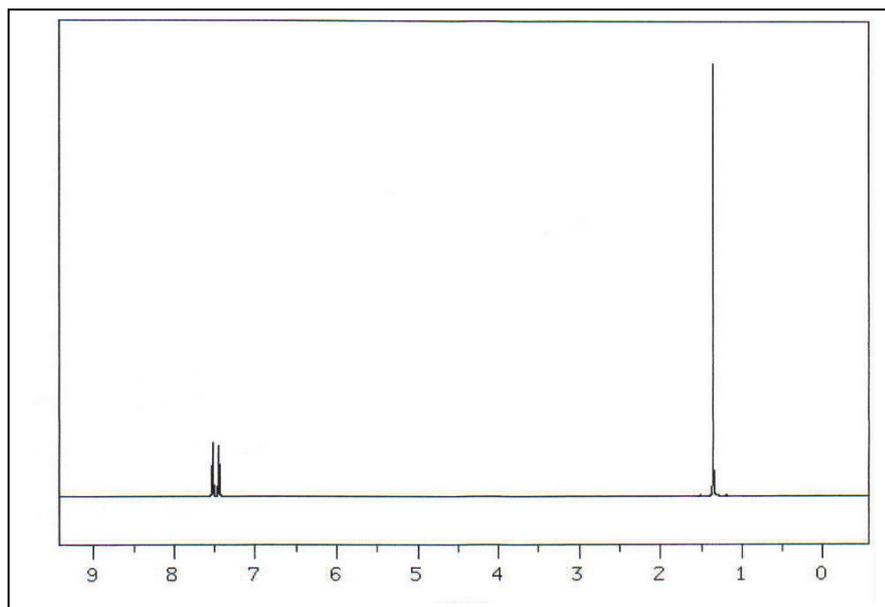


Fig. II.2.2 Spectre RMN ¹H de Bis (paratertiobutyl phényl).

II.2.4 Préparation des acides aryloxyacétiques et leurs applications en chimie fine

♦ Protocole expérimental général

Dans une fiole de 100 ml contenant le phénol (0,1 mol) et l'acide chloroacétique (0,1 mol) est ajoutée une solution de soude (8g dissoutes dans 20 ml d'eau). Le mélange réactionnel est placé sous agitation magnétique pendant 20 mn à température ambiante.

La fiole ouverte est ensuite placée dans le four à micro-ondes pour activation. Après refroidissement, le produit irradié est repris avec 2 ml d'eau, puis acidifié par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à PH=3.

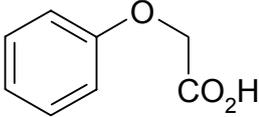
Le précipité est séparé par une simple filtration puis séché à l'étuve à 100°C pendant 2 heures.

Le résidu solide est identifié par les méthodes spectroscopiques appropriées.

◆ Synthèse de l'acide phénoxyacétique (11)

Il a été obtenu à partir du phénol (0,1 mole ; 9,4g) et l'acide chloroacétique (0,1 mole ; 9,4g).

Micro-ondes commercial : [Puissance : 420 watts, temps : 5 mn].

<p><u>Formule brute</u> : C₈H₈O₃</p> <p><u>Masse moléculaire</u>: 152,1 g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : solide beige</p> <p><u>Température de fusion</u> : 97°C</p> <p><u>Rendement</u> : 91%</p>	
---	--

◆ Identification du produit

IR KBr (cm⁻¹) : 3448 (ν OH libre) ; 1670 (ν C=O) ; 1560 (ν C=C) ; 1232 (ν CH₂-O-aryl) ; 696 (ν CH arom)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ : 4,71 (s, 2H, CH₂) ; 7,08-7,29 (m, 5H, H arom)

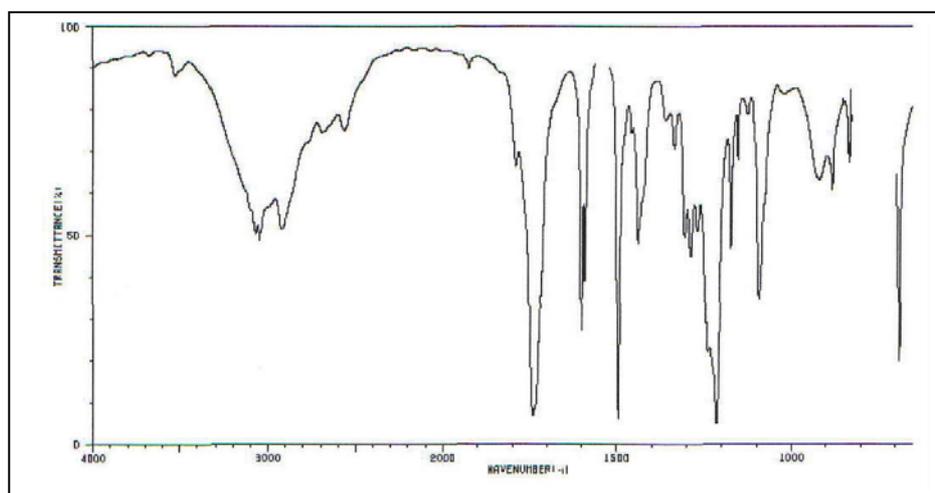


Fig. II.2.3 Spectre IR de l'acide phénoxyacétique.

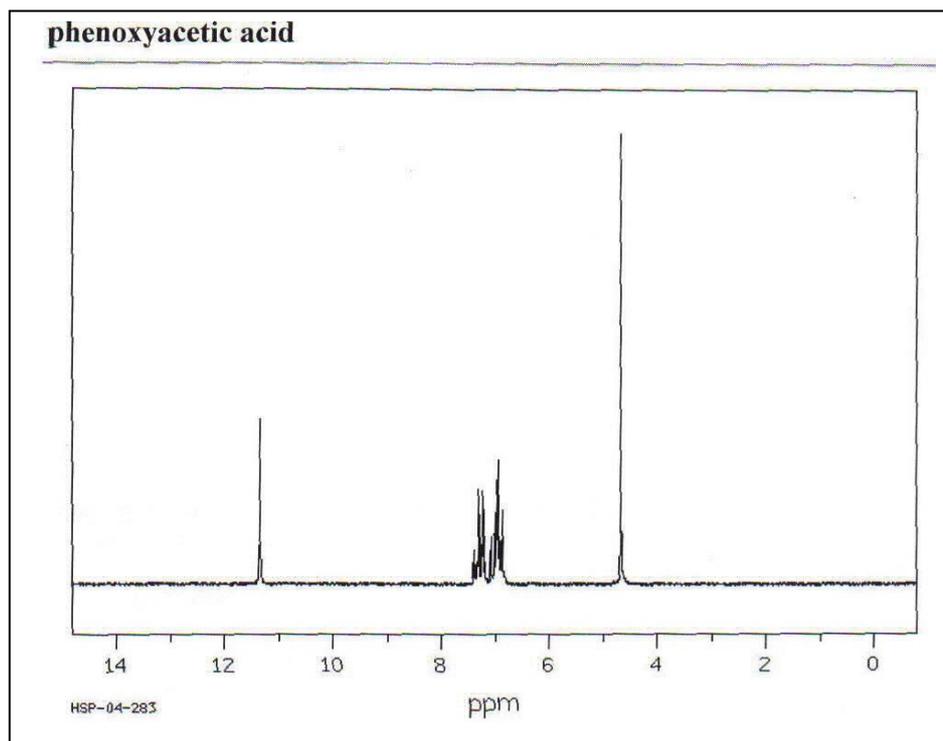


Fig. II.2.4 Spectre RMN ^1H de l'acide phénoxyacétique.

◆ Synthèse de l'acide (3-méthyl) -phénoxyacétique (12)

Il a été préparé à partir du m-crésol (0,1 mol ; 10,8g) et l'acide chloroacétique (0,1 mol ; 9,4g).

Micro-ondes commercial : [Puissance :470 watts ; temps :4 mn].

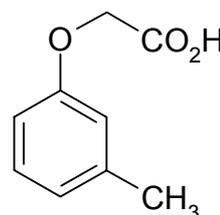
Formule brute : $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$

Masse moléculaire: 166,2 g/mol

Aspect : solide blanc

Température de fusion : 128°C

Rendement : 95%



◆ Identification du produit

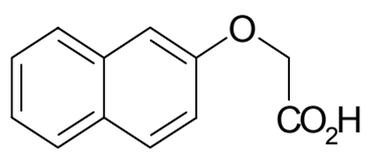
IR KBr (cm^{-1}) : 3320 (v OH libre) ; 1681 (v C=O) ; 1256 (v CH₂-O-Ar) ; 1174 (v CH substitué) ; 672 (v CH arom).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ : 2,18 (s, 3H, CH₃) ; 4,98 (s, 2H, CH₂) ; 6,57-7,26 (m, 4H, H arom).

◆ Synthèse de l'acide 2-naphtoxyacétique (13)

Il a été préparé à partir du 2-naphtol (0,1 mol ; 14,4g) et l'acide chloroacétique (0,1 mol ; 9,4g).

Micro-ondes commercial : [Puissance : 490 watts ; temps : 8 mn].

<p><u>Formule brute</u> : C₁₂H₁₀O₃</p> <p><u>Masse moléculaire</u>: 202,2 g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : solide marron</p> <p><u>Température de fusion</u> : 155°C</p> <p><u>Rendement</u> : 93%</p>	
---	--

◆ Identification du produit

IR KBr (cm^{-1}) : 3447 (v OH libre) ; 1684 (v C=O) ; 1253 (v O-aryl) ; 842 (v CHsub)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ : 4,83 (s, 2H, CH₂) ; 7,10-7,79 (m, 7H, H arom)

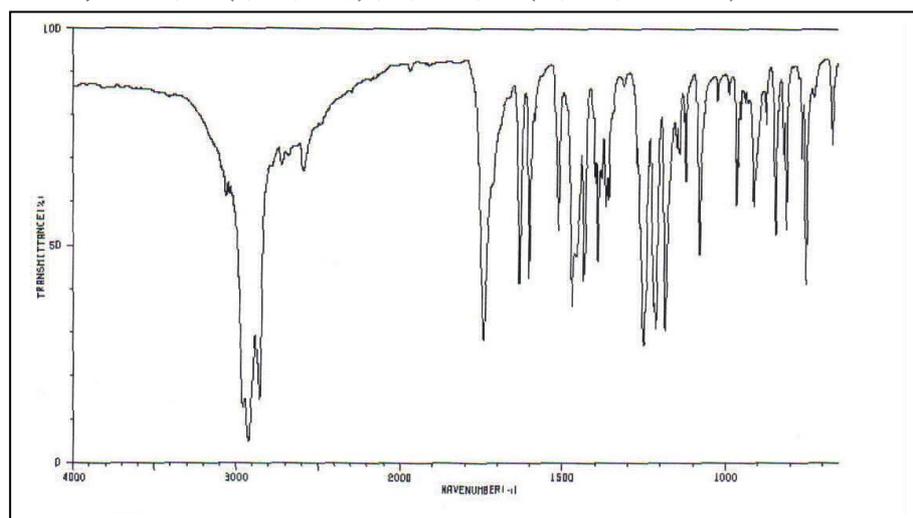


Fig. II.2.5 Spectre IR de l'acide 2-naphtoxyacétique.

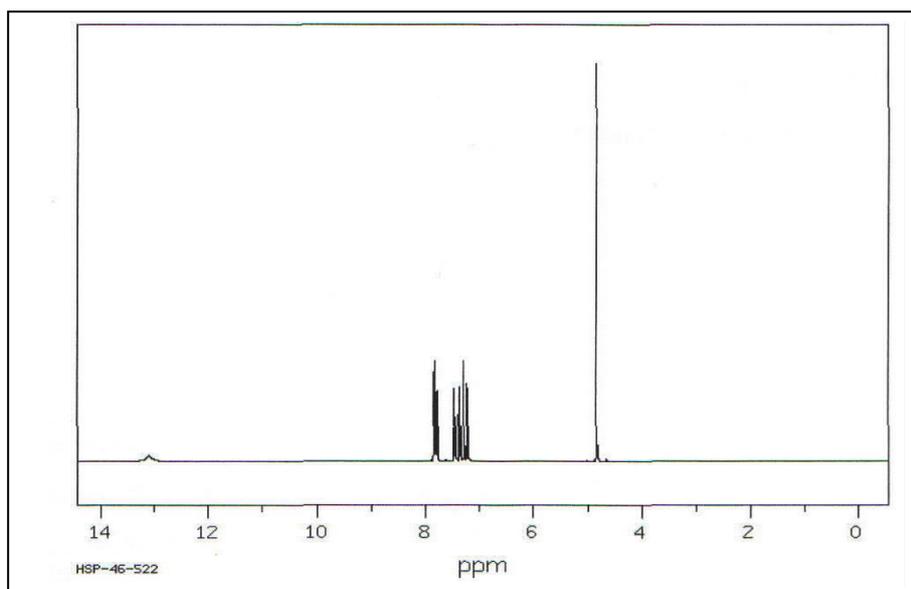


Fig. II.2.6 Spectre RMN ^1H de l'acide 2-naphtoxyacétique.

II.2.5 Synthèse des aurones à partir des acides aryloxyacétiques

◆ Synthèse de 2H-naphto [2,1-b] furan-1-one (14)

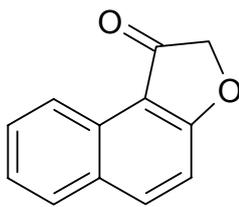
◆ Protocole expérimental

L'acide 2-naphtoxyacétique (50 mmol ; 10,1g) est chauffé au reflux avec du chlorure de thionyl (SOCl_2) dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et d'un piègeur de chlorure de calcium (CaCl_2) pendant 30 minutes.

L'excès du chlorure est éliminé par distillation simple. Le chlorure de l'acide 2-naphtoxyacétique ainsi obtenu est ajouté goutte à goutte dans du chlorure d'aluminium (8g), mélangé à du dichlorométhane (25ml) et refroidi dans un ballon à glace.

Le mélange est porté au reflux pendant 15 mn, l'ensemble est extrait plusieurs fois avec l'éther ($4 \times 50\text{ml}$). La phase organique est séchée sur le sulfate de magnésium puis filtré.

Le solvant est évaporé par concentration du produit à l'évaporateur rotatif.

<p><u>Formule brute</u> : C₁₂H₈O₂</p> <p><u>Masse moléculaire</u>: 184 g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : solide brun</p> <p><u>Température de fusion</u> : 132°C</p> <p><u>Rendement</u> : 61%</p>	
--	--

◆ **Identification du produit**

IR KBr (cm⁻¹) : 1690 (ν C=O)

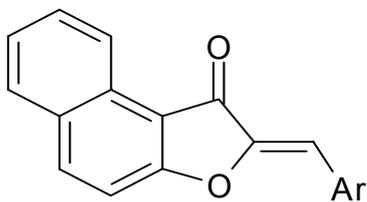
RMN ¹H (CDCl₃) : δ: 4,8 (s, 2H, CH₂) ; 7,3 (d, 1H, H arom); 7,5 (t, 1H, H arom); 7,7(t, 1H, H arom); 7,85 (d, 1H, H arom) ; 8,1 (d, 1H, H arom) ; 8,75 (d, 1H, H arom)

◆ **Synthèse de 2-(Phénylméthylène)-2H-naphto [2,1-b] furan-1-one (15)**

◆ **Protocole expérimental**

Le 2H-naphto [2,1-b] furan-1-one (3 mmol ; 0,55g) et le benzaldéhyde (3mmol ; 0,32g) sont agités pendant 5 mn dans 50 ml de CH₂Cl₂ avec KOH (3g). Le solvant est évaporé sous vide, et le solide est irradié aux micro-ondes.

L'extraction est réalisée avec 40 ml d'acétonitrile. Le produit est filtré et le solvant est évaporé.

<p><u>Formule brute</u> : C₁₉H₁₂O₂</p> <p><u>Masse moléculaire</u>: 272,2 g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : solide jaune</p> <p><u>Rendement</u> : 77%</p>	
--	--

◆ Identification du produit

IR KBr (cm^{-1}) : 1694 (VC=O), 1628 (VC=C)

RMN ^1H (CDCl_3) : δ : 6,92 (s, 1H, CH=C); 7,35– 7,55 (m, 5H, Harom) ; 7,7 (t, 1H, H arom); 7,8 à 8 (m, 3H, Harom) ; 8,1 (d, 1H, H arom) ; 8,85 (d, 1H, Harom)

III.1 Préparation des phtalocyanines métalliques

◆ Protocole expérimental général

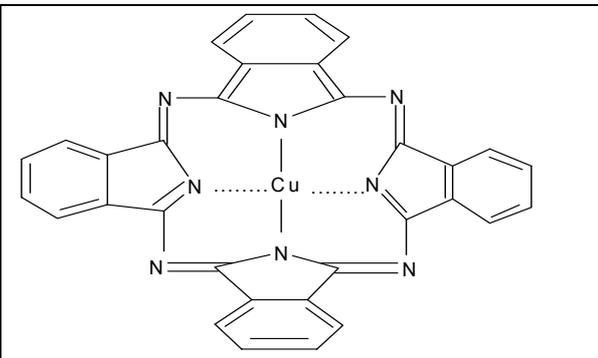
Dans un erlenmeyer de 50 ml contenant l'anhydride phtalique ($2 \cdot 10^{-2}$ mol) est additionné l'urée ($4 \cdot 10^{-2}$ mol). Le sel métallique hydraté (10^{-2} mol) est ajouté au mélange réactionnel.

Le mélange est irradié sous micro-ondes pendant 10 minutes. Le solide obtenu est purifié au soxhlet dans l'acétonitrile pendant 8 heures. Après séchage à l'étuve, la phtalocyanine de cuivre est analysée par la spectroscopie UV-Visible.

III.1.1 Phtalocyanine de cuivre (16)

Le produit a été obtenu à partir de l'anhydride phtalique ($2 \cdot 10^{-2}$ mol ; 2,8 g), l'urée ($4 \cdot 10^{-2}$ mol ; 2,4g) et le chlorure cuivrique CuCl_2 (10^{-2} mol ; 1,34 g).

Micro-ondes commercial [Puissance = 560 watt, temps = 10 mn]

<p><u>Formule brute</u> : $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{ClCu N}_8$</p> <p><u>Masse moléculaire</u>: 576,07 g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : solide bleu</p> <p><u>Rendement</u> : 89%</p>	
---	--

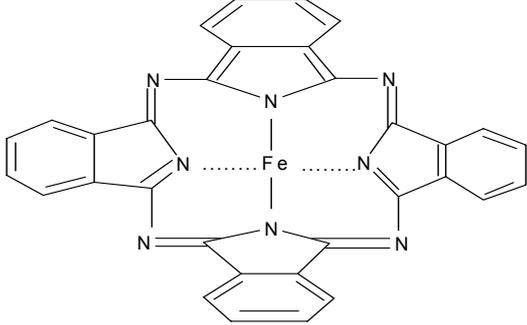
◆ Identification du produit

UV-Visible λ_{max} (1-chloronaphtalène) : 6799 ; 6402 ; 6122...

III.1.2 Phtalocyanine de fer (17)

Le produit a été obtenu à partir de l'anhydride phtalique ($2 \cdot 10^{-2}$ mol ; 2,8 g), l'urée ($4 \cdot 10^{-2}$ mol ; 2,4g) et le chlorure ferrique (FeCl_3) (10^{-2} mol ; 1,62 g).

Micro-ondes commercial [Puissance = 490 watt, temps = 10 mn]

<p><u>Formule brute</u> : $C_{32}H_{16}ClFeN_8$</p> <p><u>Masse moléculaire</u>: 603g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : solide orange</p> <p><u>Rendement</u> : 79%</p>	
---	--

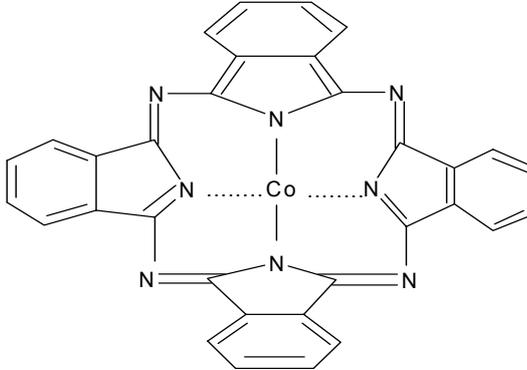
◆ **Identification du produit**

UV-Visible λ_{max} (1-chloronaphtalène) : 6539 ; 5936 ; 5641 ; 5205....

III.1.3 Phtalocyanine de cobalt (18)

Le produit a été obtenu à partir de l'anhydride phtalique ($2 \cdot 10^{-2}$ mol ; 2,8 g), l'urée ($4 \cdot 10^{-2}$ mol ; 2,4g) et le sel chlorure de cobalt $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (10^{-2} mol ; 1,3 g).

Micro-ondes commercial [Puissance = 560 watt, temps = 10 mn]

<p><u>Formule brute</u> : $C_{32}H_{16}CoN_8$</p> <p><u>Masse moléculaire</u>: 570,9 g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : solide violet</p> <p><u>Rendement</u> : 82%</p>	
--	--

◆ **Identification du produit**

UV-Visible λ_{max} (1-chloronaphtalène) : 6698 ; 6450 ; 6043....

III.2 Oxydation des phénols

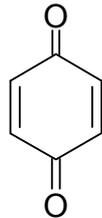
◆ **Protocole expérimental général**

Dans un erlenmeyer de 50 ml, la phtalocyanine de fer (0,1g) est ajouté au phénol (5 mmol). Ces solides sont dissous dans un mélange de dioxane et eau (60 :40) (10 ml) pendant 8 heures à température ambiante.

L'évolution de la réaction est suivie par l'ultra-violet à des temps différents de la réaction : $t=0$; $t=4h$; $t=6h$; $t=8h$.

III.2.1 Synthèse de 1,4-benzoquinone (19)

Le produit est obtenu par oxydation de phénol (5 mmol ; 0,45 g) en présence de la phtalocyanine de fer (0,1g).

<u>Formule brute</u> : $C_6H_4O_2$ <u>Masse moléculaire</u> : 108,09 g/mol <u>Aspect</u> : solide rouge <u>Température de fusion</u> : $110^\circ C$ <u>Rendement</u> : 88%	
---	---

◆ Identification du produit

IR KBr (cm^{-1}) : 1661,1659 (v C=O) ; 1592 (v C=C arom).

Nous avons suivi l'évolution de l'oxydation du phénol à différents temps de réaction : $t=0$, $t=4h$, $t=6h$ par la spectrométrie UV-Visible. Nous avons recueilli le maximum d'absorption des échantillons dans le tableau suivant :

Temps de réaction	$t=0$	$t=4h$	$t=6h$
L'absorbance	0,016	0,007	0,001
Longueur d'onde λ_{max} (nm)	536	536	536

Ces résultats sont représentés schématiquement comme suit :

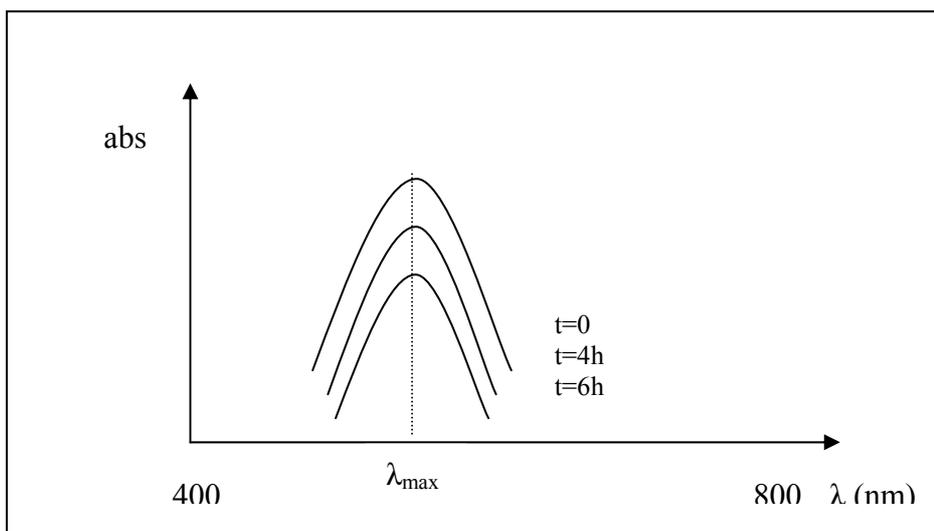
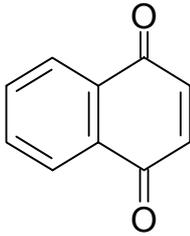


Fig.III.2.1 L'absorption dans l'UV-Visible de l'oxydation du phénol.

L'évolution de la réaction de l'oxydation du phénol est traduite par la variation de l'absorbance des échantillons. Ainsi, le passage du réactif qui est le phénol au produit qui est le 1,4-benzoquinone est expliqué par la diminution de l'absorbance. Par conséquent, il y a une réaction qui s'est déroulée et le produit voulu est obtenu.

III.2.2 Synthèse de 1,4-naphtoquinone (20)

Le produit a été obtenu par oxydation de α -naphtol (5 mmol ; 0,72g) et la phtalocyanine de fer (0,1g).

<p><u>Formule brute</u> : C₁₀H₆O₂</p> <p><u>Masse moléculaire</u>: 158,1 g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : solide beige</p> <p><u>Température de fusion</u> : 121°C</p> <p><u>Rendement</u> : 86%</p>	
---	---

◆ Identification du produit

IR KBr (cm⁻¹) : 1661 (ν C=O), 2924,2956 (ν C-H) ; 1588 (ν C=C arom).

Nous avons suivi l'évolution de l'oxydation de α -naphtol à différents temps de réaction : t=0, t=4h, t=6h par la spectrométrie UV-Visible. Nous avons recueilli le maximum d'absorption des échantillons dans le tableau suivant :

Temps de réaction	t=0	t=4 h	t=6 h
L'absorbance	0,036	0,023	0,016
Longueur d'onde λ_{\max} (nm)	648,5	648,5	648,5

Ces résultats sont représentés schématiquement comme suit :

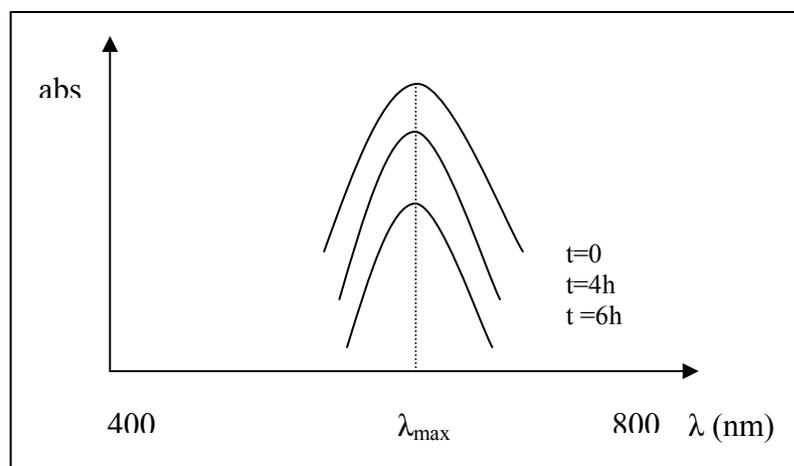


Fig.III.2.2 L'absorption dans l'UV-Visible de l'oxydation de α -naphtol.

L'analyse UV-Visible des échantillons nous a permis de suivre l'évolution de la réaction de l'oxydation de α -naphthol. La diminution de l'absorbance ne peut être expliquée que par la transformation du réactif qui est le α -naphthol au produit qui est le 1,4-naphthoquinone. Par conséquent, il y a une réaction qui s'est déroulée et le produit voulu est obtenu et confirmé par la méthode spectrale UV-Visible.

III.3 Acétylation des naphthoquinones

III.3.1 Synthèse de 1,2,4-Triacétate de naphthyle (21)

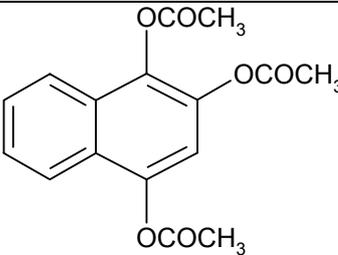
◆ Protocole expérimental

Dans une fiole de 50 ml, le 1,4-naphthoquinone (10 mmol ; 1,58g) est dissous dans l'anhydride acétique (0,2 mol ; 20,4 g).

Après addition de l'acide perchlorique HClO_4 (5mmol; 0,5g), le mélange réactionnel est laissé au repos pendant 20 heures à température ambiante.

La solution est ensuite versée sur de la glace puis filtrée. Le solide formé est lavé avec du méthanol chaud (25 ml), puis filtré de nouveau sur verre fritté.

Le produit solide beige obtenu est séché à l'air libre pendant 2 heures puis identifié par les méthodes appropriées.

<p><u>Formule brute</u> : $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$</p> <p><u>Masse moléculaire</u>: 302,27 g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : solide beige</p> <p><u>Température de fusion</u> : 187°C</p> <p><u>Rendement</u> : 62%</p>	
---	--

◆ Identification du produit

IR KBr (cm^{-1}) : 1584 (v C=C, arom) ; 1760 (v COCH_3) ; 2996 (v CHarom).

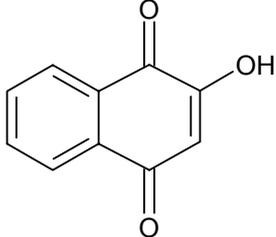
RMN ^1H (CDCl_3) : δ : 2,34 (s, 6H, OCOCH_3) (C_1 et C_4) ; 2,48 (s, 3H, OCOCH_3) (C_3) ; 7,21 (m, 4H, Harom).

III.3.2 Synthèse de 2-Hydroxy 1,4-naphthoquinone (22)

◆ Protocole expérimental

Le produit 1,2,4-triacétate de naphthyle est saponifié par la soude (2g) dans le méthanol (20ml), puis oxydé par la phtalocyanine de fer dans un tube U dont on fait passer un

courant d'oxygène pendant 6 heures. La réaction d'oxydation est suivie chaque heure par CCM.

<p><u>Formule brute</u> : C₁₀H₆O₃</p> <p><u>Masse moléculaire</u>: 174,15 g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : solide orange</p> <p><u>Température de fusion</u> : 195°C</p> <p><u>Rendement</u> : 78%</p>	
---	--

◆ **Identification du produit**

UV-Visible (λ_{max}) (dioxane-eau): $\lambda = 256,3 ; 273,3 ; 334$.

IR KBr (cm⁻¹): 3266 (ν OH) ; 1676 (ν CO) ; 1592 (ν C=C).

III.3.3 Synthèse de 2,3-Dihydroxy 1,4-naphtoquinone (23)

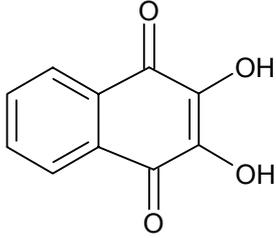
◆ **Protocole expérimental**

Dans une fiole de 50 ml, le 2-hydroxy 1,4-naphtoquinone (Lawsone) (10 mmol ; 1,74g) est dissout dans l'anhydride acétique (0,2 mol ; 20,4 g). Après addition de la zéolithe ZSM-5 (5g), le mélange réactionnel est laissé au repos pendant 20 heures à température ambiante.

La solution est ensuite versée sur de la glace puis filtrée. Le solide formé est lavé avec du méthanol chaud (25 ml), puis filtré de nouveau sur verre fritté.

Le produit solide obtenu est séché à l'air libre.

Le produit 1,2,3,4-tétraacétate de naphthyle obtenu est saponifié par la soude (2g) dans le méthanol (20ml), puis oxydé par la phtalocyanine de cobalt dans un tube U dont on fait passer un courant d'oxygène pendant 6 heures. La réaction d'oxydation est suivie chaque heure par CCM.

<p><u>Formule brute</u> : C₁₀H₆O₄</p> <p><u>Masse moléculaire</u>: 190,15 g/mol</p> <p><u>Aspect</u> : solide marron</p> <p><u>Température de fusion</u> : 232°C</p> <p><u>Rendement</u> : 78%</p>	
---	--

()
KSF

ABSTRACT

In the recent years, the appearance of novel methods of synthesis have leading to many significant advances in organic chemistry . The application of microwave irradiation in conjunction with the use of solid catalysts have made the organic synthesis more effective.

We have used aluminosilicates acids (Montmorillonite and zeolites) in organic synthesis and heterogeneous catalysis. The KSF montmorillonite is manifested as an effective catalyst in organic reactions under solvent-free conditions and room temperature especially in the conversion of carbonyl compounds.

We have shown that is possible to obtain quantitatively phthalocyanine compounds under microwave irradiation. In order to test these organometallic compounds, we have employed this methodology in oxidation reaction of phenols to quinones. These materials have been used as oxidation catalysts in Thiele Winter reaction, which allow the synthesis of natural products with antibiotic properties.

Key words : Montmorillonite, bentonite, clays, zeolithes, mordenite, microwave irradiation, aurones, oxidation catalyst, phthalocyanines, naphotriols.

RESUME

Des progrès significatifs en chimie organique ont pu avoir lieu ces dernières années grâce à l'apparition de nouvelles méthodes de synthèse. L'utilisation de couplage des catalyseurs solides et l'irradiation sous activation micro-ondes a rendu les synthèses organiques plus efficaces.

Nous avons utilisé des aluminosilicates acides (Montmorillonite et zéolithe) en synthèse organique et en catalyse hétérogène. La montmorillonite KSF se présente comme un catalyseur efficace dans les réactions sans solvant et à température ambiante, surtout dans la conversion des composés carbonylés.

Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir de façon quantitative des phtalocyanines par irradiation micro-ondes. Nous avons mis à profit cette méthodologie pour tester ces composés organométalliques dans l'oxydation des phénols en quinones. Ces matériaux ont été utilisés comme catalyseurs d'oxydation dans la réaction de Thiele Winter, ce qui a permis la synthèse des produits naturels ayant des propriétés antibiotiques.

Mots clés : Montmorillonite, bentonite, argiles, zéolithes, mordénite, irradiation micro-ondes, aurones, catalyseur d'oxydation, phtalocyanines, naphtréols.