



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE «Abbès LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE



Département des Sciences de la Matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Des Matériaux

Intitulé :

*Synthèse et Caractérisation des
Cétones α , β - Insaturés*

Date de soutenues : 18/06/2023

Réalisé par :

- ❖ BOUMAARAF Loubna
- ❖ AAMARI Ilham

Dirigé par : MESSAI Amel

Membres de jury :

- | | |
|-----------------|-------------------|
| ❖ HEZIL Nawel | Président |
| ❖ MASAI Amel | Directrice |
| ❖ AICHI Mohamed | Examineur |

Promo : 2022 /2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements



*Nous tenons tout d'abord à remercier **ALLAH** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur
Mme: **MESSAI.AMAL** pour l'orientation et la confiance.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner
notre
travail Et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont
participé de
près ou de loin à la réalisation de ce travail. Je n'oublie pas bien
évidemment*

*mes camarades et les remercie chaleureusement pour ces agréables
moments
passés ensemble.*

*Je tiens enfin à remercier tout particulièrement ma famille qui nous a
accordé la liberté d'action et la patience nécessaires pour réaliser ce
travail ainsi que toutes les personnes qui m'ont soutenue.*

MERCI



Dédicace

Je remercie DIEU tout -puissant pour mon arrivée en ce jour merveilleux Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tous simplement que : Je dédie cette thèse de Master à :

*A ma très Chère les deux Mère HADDA et YAMINA
Tu représente pour moi la source de tendresse et l'exemple de
dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager
A mon très chère Père AAMAR.*

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail et le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.

A ma très chère sœur LAILA pour encouragement permanent, et soutien moral.

*A mes très chers frères HAROUN, ALI, RACHID, MALIK, SHAMS,
merci d'être toujours à mes cotés, Et petites filles RAZAN*

*A mes très chères
Ami(e)s : ILHAM, CHAIMA, CHAIMA*

Enfin, je remercie mon binôme ILHAM qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail.



LOUBNA



Dédicace

À l'aide de dieu tout puissant, qui m'a tracé le chemin de ma vie, J'ai pu réaliser ce travail que je dédie

À ma très chère mère, ZAHRA, aimable : tu présente pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Je te dédie ce travail en témoignages de mon profond amour.

À mon très chère père ALI, Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A mes très chères sœurs HAKIMA, NAWAL, MINA, pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

A mes chers frères FATEH et NASER, tu es mon soutien.

À mon fiancé ZAKI, Merci pour les encouragements, tu as toujours trouvé les mots qui convient pour me remonter le moral dans le moment pénibles.

À mes meilleurs amis : LOUBNA, CHAIMA, CHAIMA.

Enfin, je remercie mon binôme LOUBNA qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail. A toute les étudiants de ma promotion de chimie des matériaux (2023).



ILHAM

Liste des Figures

Chapitre II

FIGURE	Le TITRE	PAGE
Figure II.1	Le spectre électromagnétique	25
Figure II.2	Les différentes zones du spectre infrarouge.	25
Figure II.3	appareil de spectroscopie de RMN	27
Figure II.4	déplacements chimiques caractéristiques d'une analyse par RMN du proton H ¹ .	29
Figure II.5	déplacements chimiques caractéristiques d'une analyse par RMN -du carbone 13 (C ¹³).	29
Figure II.6	Organisation tri - périodique d'un cristal	30
Figure II.7	Diffusion des rayons x et phénomène de diffraction	31
Figure II.8	Les RX dans l'échelle des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques	32
Figure II.9	Tube de Coolidge.	33

Chapitre III

FIGURE	Le TITRE	PAGE
Figure III.1	montage à reflux	37
Figure III.2	Filtration	38
Figure III.3	étapes de préparation de la benzylidène acétone	40
Figure III.4	étapes de préparation de la benzylidène acétophénone	41
Figure III.5	étapes de préparation de la dibenzylidèneacétone	42
Figure III.6	étapes de préparation de la dibenzylidénecyclohexanone.	43
Figure III.7	Spectre Infrarouge de la benzylidèneacétone (1)	48
Figure III.8	Spectre RMN ¹ H de la benzylidèneacétone (1)	49
Figure III.9	Spectre Infrarouge de la benzylidèneacétophénone (2)	51
Figure III.10	Spectre RMN ¹ H de la benzylidèneacétophénone (2)	52
Figure III.11	Spectre Infrarouge la dibenzylidène acétone (3)	54
Figure III.12	Spectre RMN ¹ H la dibenzylidène acétone (3)	55
Figure III.13	Spectre Infrarouge de la dibenzylidénecyclohexanone (4)	57
Figure III.14	Spectre RMN ¹ H de la dibenzylidénecyclohexanone (4)	58
Figure III.15	Représentation Ortep-3 de l'unité asymétrique du cristal (4).	64
Figure III.16	Projection des réseaux de liaisons hydrogène dans la structure de (4).	67

Liste des Tableaux

Chapitre II

TABLEAU	Le TITRE	PAGE
Tableau II.1	vibration des cétones	26

Chapitre III

TABLEAU	Le TITRE	PAGE
Tableau III.1	Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.	59
Tableau III.2	Paramètres et résultats de l'affinement de la structure (4).	61
Tableau III.3	Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (4).	61
Tableau III.4	Facteurs d'agitation thermique anisotropes(4).	62
Tableau III.5	Distances interatomiques (Å) dans le composé (4)	64
Tableau III.6	Angles de liaisons (en degrés) dans le composé (4)	65
Tableau III.7	Les angles de Torsion du composé (4)	66
Tableau III.8	Les liaisons hydrogène dans le composé (4).	68

Liste des Abréviations

α : Alpha

β : Béta

ADN : acide désoxyribonucléique

LDA : Lithium Disopropylamide

SRS : stéréodifférentiation de centre chiral **S**

SRR : stéréodifférentiation de centre chiral **R**

IR : spectroscopie Infra rouge

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RMN ¹H : Résonance Magnétique Nucléaire du proton.

RMN ¹³C : Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13

RX : Rayons x

DRX : Diffraction des Rayons X

NaOH : Hydroxyde de sodium

Na₂SO₄ : sulfate de sodium anhydre

Rdt : Rendement

H₂O : Eau

P_{fus} : point de fusion

ml: Millilitre

G : Gramme

C° : Degré Celsius

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction Générale02

Partie théorique

Chapitre I : Les cétones α , β -insaturés

I.1 : Introduction	05
I.2 : Intérêt des cétones α , β -insaturées.....	06
I.3 : Synthèse des cétones α , β -insaturées.....	09
I.3.1 : Condensation aldolique.....	09
I.3.2 : Mécanisme général.....	10
I.3.3 : Mécanisme baso-catalysé.....	10
I.3.4 : Mécanisme acido-catalysé.....	11
I.4 : Types de la condensation aldolique.....	12
I.4.1 : Auto condensation.....	12
I.4.2 : Condensation aldolique intramoléculaire.....	13
I.4.3 : Condensation aldolique croisée.....	13
I.4.4 : Condensation aldolique mixte.....	15
I.5 : Stéréosélectivité de la condensation aldolique mixte.....	15
I.5.1 : Diastéréosélectivité simple.....	15
I.5.2 : Sélectivité diastéréofaciale.....	16
I.5.3 : Stéréodifférentiation double.....	17
I.6 : Autres méthodes de synthèse des cétones α , β -insaturées.....	17
I.6.1 : Réaction de Wittig.....	17

I.6.2 : Oxydation ménagée de l'alcool allylique.....	17
I.6.3 : Halogénéation suivie d'une élimination.....	18
I.7 : Réactivité des cétones α , β -insaturées.....	18
I.7.1 : Réactivité chimique.....	18
I.7.2 : Réactivité photochimique.....	20

Chapitre II : Les méthodes de Caractérisation

II.1 : Introduction.....	24
II .2 : La spectroscopie Infra rouge.....	24
II. 3. La Spectroscopie de Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	26
II. 3. 1. Définition.....	26
a) La Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13 (RMN ¹³ C).....	27
b) La Résonance Magnétique Nucléaire du proton 1 (RMN H ¹).....	27
II.3.2 : But de l'utilisation de la RMN	27
II.3.3 : Principe.....	28
II.3.4:Applications	28
II.3.5 : Analyse par spectroscopie RMN	28
a) Analyse par spectroscopie RMN du proton ¹ H.....	28
b) Analyse par spectroscopie RMN du carbone 13 ¹³ C.....	29
II.4 : Introduction	30
II.4.1 : Diffraction des Rayons X	30
II.4.1.1 : Le principe de diffraction des Rayons X	30
II.4.2 :Les Rayons X	31
II.4.2.1.Découverte et propriétés des Rayons x.....	31

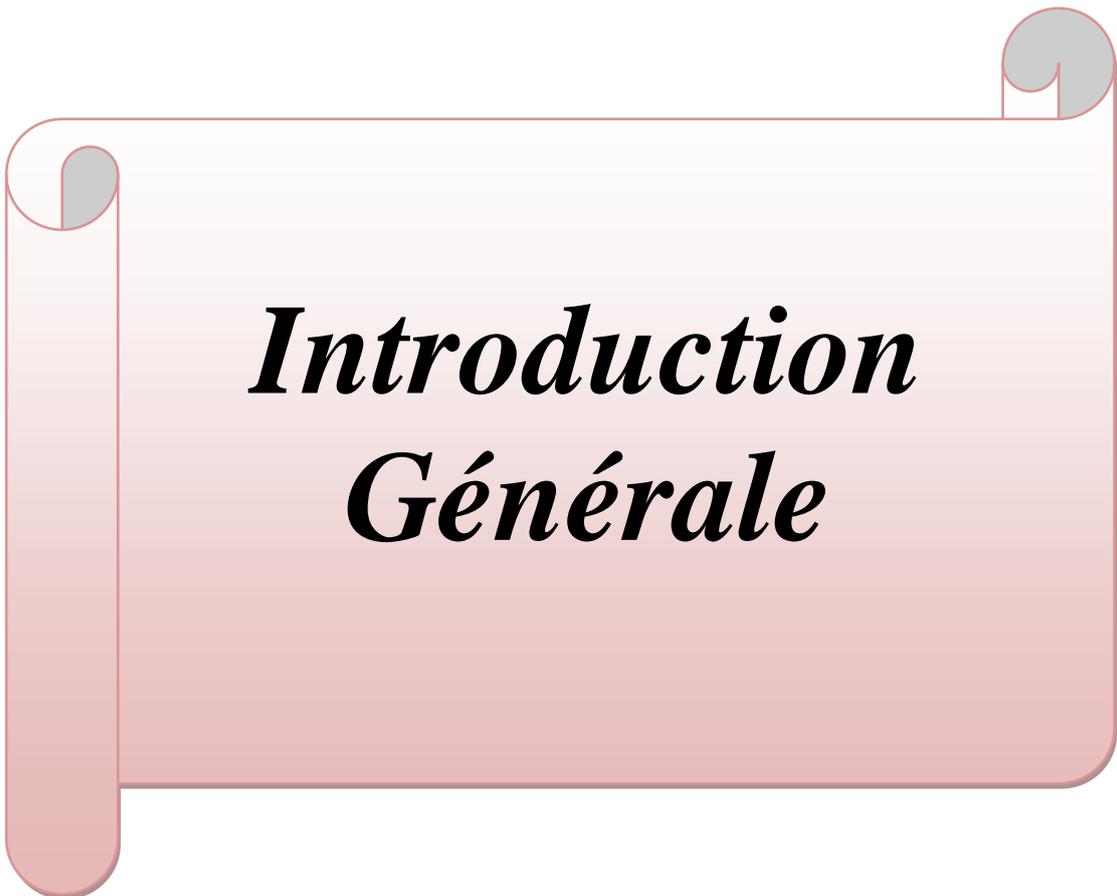
II.4.2.2 : Production de Rx.....	32
II.4.2.3 : Application DRX sur monocristal.....	33

Partie Expérimentale

Chapitre III : Les chalcones

III : Introduction.....	36
III. 1. Techniques expérimentales.....	37
III. 1. 1. Chauffage à reflux.....	37
a) Principe.....	37
III. 1. 2. Filtration.....	38
III. 1. 3. Recristallisation.....	39
III.2 : Synthèse des chalcones	39
II.2.1 : Synthèse de la benzylidène acétone.....	39
II.2.2 : Préparation de la benzylidène acétophénone.....	41
II.2.3 : Synthèse de la dibenzylidèneacétone.....	42
II.2.4 : Synthèse de la dibenzylidénecyclo hexanone.....	43
III. 3 : Mécanismes réactionnels	44
III.3.1 : Synthèse des benzylidénecétone.....	44
III.3.2 : Synthèse des dibenzylidénecétone	45
III.4 : Caractérisation des Chacones Synthétisé	47
III.4.1 : la benzylidène acétone (1)	47
III.4.2 : la benzylidène acétophénone (2)	50
III.4.3 : la dibenzylidèneacétone (3).....	53

III.4.4 : la dibenzylidénecyclo hexanone (4).....	56
III.5: Étude Cristallochimique du composé (4).....	59
III.5.1 : Enregistrement des intensités.....	59
III.5.2: Résolution et Affinement.....	62
III.5.3 : Programmes de visualisation de la structure.....	63
III.5.4 : Description de la structure.....	64
III.5.5 : Liaisons hydrogène.....	67
Conclusion Générale	70
Référence.....	72
Résumé.....	81
Annexe.....	83



***Introduction
Générale***

Introduction Générale

Introduction Générale:

La chimie organique est la chimie du carbone et ses composés. Ces derniers peuvent être d'origine naturelle ou obtenus par voie synthétique. De nombreuses variétés de substances sont constituées de molécules organiques, comme les médicaments, les vitamines, les matières plastiques, les fibres naturelles et synthétiques, les glucides, les protéines, les graisses.....etc.

Les composés carbonylés α , β – insaturés sont des composés bi-fonctionnels. Ils sont qualifiés des cétones ou des aldéhydes α , β – insaturés, ou également des énones (ène+one)⁽¹⁾.

Les chalcones sont des composés naturels ou synthétiques sont très importants en chimie aussi bien en synthèse organique et surtout en tant que produits biologiquement actifs. Certains de ces composés ont été étudiés pour leurs propriétés anticancéreuses⁽²⁾, anti-inflammatoires⁽³⁾, antipaludiques⁽⁴⁾, anti-oxydantes et antimicrobiennes⁽⁵⁾, et anti tumorales⁽⁶⁾.

Les composés préparés ont été élucidés par les méthodes spectroscopiques usuelles (FTIR, RMN ^1H et ^{13}C), et par diffraction des rayons X pour certains. En fin, on terminera par une conclusion générale et une perspective envisagée pour ce travail.

A decorative red scroll graphic with a white background, featuring a rolled-up end on the left and a small circular detail on the top right. The text is centered within the scroll.

Partie
Théorique

Chapitre I

Les cétones α , β - insaturés





I.1 : Introduction :

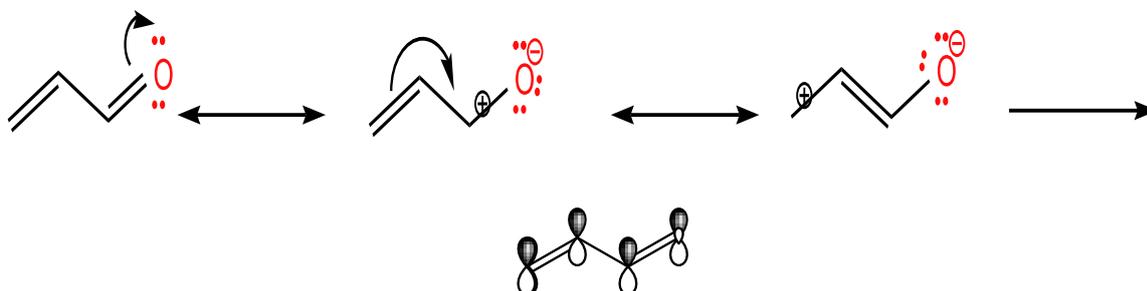
Dans ce chapitre, nous abordons une mise au point bibliographique sur les cétones insaturées, l'activité biologique de quelques composés carbonyles insaturés et leurs différentes synthèses.

Vu intérêt biologique des molécules carbonylées α , β -insaturés et les différentes applications de ces molécules, ils ont une grande part dans la recherche ; les chimistes recherchent des nouvelles molécules biologiquement actives et inventent des nouvelles méthodes de synthèses conduisant à ce type de composés.

Les cétones α , β -insaturées sont en général obtenues par voie synthétique ou par extraction à partir des plantes⁽⁷⁾, Les cétones α , β -insaturées présentent une activité intéressantes contre plusieurs maladies, leur application est biologique et médicale. Elles sont utilisées comme traitement contre plusieurs maladies, notamment le cancer^(8, 9), le paludisme⁽¹⁰⁾, le rhumatisme^(11,12), et diabète⁽¹³⁾, ...etc.

La structure des cétones α , β -insaturées présente une fonction carbonyle adjacente à une fonction alcène conjugué. L'hybridation de chaque atome formant cette structure est de type sp^2 .

L'enchaînement de ces deux liaisons π conduit à plusieurs représentations possibles ou plusieurs formes limites (formes de résonance).

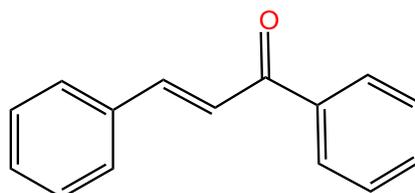




La structure contient une seule orbitale moléculaire, π , englobant les quatre atomes avec deux sites déficitaires en électrons, en C-2 et en C-4, et un site de densité électronique importante sur l'oxygène.

Ainsi on retrouve une réactivité particulière de la fonction carbonyle. L'addition 1,2, où le carbone en 2 est attaqué par un nucléophile (**A**) les doublets de l'oxygène jouent le rôle d'une base réagissant avec les acides (**B**) et la fonction alcène, où la double liaison carbone-carbone est un site de forte densité électronique, est souvent attaquée en premier lieu par un électrophile, mais également une réactivité globale engageant l'ensemble de la structure ce qui conduit à considérer les fonctions dans les cétones α , β -insaturées comme une fonction entière. Cette réactivité globale se traduit par l'addition 1,4 où le carbone en 4 est attaqué par un nucléophile (**C**).

De nombreuses cétones α , β -insaturées sont intéressantes, en particulier les chalcones qui possèdent des noyaux aromatiques. L'activité biologique de ces produits diffèrent selon leurs structures, leurs substitutions et de leurs stéréo-isomérisation.

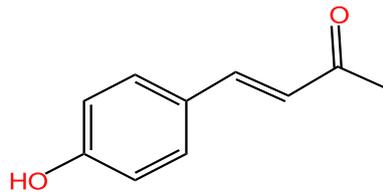


Chalcone

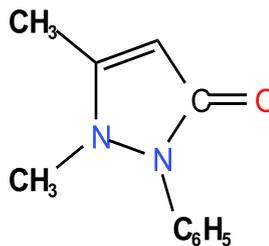
I.2 : Intérêt des cétones α , β -insaturées

A cause de leur activité biologique et leur effet thérapeutique, les cétones α , β -insaturées sont autant d'importance en chimie organique, on cite quelques exemples avec leurs utilisations thérapeutiques :

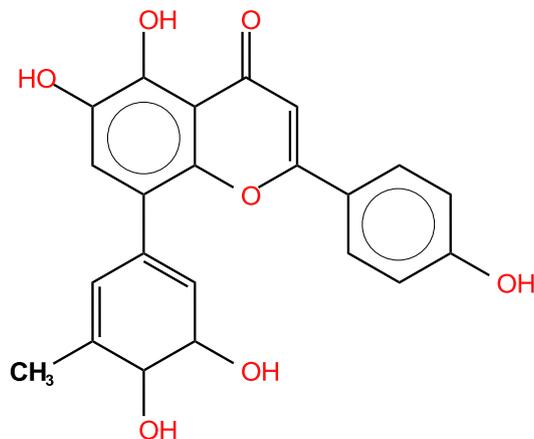
Le 4-hydroxyphényl) but-3-ène-2-one s'est avéré efficace contre le cancer⁽¹⁴⁾. Ce composé a été isolé à partir des plantes médicinales et fut utilisé dans la médecine traditionnelle chinoise⁽¹⁵⁾.



La diméthylphénylpyrazolone ⁽¹⁶⁾ est utilisée comme antipyrétique analgésique sous le nom d'antipyrine ⁽¹⁷⁾.

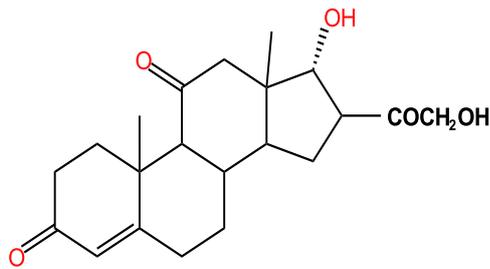


La chrysoïgène ⁽¹⁸⁾ est un produit qui inhibe la prolifération des cellules KB par sa liaison à l'acide nucléique ADN

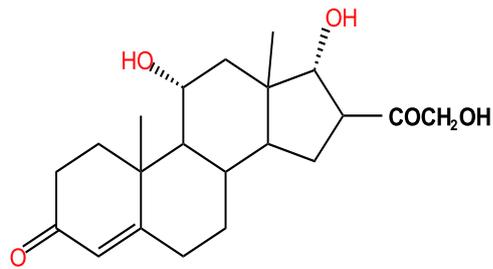


Les composés de type stéroïdes contenant le système conjugué énone sont appelés corticostéroïdes qui sont très utilisés en thérapie médicale.

Ors des deux années (1936-1937), deux stéroïdes intéressants ont été découverts, il s'agit de la cortisone et l'hydroxycortisone, qui n'ont plût être utilisés que dix ans plus tard par suite de difficultés que posait la recherche technique de préparation industrielle ⁽¹⁹⁾.

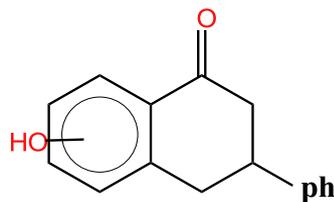


Cortisone



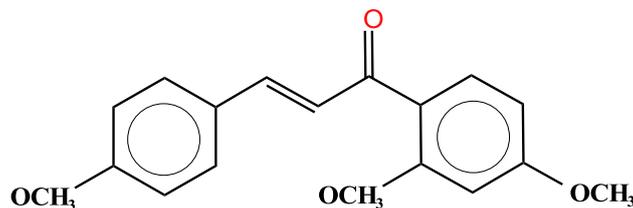
hydroxycortisone

Ces deux molécules présentent une grande importance physiologique quant à leurs systèmes métaboliques, tissulaires, hématologique et endocriniens. Leurs utilisations thérapeutiques sont diverses, notamment, dans les maladies du collagène, le rhumatisme, la polyarthrite..., ainsi que dans les maladies allergiques comme : l'asthme, le rhume des foins, les dermatoses réactionnelles et certains eczémas⁽²⁰⁾... etc. Le chromone⁽²¹⁾ est très efficace contre les symptômes liés aux maladies du cerveau. Il est employé dans le traitement des maladies chroniques telles que les troubles neurologiques.



Chromone

Le métocalchone⁽²²⁾ est utilisé dans le traitement de la vésicule biliaire ainsi que les ictères et les hépatites en général.



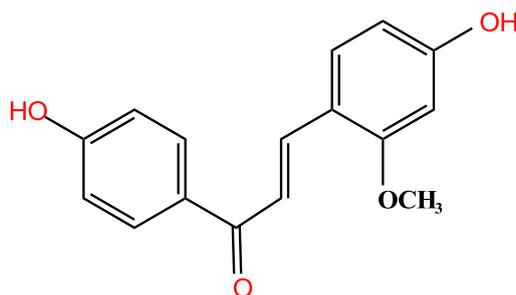
Métochalchone



Certains dérivés chloriques traitent les ulcères gastro-intestinaux ^(23,24), d'autres sont utilisés comme antibactériens.

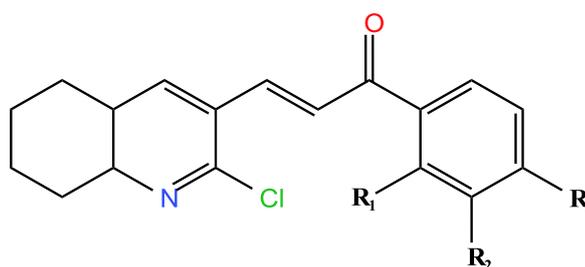
Tamotsu et ses collaborateurs ⁽²⁵⁾ sont parvenus à extraire un dérivé naturel du chalcone à partir des racines d'une plante appelée *Glycyrrhiza Echinata L.*

Ce dérivé chalconique nommé Echinatin ou licochalcone. Il est utilisé en tant qu'antibiotique ^(26,27).



Licochalcone

Les chalcones à noyau quinoléique sont très efficaces contre la malaria ⁽²⁸⁾.



I.3 : Synthèse des cétones α , β -insaturées

Les méthodes de synthèse des cétones et des aldéhydes α , β -insaturés sont diverses, cependant la plus répandue est la condensation aldolique.

I.3.1 : Condensation aldolique ^(29,30)

La condensation aldolique est une réaction classique en chimie organique qui se produit entre deux cétones et/ou aldéhydes et l'une des méthodes les plus utilisées pour la formation



de nouvelles liaisons carbone-carbone, suivie éventuellement d'une élimination d'une molécule d'eau lorsque la réaction a lieu entre deux composés carbonyles différents afin de donner des énones.

Ce type de réaction a lieu très souvent dans les synthèses naturelles, par exemple, les fibres de collagène sont renforcées par la formation de ponts via des condensations aldoliques entre des unités d'aldéhyde.

I.3.2 : Mécanisme général

La condensation aldolique est une auto condensation acido ou baso catalysée d'un aldéhyde ou d'une cétone disposant d'un hydrogène sur le carbone α (aldéhyde ou cétone énolisables), le produit de la réaction subit d'autres transformations, en particulier une déshydratation selon les conditions thermodynamiques (souvent associées à un chauffage avec des cétones ou spontanément avec des aldéhydes), lorsqu'il reste un atome d'hydrogène en position α on obtiendra alors un produit carbonyle α , β -insaturé^(31, 32).

D'après le schéma 1 suivant:

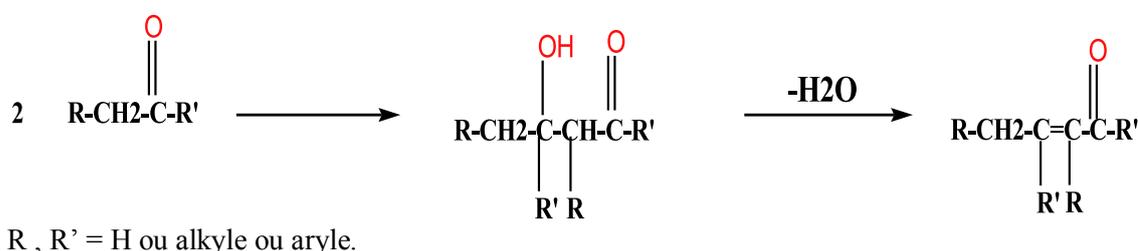


Schéma-1

Cette réaction peut également avoir lieu entre des composés carbonyles différents, il s'agit alors de condensation aldolique mixte et la réaction peut s'effectuer dans un milieu acide ou basique.

I.3.3 : Mécanisme baso-catalysé^(33, 34)

La réaction se déroule en plusieurs étapes :



La première étape étant la formation de l'ion énolate en présence d'une base.

La deuxième étape assure l'addition de l'ion énolate (le nucléophile) au carbone carbonyle (électrophile) qui est l'étape déterminante de la vitesse de la réaction.

Le mécanisme : (Schéma-2)

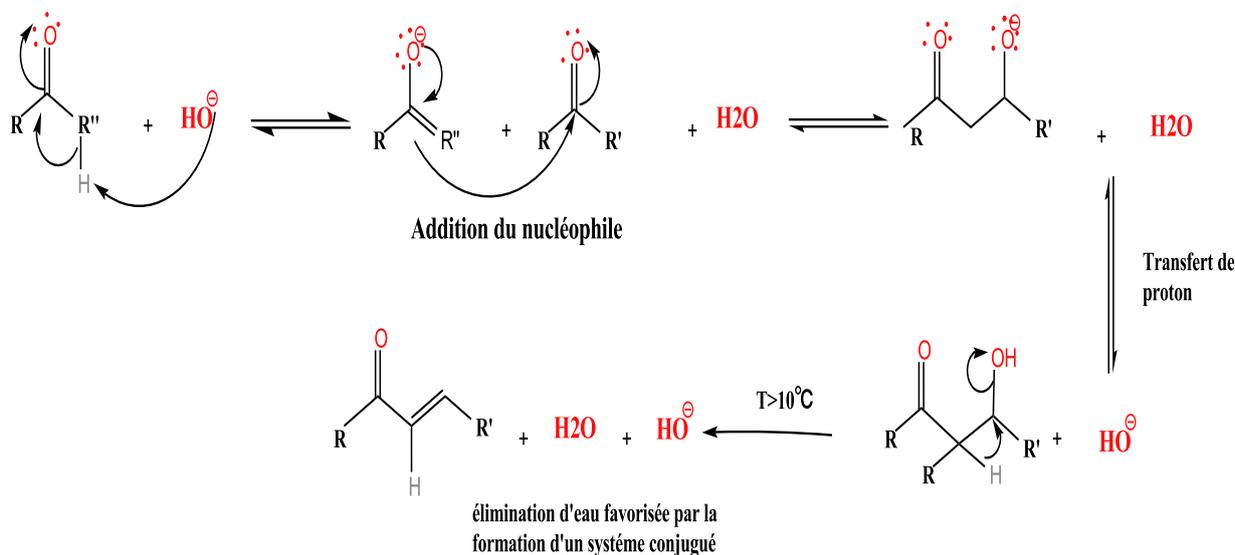


Schéma-2

I.3.4 : Mécanisme acido-catalysé ^(35, 36)

Dans la condensation acido-catalysée, c'est le tautomère énolique de l'aldéhyde ou de la cétone qui joue le rôle de nucléophile.

Le groupe carbonyle est activé vis-à-vis de l'attaque nucléophile par la protonation de l'oxygène.

Le mécanisme : (Schéma-3)

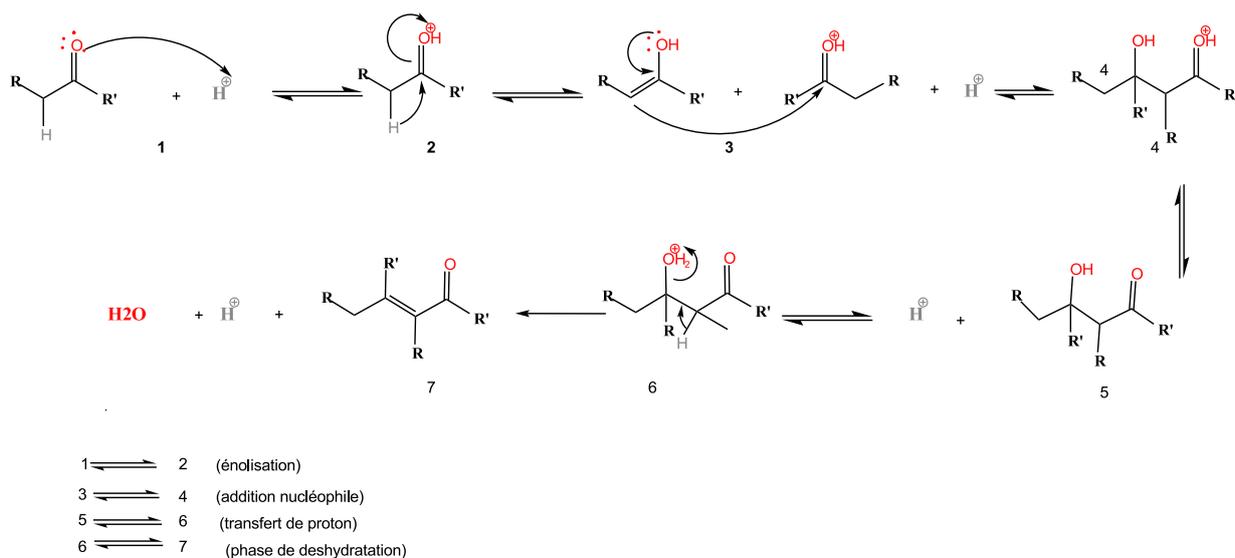


Schéma-3

I.4 : Types de la condensation aldolique

I.4.1 : Auto condensation ^(37, 38)

L'auto condensation est une réaction déroulant entre deux molécules identiques, deux aldéhydes ou deux cétones. La réaction de l'acétaldéhyde dans le milieu basique donne le 3-hydroxybutanal qui se déshydrate en croton aldéhyde butène2-al ⁽³⁹⁾ (Schéma-4)

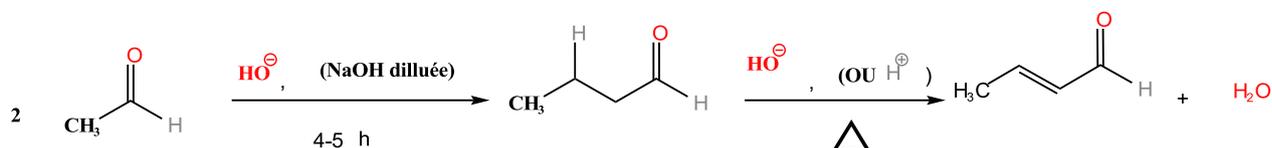


Schéma-4

Un autre exemple de la condensation aldolique inclut la réaction de deux molécules de butanal en donnant dans le milieu basique le 2-éthylhexèn-2-al. (Schéma-5)

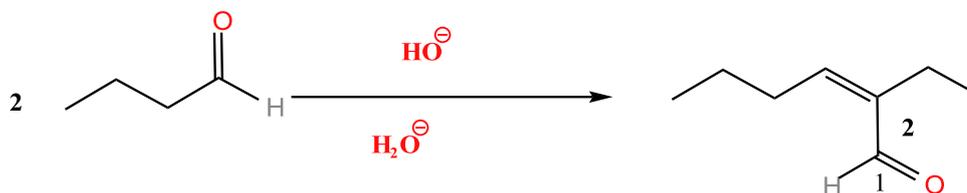


Schéma-5



I. 4.2 : Condensation aldolique intramoléculaire⁽⁴⁰⁾

Cette réaction est efficace en présence d'une molécule qui a deux fonctions cétones (diones), exemple ; la préparation du 3-méthyl cyclopentèn-2-one à partir de hexa-2,5 dione. (Schéma-6)

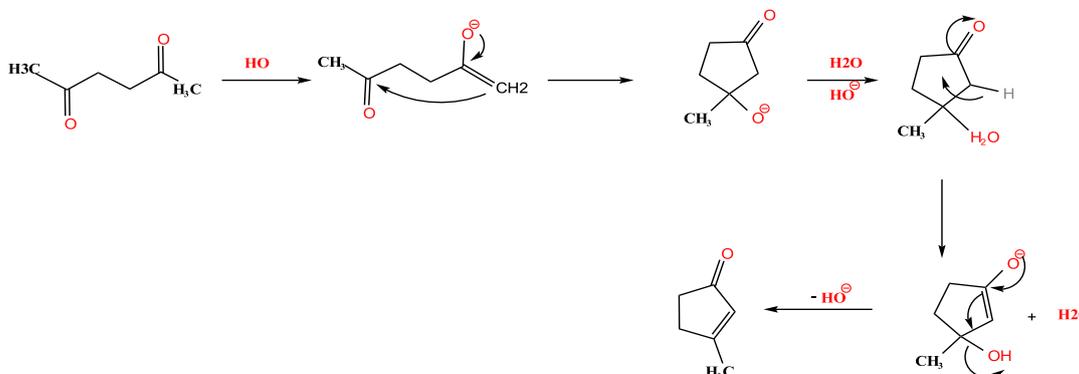


Schéma-6

La condensation aldolique intramoléculaire fonctionne aussi très bien avec les Aldéhydes. (Schéma-7)

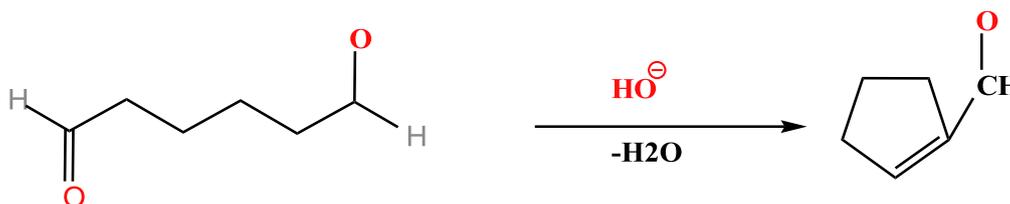


Schéma-7

Les réactions d'aldolisation intramoléculaire sont également d'une grande utilité pour la construction de cycles à 5 ou à 6 chaînons. Les cycles à 6 chaînons étant les plus favorisés à cause de leur grande stabilité⁽⁴¹⁾.

I.4.3 : Condensation aldolique croisée :

C'est une condensation aldolique dont les réactifs de départ sont deux aldéhydes(ou deux cétones) de structures différentes.

L'utilisation de l'aldolisation croisée dans des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium souffre de problèmes d'auto condensation (les deux réactifs possèdent des hydrogènes α), et donc la possibilité de formation de plusieurs composés.



La réaction aldolique croisée à partir de l'acétaldéhyde et propanal engendre au moins quatre produits (**Schéma-8**).

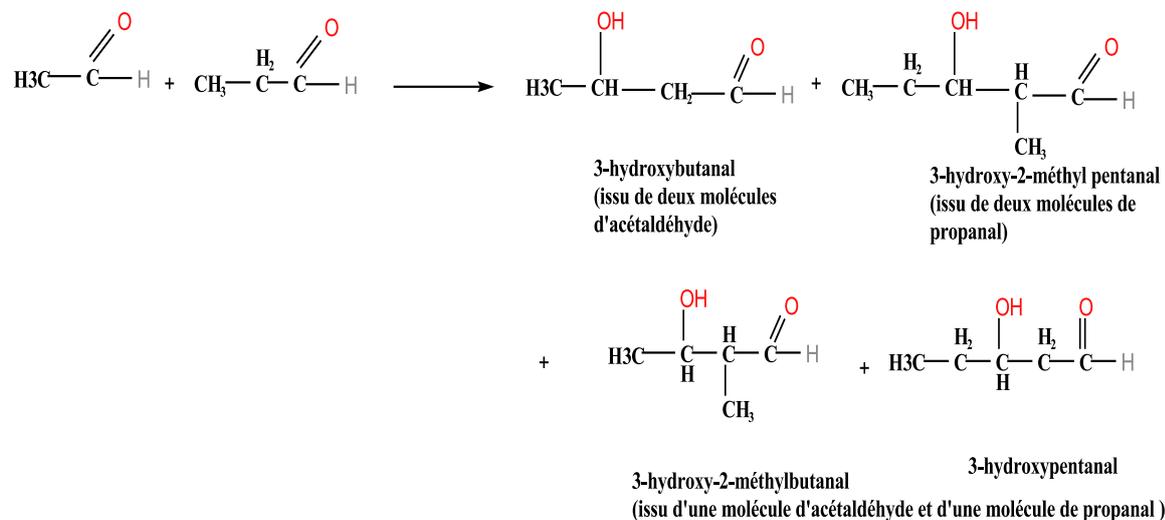


Schéma-8

Deux méthodes permettent de diminuer les problèmes lors des alcoolisations Croisées :

Effectuer la réaction entre une molécule non énoisable et une fonction cétone ou aldéhyde énoisables. (**Schéma-9**)

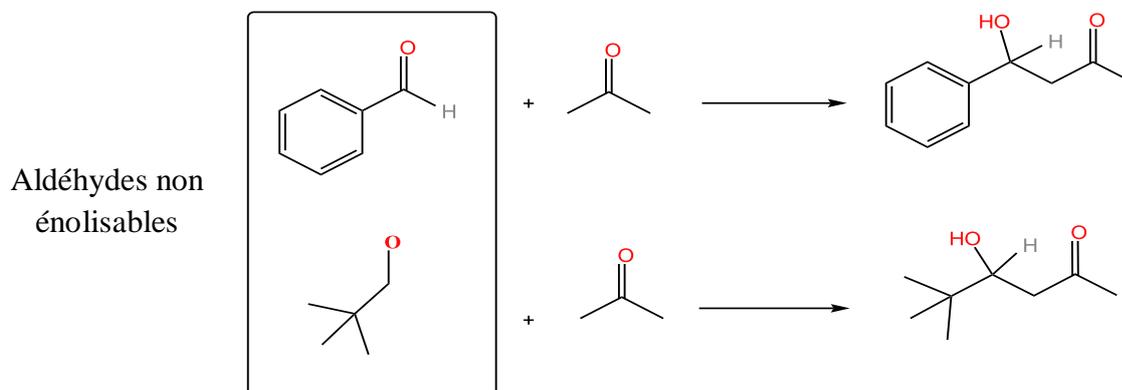


Schéma-9

b) Ou effectuer de l'énolate de manière univoque (irréversiblement) avec une base très forte comme **LDA** (Lithium Disopropylamide) et ensuite de faire la condensation.

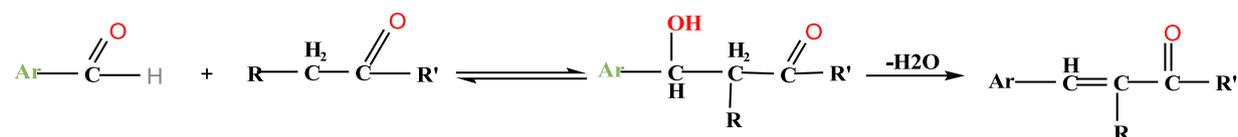


I.4.4 : Condensation aldolique mixte:

La réaction mettant en jeu entre deux composés carbonylés différents est dite condensation aldolique mixte et les composés carbonylés α , β -insaturés obtenus ont généralement la stéréochimie la plus stable. Ces types d'aldolisation doivent se faire dans des conditions soigneusement contrôlées.

Dans le cas de la réaction du formaldéhyde avec l'acétone ; on doit éviter la polyaddition puisque tous les hydrogènes mobiles sont susceptibles d'être remplacés.

Le formaldéhyde et le benzaldéhyde constituent des substrats carbonylés particulièrement utiles dans la condensation aldolique mixte car ils ne forment pas et donnent rapidement des réactions d'addition comme présenté par le (Schéma-10).



R,R'=H ou alkyle ou aryle

(Schéma-10).

Cette réaction est catalysée par des acides ou des bases est appelée **condensation de Claisen-Schmidt**⁽⁴²⁾.

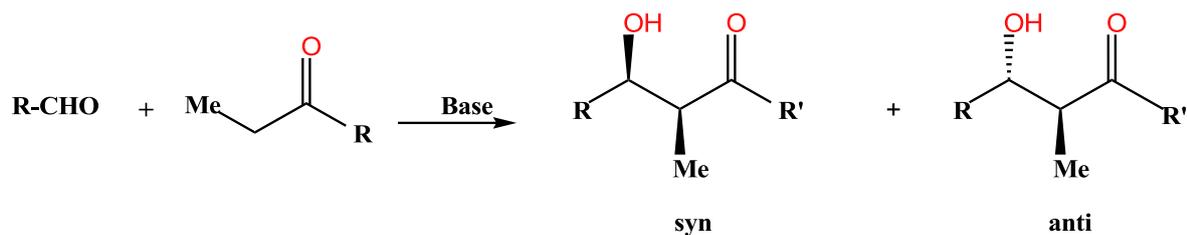
La condensation mixte d'aldéhyde-cétone conduit au cétole, en raison de la plus grande électrophilie du carbone aldéhydique, la déshydratation est favorisée puisqu'elle conduit à un système conjugué résonant.

I.5 : Stéréosélectivité de la condensation aldolique mixte⁽⁴³⁾

La condensation aldolique mixte comprend trois types de stéréosélectivité, qui dépendent de la nature des composés employés.

I.5.1 : Diastéréosélectivité simple⁽⁴⁴⁾ :

La diastéréosélectivité simple se produit lorsqu'un aldéhyde achiral réagit avec une cétone achirale, pour donner un mélange aldols syn et anti. (Schéma-11)

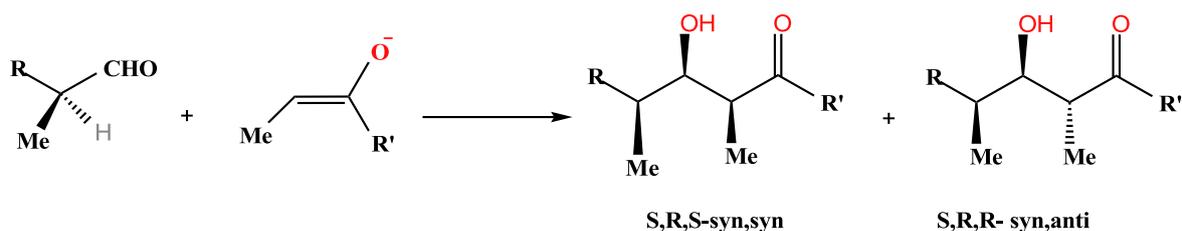


(Schéma-11)

I.5.2 : Sélectivité diastéréofaciale ^(45, 46):

On observe ce type de sélectivité lorsque l'un de l'énolate ou le partenaire carbonyle possède un centre asymétrique au voisinage du centre actif.

La condensation aldolique d'un ion énolate achiral avec un aldéhyde (ou cétone) chiral de configuration S conduit à la formation de deux diastéréoisomères SRS et SRR. (Schéma-12).



(Schéma-12).

La réaction d'un ion énolate chiral de configuration R avec un aldéhyde (ou Cétone) achiral (26), produit deux diastéréoisomères RSR et SRR (Schéma-13).

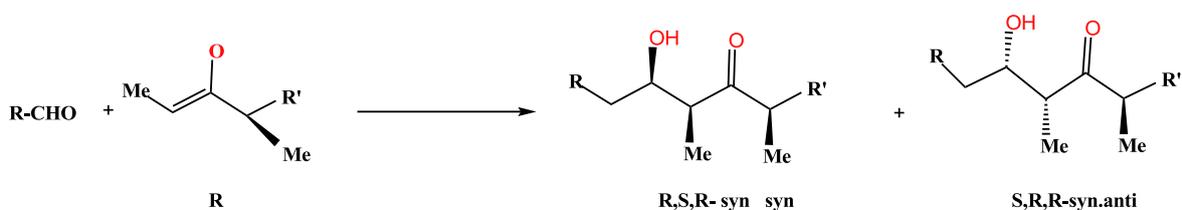


Schéma-13



I.5.3 : Stéréodifférentiation double ⁽⁴⁷⁻⁴⁸⁾

La stéréodifférentiation double résulte de la réaction entre un ion énolate chiral avec un aldéhyde (ou cétone) chiral. Le centre chiral **S** de l'aldéhyde et le centre chiral **R** de l'énolate restent intacts et conduisent aux diastéréoisomères **SRS R** et **SRR R**. (Schéma-14)

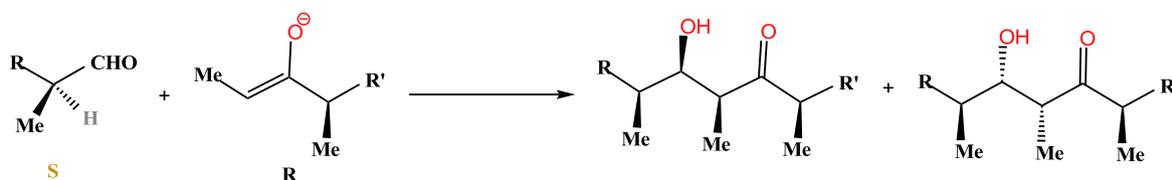


Schéma-14

I.6 : Autres méthodes de synthèse des cétones α , β -insaturées :

I.6.1 : Réaction de Wittig ⁽⁴⁹⁾ :

La réaction de Wittig a une grande importance en synthèse organique, elle permet d'introduire une double liaison éthylénique dans le squelette d'une cétone ou un aldéhyde à partir d'une cétone (aldéhyde) et d'un ylure de phosphore (relativement stabilisé), qui est particulièrement utile dans la préparation des composés naturels tels que le β -carotène ou la vitamine A ^(50, 51).

L'action d'un ylure de phosphore sur l'heptanal conduisant au trans Non-2-éнал

. (Schéma-15)

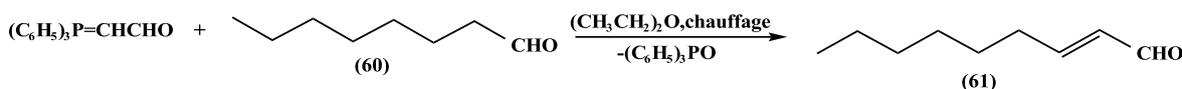


Schéma-15

I.6.2 : Oxydation ménagée de l'alcool allylique ⁽⁵²⁾ :

L'oxydation ménagée d'un alcool allylique a déjà été croisée comme méthode d'oxydation douce des alcools primaires en aldéhydes. Ces réactions se font avec l'oxyde de



manganèse, en milieu anhydre dans le dichlorométhane. L'oxydation de la vitamine A par le MnO_2 donne le rétinol (Schéma-16)

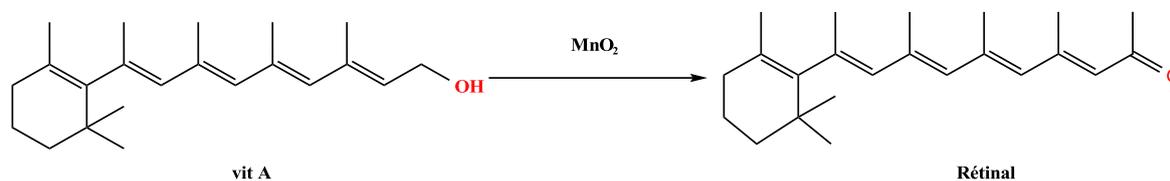


Schéma-16

I.6.3 : Halogénéation suivie d'une élimination⁽⁵³⁾ :

C'est un procédé qui se fait en deux étapes, une étape de monohalogenation en α d'une cétone, puis une seconde étape d'élimination en présence d'une base (Schéma-17).

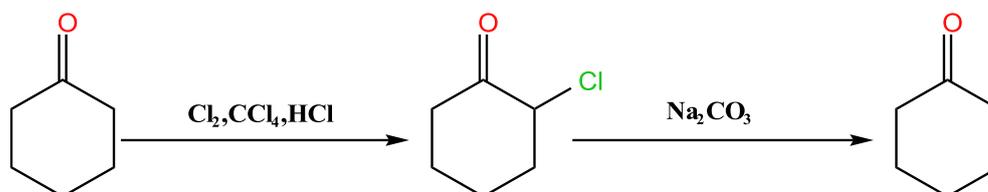


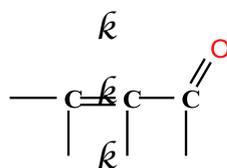
Schéma-17

I.7 : Réactivité des cétones α , β -insaturées :

La réactivité des cétones α , β -insaturées peut être chimique ou photochimique.

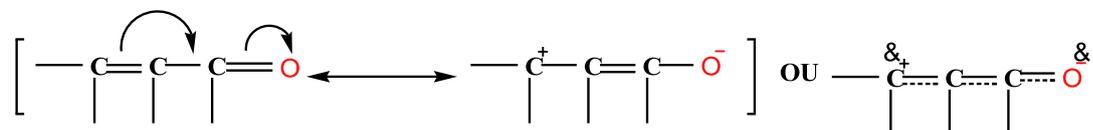
I.7.1 : Réactivité chimique :

Les cétones α , β -éthyléniques sont caractérisées par l'enchaînement suivant:





Dans lequel les électrons π de la liaison éthylénique sont conjugués avec ceux du groupe carbonyle. La délocalisation des électrons π confère à la liaison centrale un caractère partiellement éthylénique⁽⁵⁴⁾.



L'effet mésomère fait apparaître une charge δ^+ sur le carbone β . Par ailleurs l'électronégativité de l'oxygène et la polarisation de la liaison C=O provoquent un autre déficit sur le carbone du groupe carbonyle. Un réactif nucléophile peut donc réagir sur deux sites.

Ces composés carbonylés α,β -insaturés subissent des réactions d'addition et de condensation du groupe carbonyle. Avec l'acide cyanhydrique, la formation de la cyanhydrine est moins favorisée. L'addition-1,4 du cyanhydrique conduit à une addition-1,2 sur la double liaison C=C, et on obtient une β -cyanocétone⁽⁵⁵⁾. (Schéma-18)

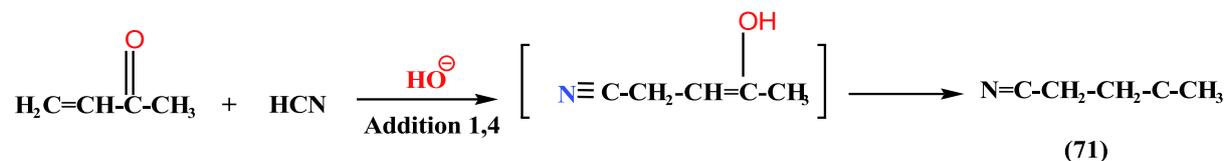


Schéma-18

Dans l'addition des hydracides halogénés aux cétones α, β -insaturées, l'halogène se fixe sur le carbone β . L'addition obtenue est l'inverse de celle prévue par la règle de Markownikoff⁽⁵⁶⁾. (Schéma- 19)



Schéma- 19

L'ammoniac et les amines primaires donnent avec les cétones α, β -insaturées des imines⁽⁵⁷⁾ à la suite d'une addition sur le groupe carbonyle conduisant dans un premier temps à un aminoalcool, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau. (Schéma- 20)

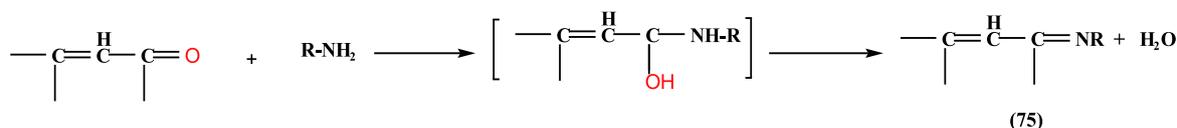
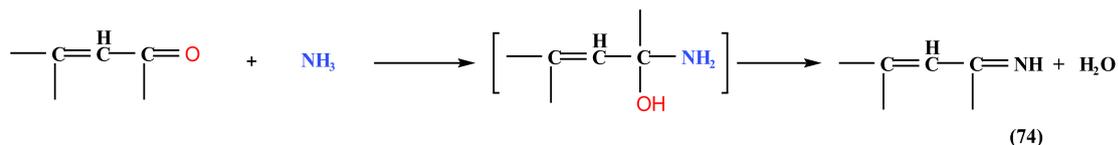


Schéma- 20

La même réaction est possible avec divers composés de la forme A-NH_2 ⁽⁵⁸⁾ selon le (Schéma-21).



Schéma- 21

A-NH_2 = hydrazine, hydroxylamine, phénylhydrazine, 2,4-dinitrophényl hydrazine.

L'intérêt principal de ces réactions (avec les réactifs azotés) est de conduire à des dérivés généralement cristallisés et faciles à obtenir purs, très utiles pour contribuer à la caractérisation et l'identification de la fonction carbonyle.

I.7.2 : Réactivité photochimique⁽⁵⁹⁾ :

La photochimie des composés carbonylés en général a été largement étudiée en solution comme en phase gazeuse.

En phase gazeuse, l'énergie transférée par excitation ne peut être perdue rapidement par collision, alors qu'en phase liquide, l'énergie en excès est rapidement transférée au solvant ou à d'autres composants de la solution. On mettra ici l'accent sur la photochimie en solution, puisque beaucoup d'études mécanistiques et d'application de réactions organiques mettent en jeu des processus en solution.



L'état excité des α , β -étones peut être représenté comme un intermédiaire dipolaire ou biradicalaire. (Schéma-22).

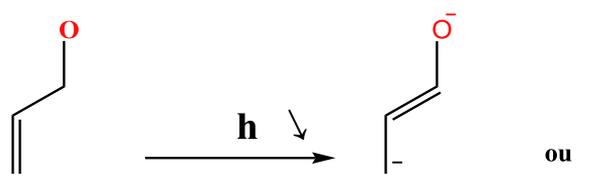


Schéma-22

Les cétones α , β -insaturées porteuses d'hydrogène en position γ peuvent subir un transfert d'atome d'hydrogène aboutissant à la formation du diénol. Le transfert de l'atome d'hydrogène passe par un état de transition cyclique⁽⁶⁰⁾ (Schéma-23).

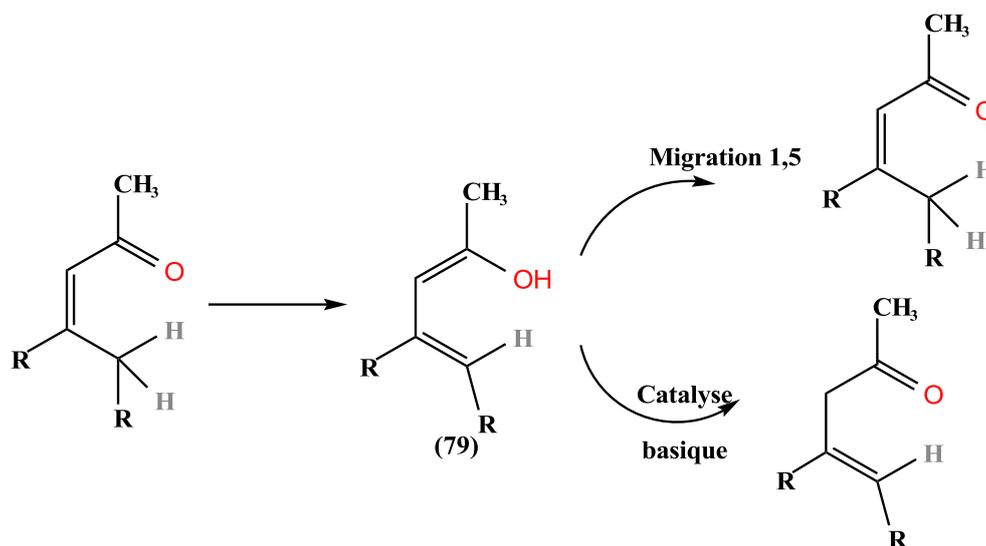


Schéma-23

La photochimie des cétones cycliques α , β -insaturées suit d'autres voies. L'irradiation de la cyclopentènone dans le cyclohexane donne un mélange de 3- et 2-cyclohexylcyclopentanone respectivement⁽⁶¹⁾. (Schéma-24).

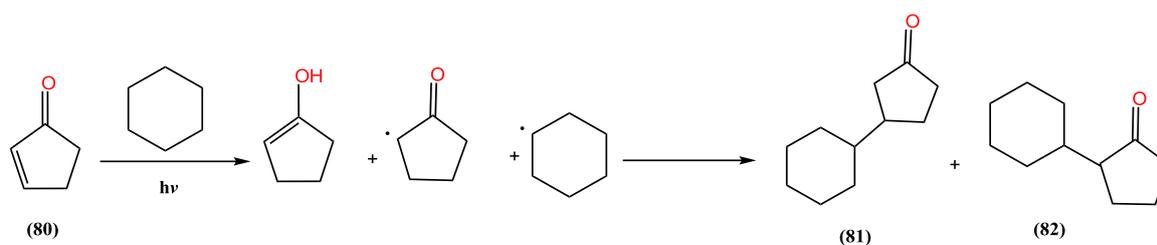
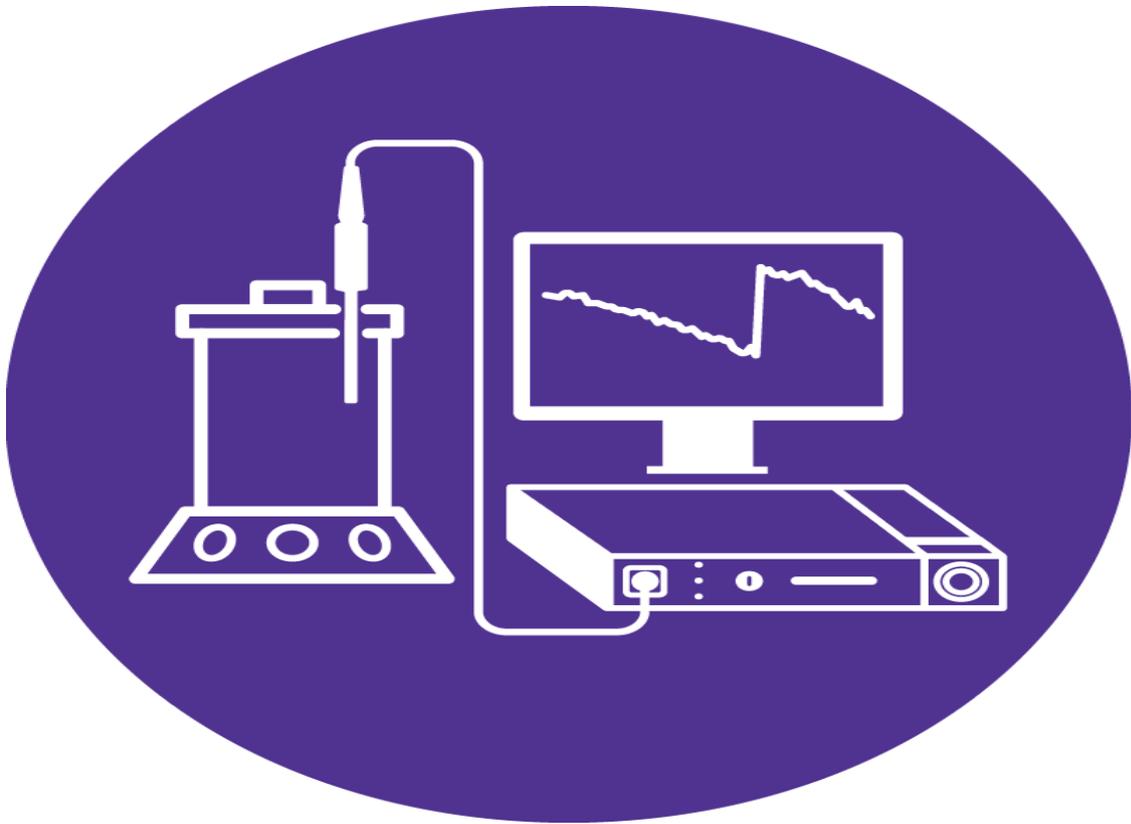


Schéma-24

Ces produits résultent du processus d'extraction intramoléculaire d'hydrogène suivie de la recombinaison des radicaux résultants.

Chapitre II :
Les méthodes de
Caractérisation





II.1 : Introduction :

La détermination qualitative de la composition de la matière a longtemps été limitée à l'emploi de réactifs permettant de reconnaître spécifiquement des espèces particulières. Pour ce faire, nous avons aujourd'hui à notre disposition un grand nombre de techniques, mettant en jeu les propriétés physiques et chimiques de la matière, qui nous permettent non seulement d'obtenir une connaissance poussée de la composition mais aussi de l'organisation de la matière et de la dynamique des échantillons⁽⁶²⁾.

Les techniques dites spectroscopiques occupent, de par leur variété, une place importante. Elles consistent d'une manière générale à étudier et à déduire des informations de la répartition en énergie (ou en masse) de la réponse de la matière à une excitation donnée. Ces techniques ont intéressé les chercheurs, tant en ce qui concerne les propriétés étudiées que la taille des objets d'intérêt. Pour l'échantillon, ces méthodes ont l'intérêt de ne nécessiter qu'une faible quantité de matière qui pourra, de plus, se trouver sous différentes phases, aucun ordre à longue distance n'étant nécessaire. En outre, elles possèdent un large champ d'application puisqu'il n'existe aucune restriction sur la nature des atomes constitutifs⁽⁶³⁾.

Rappel théorique:

II .2 : La spectroscopie Infra rouge:

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique, à l'organisation et à la structure des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire⁽⁶⁴⁾.

Une technique spectroscopique a pour principe d'irradier (radiations électromagnétiques) un corps et de voir quelles sont les conséquences de cette radiation sur ce dernier. Lors de l'interaction du faisceau lumineux avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire. Une partie du faisceau lumineux est réfléchi, une partie est diffusée et une partie peut être transmise à travers l'échantillon. Selon la technique mise en jeu, on pourra déduire, des



spectres obtenus, des informations à caractère structural. Le spectre électromagnétique se situe dans la gamme des rayons- γ jusqu'aux ondes radio de très basse énergie (figure II.1).

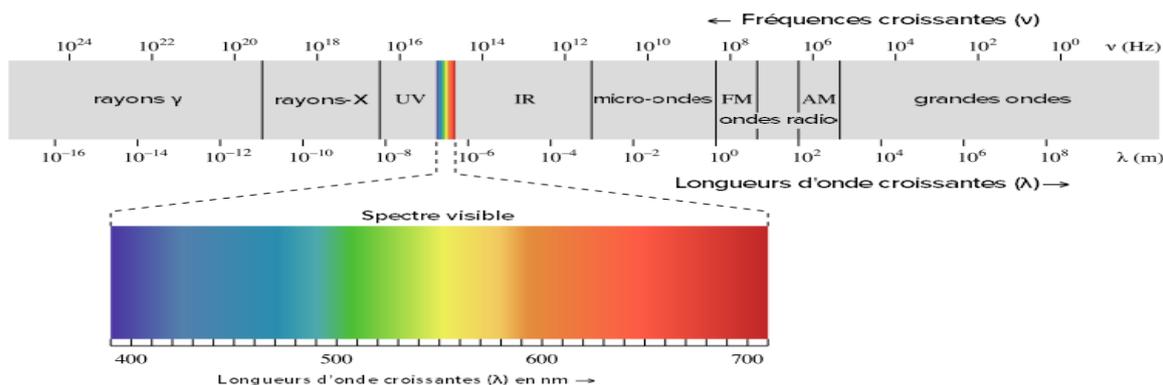


Figure II.1 : Le spectre électromagnétique

Le spectre IR moyen peut être divisé en 3 régions : de 4000 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} se trouvent les bandes d'absorption des vibrations d'élongation des liaisons principales (O-H, N-H, C-H, C=O, C=C), de 1500 à 1000 cm^{-1} les bandes de déformations δ (C-H) ainsi que quelques vibrations d'élongation (C-O, P=O) et pour les nombres d'onde inférieurs à 1000 cm^{-1} les vibrations complexes (structures cycliques) et des systèmes éthyléniques ou aromatiques (figure II.2).

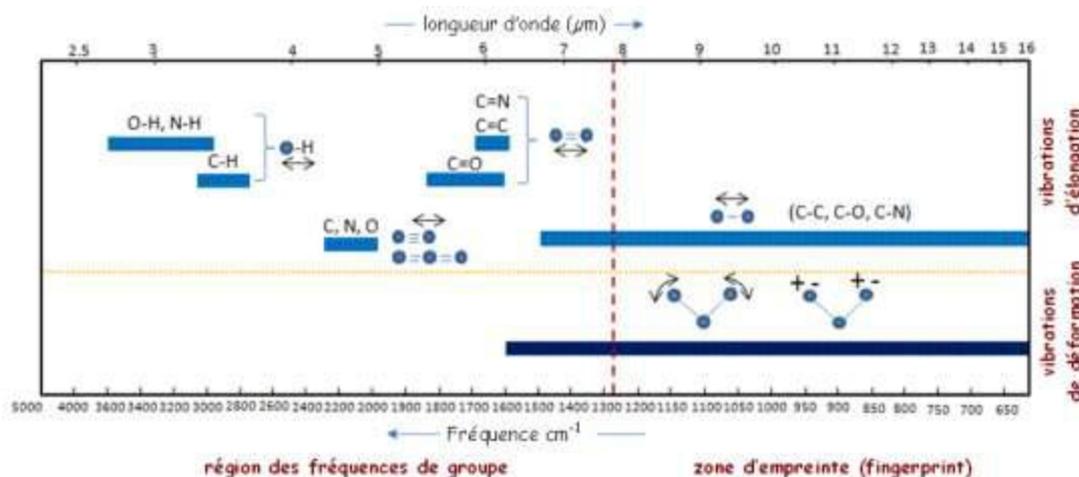


Figure II.2 : Les différentes zones du spectre infrarouge.

Les cétones ont des zones spécifiques pour leurs bandes d'absorption de vibration : le tableau suivant s'exprime quelque vibration des cétones (Tableau II-1) ⁽⁶⁵⁾.



Tableau II.1 : vibration des cétones.

Groupement	Liaison	σ min / cm-1	σ max / cm-1	Vibration	Bande
Alk-CO-Alk	C=O	1705	1725	élongation	Trés Intence
	C-CO-C	1100	1230		
Ar-CO-Ar	C=O	1650	1700	élongation	Trés Intense
RR'C=CH-CO-R''	C=O	1665	1705	élongation	Intense moyenne
	C=C	1580	1650		
=C-CO-C=		1660	1670		

R, R', R'' : groupements aliphatique

II. 3. La Spectroscopie de Résonance magnétique nucléaire (RMN):

II. 3. 1. Définition:

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique d'analyse chimique largement utilisée. Utilisé pour détecter les noyaux en indiquant leur type d'environnement Dans la molécule et la pureté de l'échantillon. Environnement chimique Certains noyaux peuvent être étudiés en mesurant la fréquence de résonance de leurs spins Les noyaux sont créés lorsque ces noyaux atomiques sont placés dans un champ magnétique puissant. Ces messages Permettre d'identifier des molécules, de déterminer leur structure et d'étudier certaines molécules leurs propriétés physiques (conformité, phase, changements de solubilité, autodiffusion, etc. Aujourd'hui, il existe une variété d'expériences RMN qui peuvent Déterminer ou corrélér un grand nombre de paramètres structuraux ou cinétiques liquide et solide. Pour qu'un noyau atomique résonne en présence d'un champ magnétique appliqué par un appareil RMN, il doit avoir soit un moment dipolaire, soit un spin égal 1/2. Les noyaux se comportent comme de minuscules aiguilles de boussole avec différents niveaux d'énergie lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique, mais les noyaux sont limités et ne peuvent adopter que certains niveaux d'énergie définies⁽⁶⁶⁾.



Figure II.3: appareil de spectroscopie de RMN

a) La Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13 (RMN¹³C) :

Une alternative aux méthodes d'analyse décrites précédemment est la RMN du carbone 13 des mélanges, sans séparation préalable des constituants. Cette technique, initié par Formáček et Kubeczk⁽⁶⁷⁾, développée par Casanova et coll. offre des potentialités fortement intéressantes⁽⁶⁸⁾. La RMN ¹³C fournit des informations sur le nombre de carbones dans la molécule⁽⁶⁹⁾.

b) La Résonance Magnétique Nucléaire du proton 1 (RMN H¹):

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) H¹ est une technologie à haut débit qui permet d'obtenir facilement un profil métabiologique (par exemple, à partir de fluides tels que le sang. C'est un outil prometteur pour détecter des biomarqueurs facilement mesurables. Cependant, son interprétation peut être difficile à faire, car les métabolites présents à partir de la RMN H¹ Le spectre d'un mélange complexe ne peut pas être automatiquement identifié et quantifié⁽⁷⁰⁾.

II.3.2 : But de l'utilisation de la RMN :

La RMN sert principalement pour la détermination structurale de composés moléculaires chimiques. Elle précise la formule développée et la stéréochimie des molécules. Elle revêt une importance particulière en chimie organique, en biochimie et en chimie macromoléculaire (polymères, gels, matériaux). Elle a fait également ses preuves dans la caractérisation de molécules biologiques et minérales (verres, céramiques...) et a trouvé des applications dans



les domaines agro-alimentaire (contrôle de qualité) et pharmaceutique. Enfin, l'imagerie médicale RMN, connue du grand public, ainsi que la RMN in vivo se développent fortement aujourd'hui⁽⁷¹⁾.

II.3.3 : Principe

La RMN est basée sur l'absorption d'ondes radio par certains noyaux atomiques des molécules quand celles-ci sont placées dans un champ magnétique. Ce dernier permet de faire résonner les atomes d'hydrogène de la molécule. Les différentes fréquences de résonance des atomes d'hydrogène sont consignées dans un graphique permettant de déterminer la structure de la molécule. En l'absence de champ magnétique appliqué, l'orientation de ces moments est aléatoire. En présence d'un champ magnétique, les orientations sont soit parallèle soit antiparallèle au champ⁽⁷²⁾.

II.3.4: Applications :

Les domaines d'applications les plus courants sont :

- Analyse de polymères
- Analyse de substances organiques, biologiques, biochimiques et pharmaceutiques
- Identification des structures moléculaires
- Stéréochimie et disposition spatiale des atomes dans une molécule
- Caractérisation structurale, qualitative et quantitative des molécules d'intérêt
- Contrôle de réactions chimiques et suivi cinétique
- Analyse de mélanges
- Dosages de produits connus ou inconnus⁽⁷³⁾

II.3.5 : Analyse par spectroscopie RMN :

a) Analyse par spectroscopie RMN du proton ^1H :

L'analyse des spectres RMN se fait à partir, du déplacement chimique caractéristique de chaque proton et de son environnement proche; la courbe d'intégration proportionnelle aux nombres de protons équivalents et des couplages observés à travers les liaisons carbone⁽⁷⁴⁾.

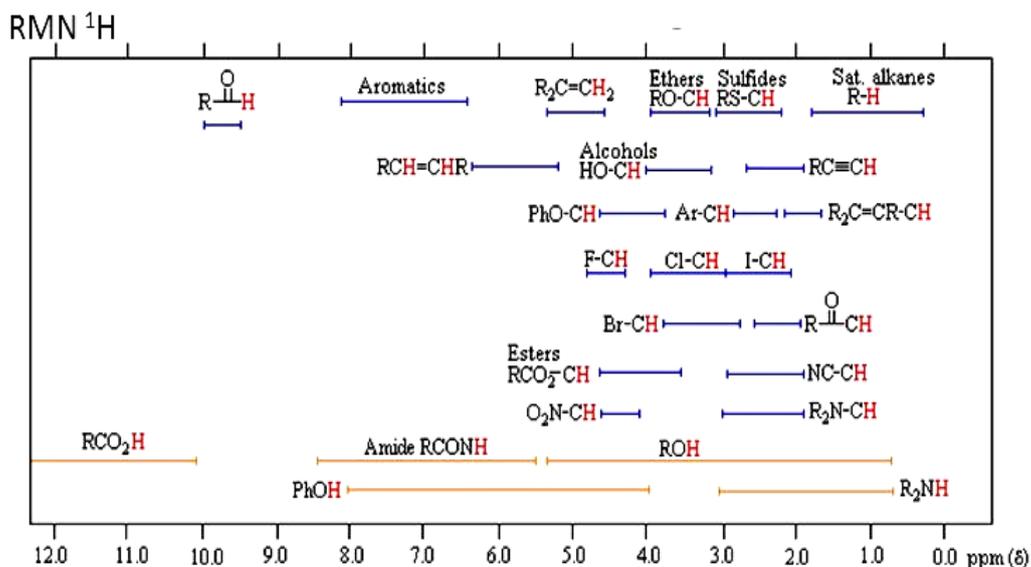


Figure II.4 : déplacements chimiques caractéristiques

d'une analyse par RMN du proton H^1 .

b) Analyse par spectroscopie RMN du carbone ^{13}C :

La RMN du carbone-13 a été utilisée depuis le début des années pour confirmer la présence d'un constituant dans un mélange complexe naturel, préalablement identifié par une autre technique, notamment la spectrométrie de masse par exemple. Le principe de cette méthode est simple : il s'agit d'observer dans le spectre du mélange, les raies de résonance appartenant à un composé donné et ce faisant identifier ce composé⁽⁷⁵⁾.

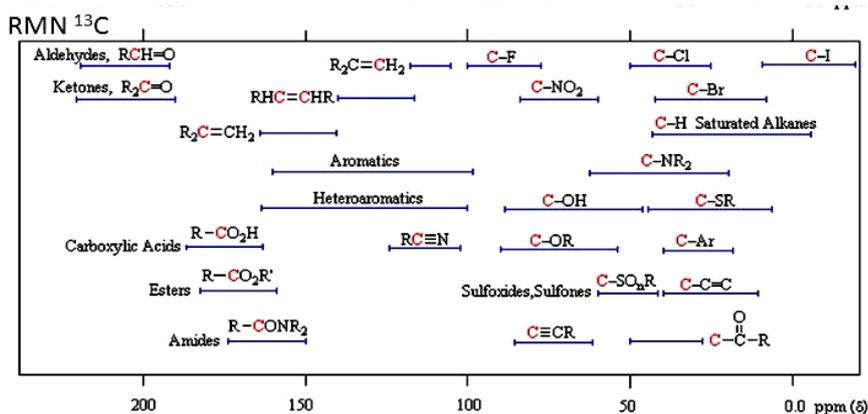


Figure II.5 : déplacements chimiques caractéristiques

D'une analyse Par RMN -du carbone 13 (C^{13}).



II.4 : Introduction :

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Cette étude a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts⁽⁷⁶⁾. La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative et qualitatives des différentes formes cristallines présentes dans un solide. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme⁽⁷⁷⁾.

II.4.1 : Diffraction des Rayons X :

II.4.1.1 : Le principe de diffraction des Rayons X :

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes (Figure II.6) : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes⁽⁷⁸⁾.

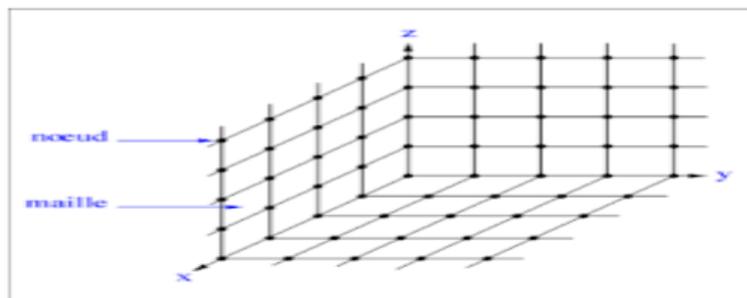


Figure II.6: Organisation tri - périodique d'un cristal.



La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier les structures cristallines, et sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins⁽⁷⁹⁾.

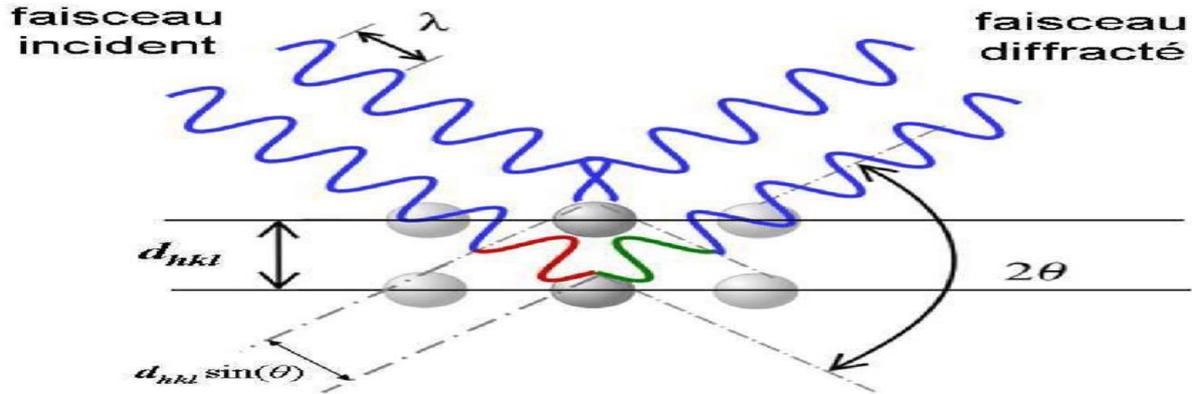


Figure II.7: Diffusion des rayons x et phénomène de diffraction.

II.4.2. Les Rayons x :

II.4.2.1. Découverte et propriétés des Rayons x:

Découverts en 1895 par le physicien allemand W. Röntgen, ils sont devenus incontournables pour déterminer la structure de la matière. A l'époque, Röntgen observe par hasard qu'un rayonnement provenant d'un tube cathodique, rend fluorescent un carton recouvert de platinocyanure de baryum qu'il avait alors utilisé pour protéger son expérience de la lumière. Ce phénomène se reproduit lorsqu'il interpose une feuille de papier, de carton, d'aluminium, du bois ou du verre, alors qu'une mince feuille de plomb ou de platine fait disparaître complètement la fluorescence. Ne sachant comment baptiser ces rayons invisibles et pénétrants, Röntgen les nomme "rayons X", du nom de l'inconnu algébrique habituel.

Les rayons X correspondent à une radiation électromagnétique, comme les ondes radio, la lumière visible, ou les infrarouge, mais sont caractérisés par une longueur d'onde allant approximativement de 0.1 Å pour les rayons X durs à 100 Å pour les rayons X mous.



En véhiculant une énergie comprise entre 0.125 et 125 keV, les rayons X sont, après les rayons, les rayons les plus énergétiques du spectre électromagnétique. Ces propriétés font des rayons X un outil essentiel dans la caractérisation des matériaux⁽⁸⁰⁾.

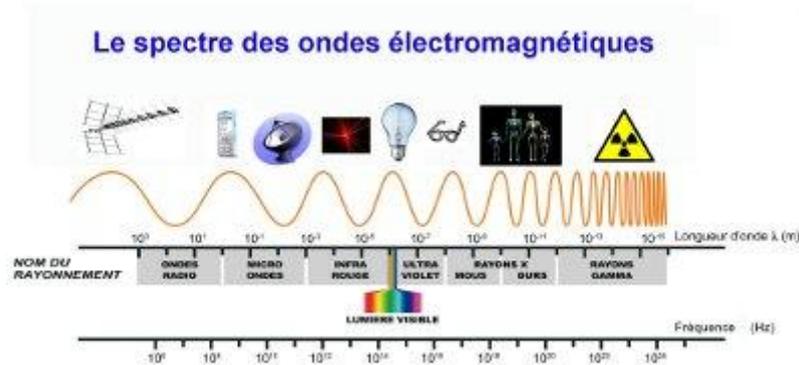


Figure II.8: Les RX dans l'échelle des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques.

II.4.2.2 : Production de Rx :

Les rayons X sont produits dans des tubes à rayons X également appelés tubes de Coolidge ou tubes à cathode chaude (figure II.7). Le principe est le suivant :

- 1- des électrons émis par une cathode (un filament, le plus souvent en tungstène, chauffé par le passage d'un courant électrique) sont accélérés par une différence de potentiel élevée (de 10 à 150 kV) en direction d'une cible constituée d'une anode en métal (en tungstène également). Les rayons X sont émis par la cible selon deux mécanismes : Le freinage des électrons par les atomes de la cible crée un rayonnement continu (rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung) dont une partie dans le domaine des rayons X.
- 2- les électrons accélérés à une énergie suffisante pour exciter certains des atomes de la cible, en perturbant leurs couches électroniques internes. Ces atomes excités émettent des rayons X en retournant à leur état fondamental. Une faible portion, 1% environ de l'énergie cinétique perdue par les électrons est rayonnée sous forme de rayons X, les 99 % restants sont convertis en énergie thermique⁽⁸¹⁾.

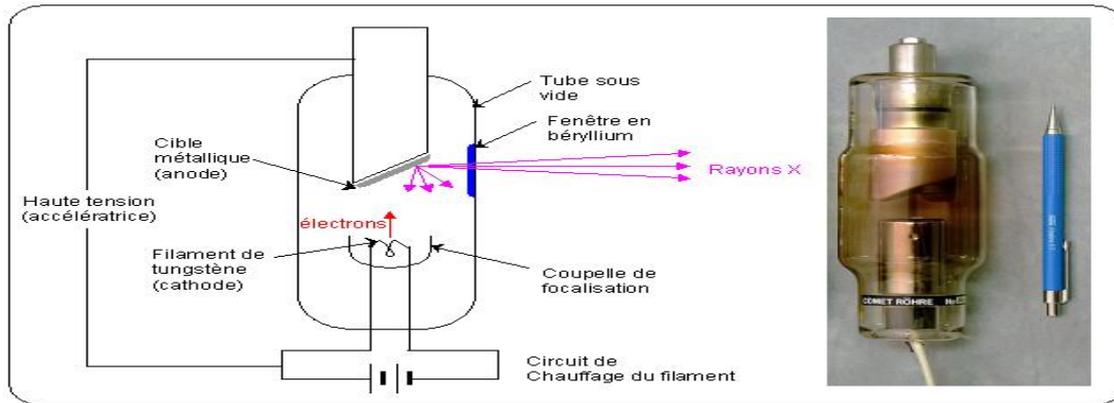


Figure II.9: Tube de Coolidge.

II.4.2.3 : Application DRX sur monocristal :

Un cristal est un empilement de mailles élémentaires identiques contenant le motif de base constitué d'atomes. Si des rayons X pénètrent dans un cristal, il va apparaître des interférences constructives : c'est le phénomène de diffraction.

La position des intensités diffractées nous renseignera sur la taille de la maille, tandis que l'intensité nous permettra de calculer la position des atomes dans la maille, ainsi que leur nature. Les propriétés chimiques ou physiques d'un matériau dépendent de la position et de la nature des atomes du cristal.

Les données de diffraction des rayons X par le monocristal ont été enregistrées par le diffractomètre à quatre cercle Nonius **KAPPA CCD** (Charge Coupled Device). Nous avons utilisé cette méthode pour l'étude des structures des nouveaux matériaux en suivant les étapes suivantes :

Le cristal sélectionné a été monté sur le diffractomètre après avoir été collé à une tige de verre puis fixé et bien centré sur la tête goniométrique dont les trois axes Φ , χ et ψ donnent le maximum de flexibilité pour orienter l'échantillon dans l'espace réciproque, tout en lui permettant un accès complet.

-A partir des données collectées on détermine la matrice d'orientation et une estimation des paramètres des mailles.

-Affinement des paramètres de maille.

-Enregistrement de l'intensité des taches de diffraction⁽⁸²⁾.

A decorative red scroll graphic with a white background, featuring a vertical strip on the left side and a small scroll-up detail at the top right corner.

Partie
Expérimentale

Chapitre III :

Les chalcones





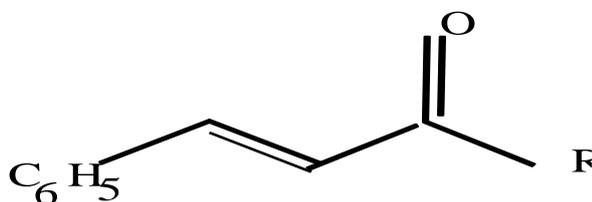
III : Introduction :

Les chalcones constituent un groupe important de produits naturels. Le traitement des infections bactériennes reste un problème thérapeutique difficile en raison des maladies infectieuses émergentes et du nombre croissant de pathogènes microbiens multirésistants. Malgré de nombreux antibiotiques et hémothérapies disponibles, l'émergence de souches bactériennes résistantes aux antibiotiques, anciennes et nouvelles, au cours des dernières décennies, constitue un besoin important de nouvelles classes d'agents antibactériens.

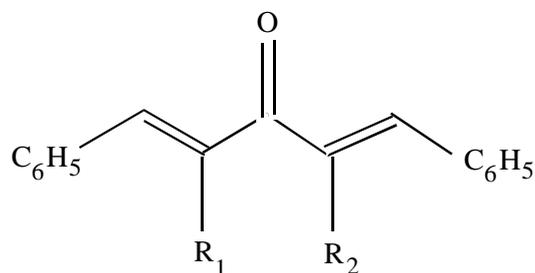
Les chalcones sont des cétones α , β -insaturées et elles sont répandues dans le règne végétal. Il est bien connu que la majorité des chalcones naturelles ou synthétiques sont hautement biologiquement actives avec de grandes applications pharmaceutiques et médicinales.

Les chalcones ont montré une gamme variée d'activités biologiques avec des anti-inflammatoires ^(83,84), anticancéreux ^(85,86), anti hyperglycémiant ⁽⁸⁷⁾, antiallergiques ⁽⁸⁸⁾, antioxydants ⁽⁸⁹⁾, antipaludéen ^(90,91), antalgique ⁽⁹²⁾, antiplaquettaire ⁽⁹³⁾, antituberculeux ⁽⁹⁴⁾, activités. Ces activités sont largement attribuées à la fraction cétone insaturée β . L'introduction de divers substituants est également un sujet d'intérêt car elle conduit à une relation structure-activité utile et aide ainsi à synthétiser des chalcones pharmacologiquement actives ⁽⁹⁵⁾.

A partir du benzaldéhyde avec différentes cétones possédant des hydrogènes α mobiles, on a pu préparer selon la réaction de Claisen-Schmidt, deux différentes séries de cétones α , β -insaturées. La première comporte les benzylidèncétones alors que la deuxième inclut les dibenzylidèncétones.



Benzylidèncétone



Dibenzylidèncétone



III. 1. Techniques expérimentales:

III. 1. 1. Chauffage à reflux:

a) Principe :

Cette technique permet d'augmenter la durée de contact entre les réactifs, à chaud, sans perte de matière (réactifs ou produits de la réaction). Elle est fréquemment utilisée en chimie organique pour synthétiser une espèce chimique. Les réactions en chimie organique sont fréquemment lentes, d'où l'obligation de chauffer.

Le réacteur chauffé par un chauffe-ballon est surmonté d'un réfrigérant provoquant la condensation des réactifs et des produits de la réaction. L'ébullition est régularisée par quelques grains de pierre ponce. Le brassage naturel du milieu dispense de l'emploi d'un dispositif d'agitation lorsque les réactifs sont miscibles entre eux ou redus miscibles par l'emploi d'un solvant commun. Le réfrigérant est dans la majorité des cas un réfrigérant à boules monté verticalement, l'arrivée de l'eau de réfrigération se faisant par le bas et le retour à l'évier par le haut.

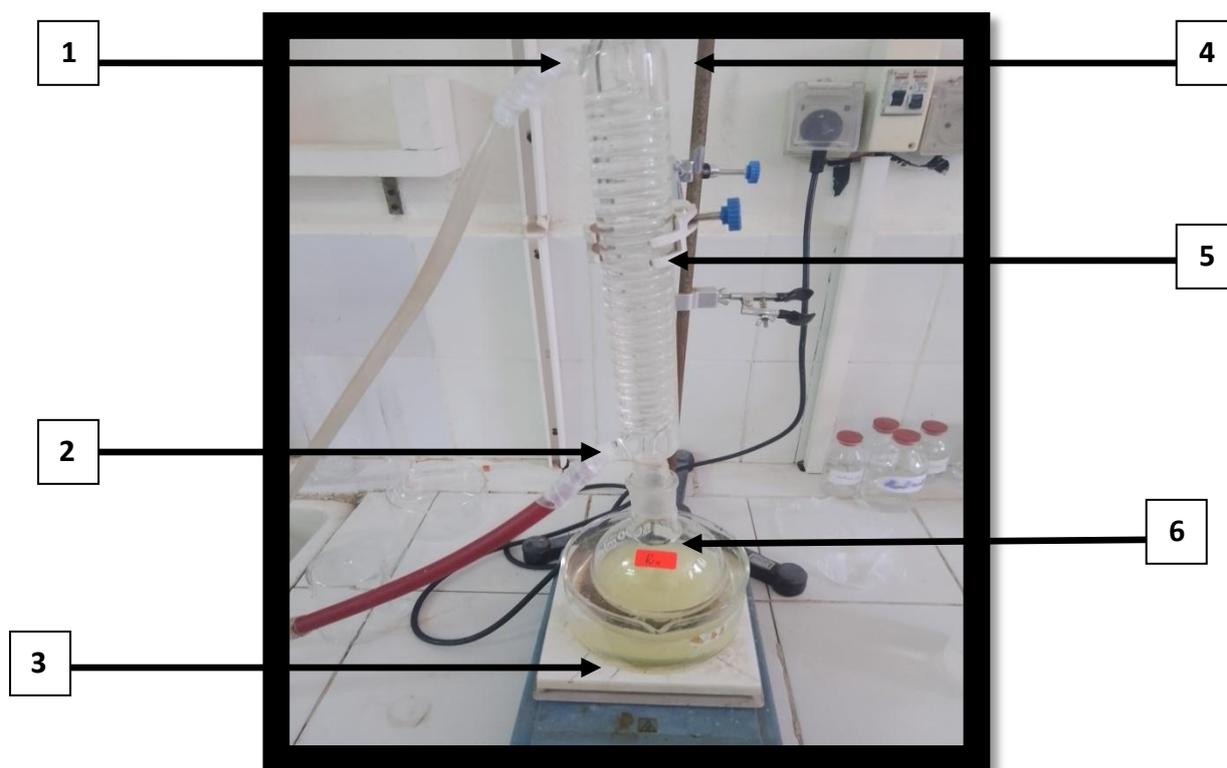


Figure III.1 : montage à reflux



1) Sortie d'eau	4) Potence
2) Entrée (eau froide)	5) Réfrigérant serpentin
3) Plaque chauffant	6) Ballon

III. 1. 2. Filtration :

La filtration est un procédé de séparation permettant de séparer les constituants d'un mélange hétérogène qui possède une phase liquide et une phase solide au travers d'un milieu poreux. Elle repose sur l'utilisation d'un filtre qui est une structure constituée de mailles plus ou moins resserrées laissant s'écouler le liquide mais retenant les particules solides dont les dimensions sont supérieures à celle des mailles.

La filtration est souvent utilisée en complément d'autres techniques de séparation afin de purifier une solution.

Son objectif peut être:

- ✓ De récupérer un solide (formé par exemple lors d'une synthèse)
- ✓ De récupérer la phase liquide (par exemple dans le but d'obtenir une boisson)⁽⁹⁶⁾.

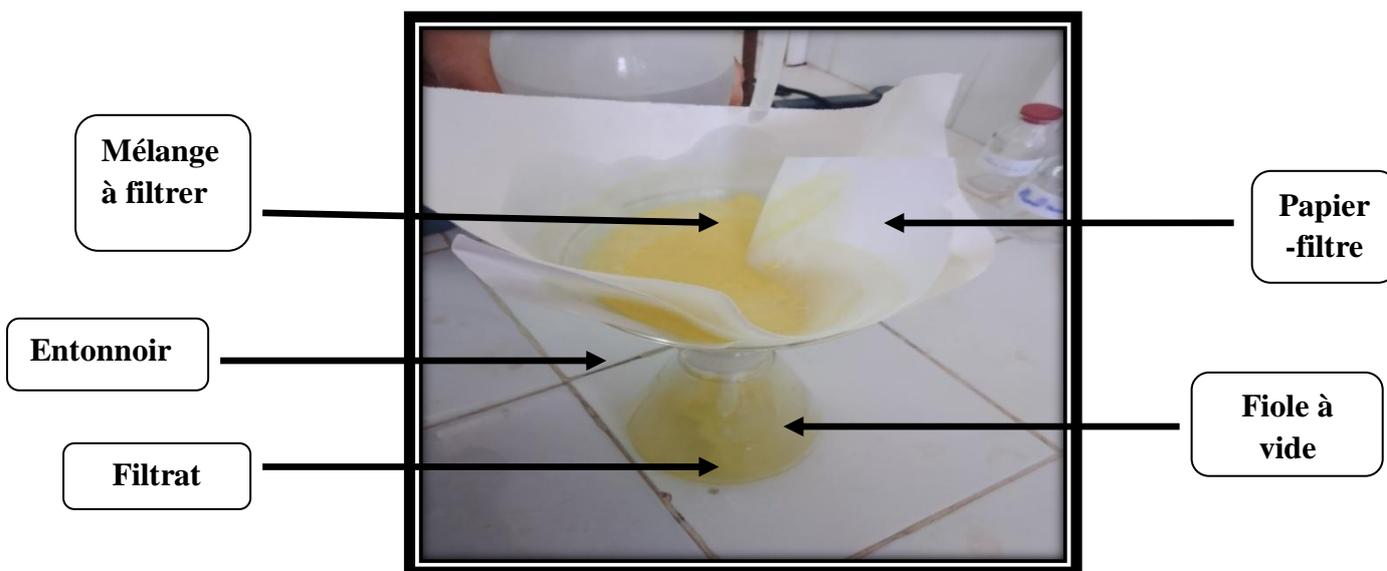


Figure III.2 : Filtration



III. 1. 3. Recristallisation :

La recrystallisation est l'ensemble des opérations permettant de purifier un composé contenant des impuretés physiques ou chimiques. La technique est basée sur le fait que la solubilité d'un solide dans un solvant donné augmente avec la température.

Les différentes étapes sont:

1. la solubilisation à chaud dans un minimum de solvant
2. La filtration à chaud pour éliminer les impuretés insolubles à chaud
3. La recrystallisation par refroidissement de la solution
4. La filtration à froid pour éliminer les impuretés solubles à froid.

En pratique, le composé à purifié est placé dans un ballon avec le minimum de solvant. Le montage est complété avec un réfrigérant à boule, un chauffe-ballon et un élévateur (montage à reflux) et parfois dans un bécher. Le solvant est porté à ébullition, lorsque la totalité de la substance est solubilisé, on effectue la filtration à chaud dans un bécher. Il est parfois nécessaire de chauffer l'entonnoir pour éviter que le produit cristallise dans l'entonnoir. On refroidit ensuite le bécher pour faire cristalliser le composé.

Ce dernier est ensuite filtré une dernière fois à froid puis séché. La recrystallisation est généralement suivie d'un calcul de rendement (Rdt)⁽⁹⁷⁾.

III.2 : Synthèse des chalcones :

II.2.1 : Synthèse de la benzylidène acétone⁽⁹⁸⁾ :

Dans un ballon tricol de 250 ml, équipé d'un montage à reflux, on a placé 42.5g (40.5 ml, 0.4 mol) de benzaldéhyde et 63.5 g (80 ml, 1.1 mol) d'acétone. Ensuite, et toute en agitant, de façon à maintenir la température entre 25 et 30°C ; on ajoute goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter 10 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 10%.

Le mélange réactionnel est agité pendant deux heures à la température ambiante. A l'aide du papier tournesol et par l'addition d'une solution d'acide chlorhydrique 10 % le mélange réactionnel est rendu acide.



Ce mélange est transféré dans une ampoule à décanter de 500 ml ; la phase organique est isolée ; avec 20 ml de toluène la phase aqueuse est extré. La phase organique extraite est mélangé avec celle précédemment isolée. Ce mélange est lavé avec 20 ml d'eau distillée, séché avec le sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) et filtré à travers le papier filtre.

Sous la pression atmosphérique et a une température comprise entre 105 et 115°C, le toluène été récupéré par distillation simple tandis que la benzylidèneacétone est distillée sous pression de 16 mm Hg, à une température comprise entre 133-134°C. Après refroidissement du distillat, des cristaux de point de fusion 38-39°C, sont obtenus. Après recristallisation dans l'éther de pétrole, 25.4 g de benzylidèneacétone purs sous forme des cristaux de point de fusion 39-40°C sont obtenus. Le rendement de la réaction est de 43.49%.

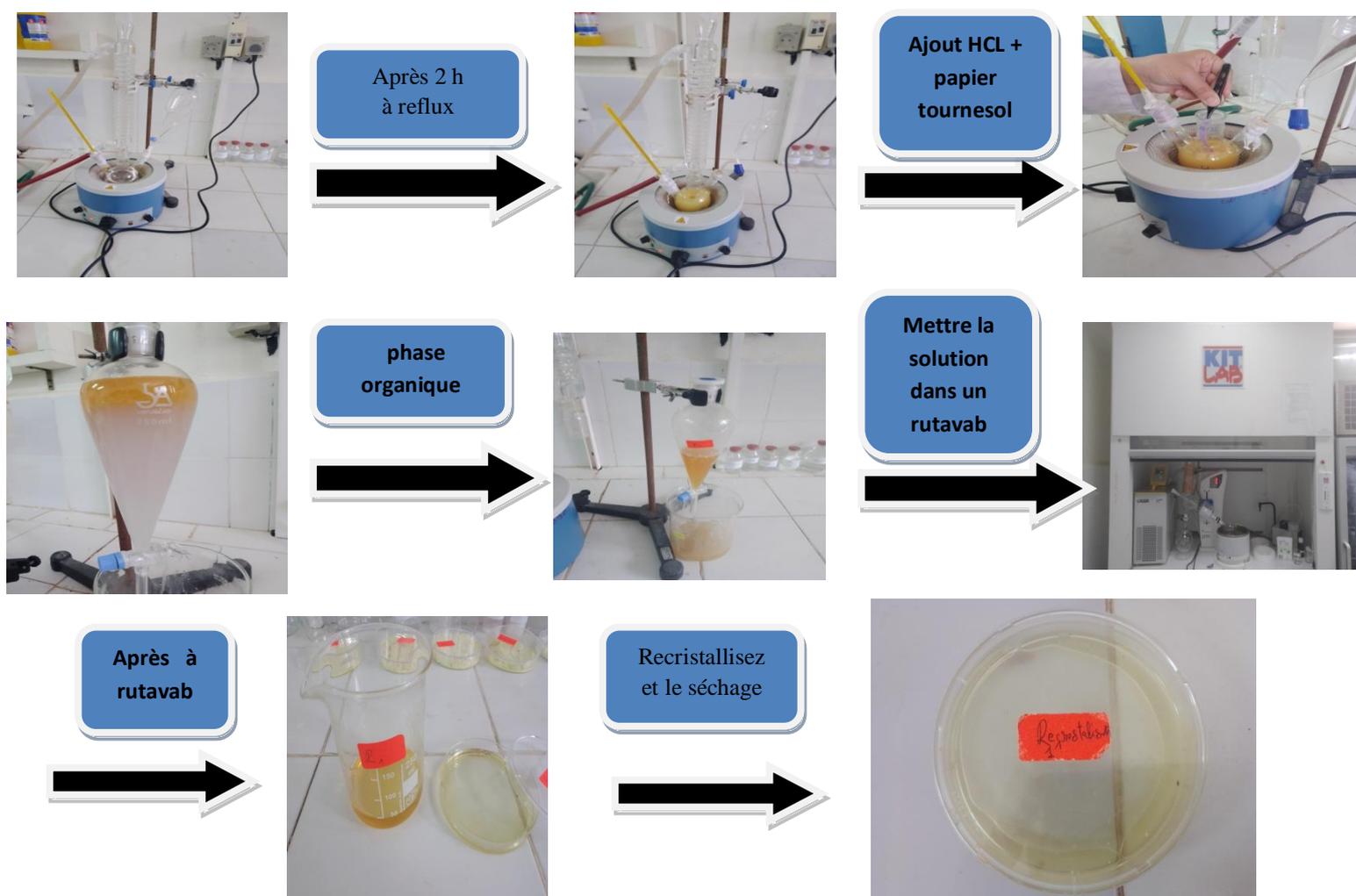


Figure III.3 : étapes de préparation de la benzylidène acétone.



II.2.2 : Préparation de la benzylidène acétophénone⁽⁹⁸⁾ :

Dans un ballon de 1000 ml immergé dans un bain d'eau froide et équipé d'un montage à reflux, 200 ml d'une solution 2.75 mol/l d'hydroxyde de sodium NaOH sont introduite, 122.5 ml d'éthanol sont ajoutés. Après avoir actionné l'agitation mécanique. 52g (0.43 mol) d'acétophénone préalablement distillée est ajouté. Ensuite, 46g (44ml, 0.43 mol) de Benzaldéhyde sont ajoutés en maintenant la température entre 15 et 25°C, durant trois heures.

Ce mélange est ensuite laissé dans le réfrigérateur pendant une nuit. Le précipité formé est filtré sous vide lavé premièrement avec de l'eau distillé froide jusqu'à atteindre la neutralité du filtra ; le papier tournesol serve comme indicateur, et deuxièmement avec 20 ml d'éthanol froid. Après séchage et recristallisation dans l'éthanol, on obtient 78.5g de benzylidène acétophénone sous forme des bâtonnets d'une couleur jaunâtre, de point de fusion entre 55-56°C (littérature 55-56°C).

Le rendement de la réaction est de 87.09 %.

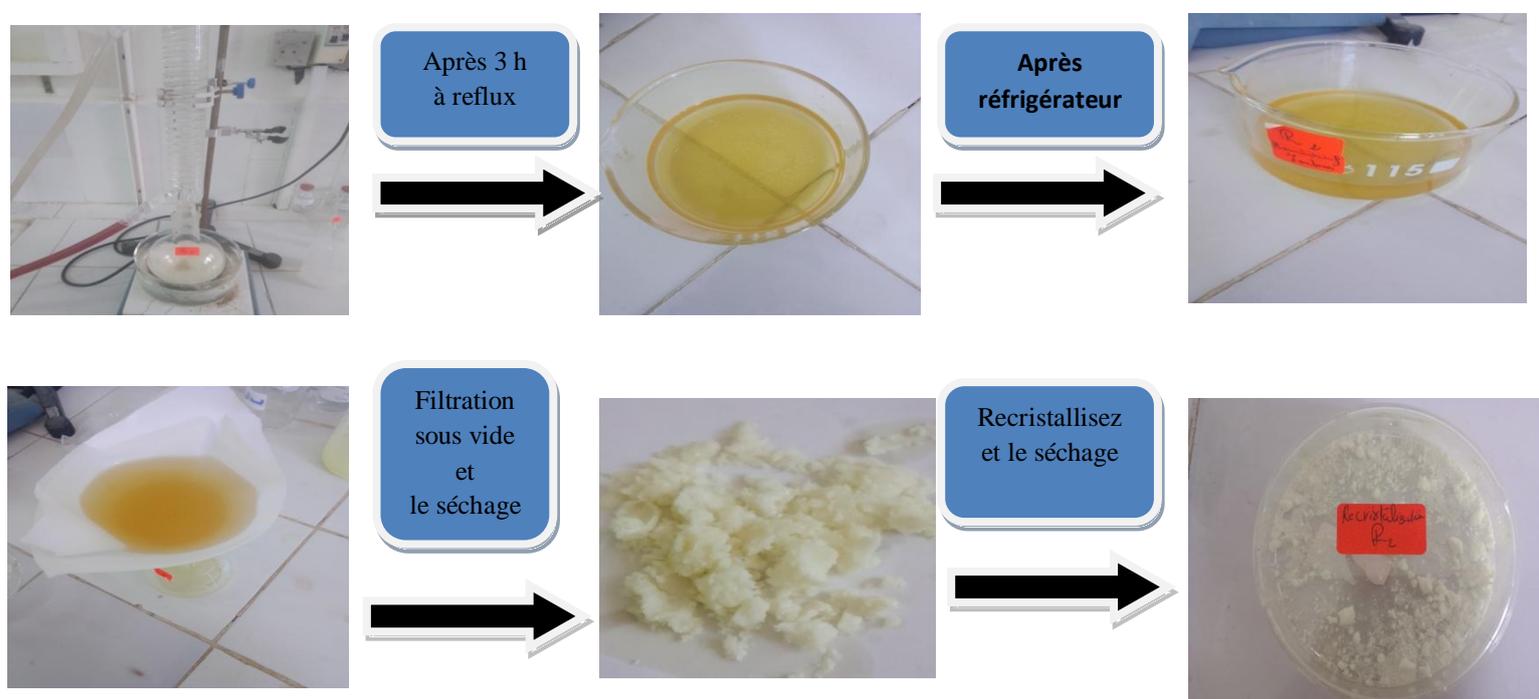


Figure III.4 : étapes de préparation de la benzylidène acétophénone.



II.2.3 : Synthèse de la dibenzylidèneacétone⁽⁹⁸⁾ :

Dans un ballon de 500 ml muni d'un montage à reflux on immerge dans un bain d'eau froide ; 25g d'hydroxyde de sodium sont dissoutes dans 250 ml d'eau distillée et 200 ml d'éthanol en maintenant la température à 20 et 25°C. Et sous agitation mécanique vigoureuse. La moitié d'un mélange composé de 26.5g (25.5ml, 0.25mol) de benzaldéhyde et 7.3g (9.3ml, 0.125mol) d'acétone est alors ajouté. Après 2-3 minutes on observe la formation d'un précipité. Quinze minutes achevées, la moitié restante est ajoutée tout en agitant. Après 30 minutes d'agitation, et sous une pression réduite ; le précipité formé est filtré, lavé avec de l'eau distillée froide, et sécher à la température ambiante.

Après recristallisation du dibenzylidèneacétone dans l'éthanol 22.9g des cristaux jaunes de point de fusion 107-109°C (littérature 107-109°C) sont obtenu.

Le rendement de la réaction est de 77.76 %.

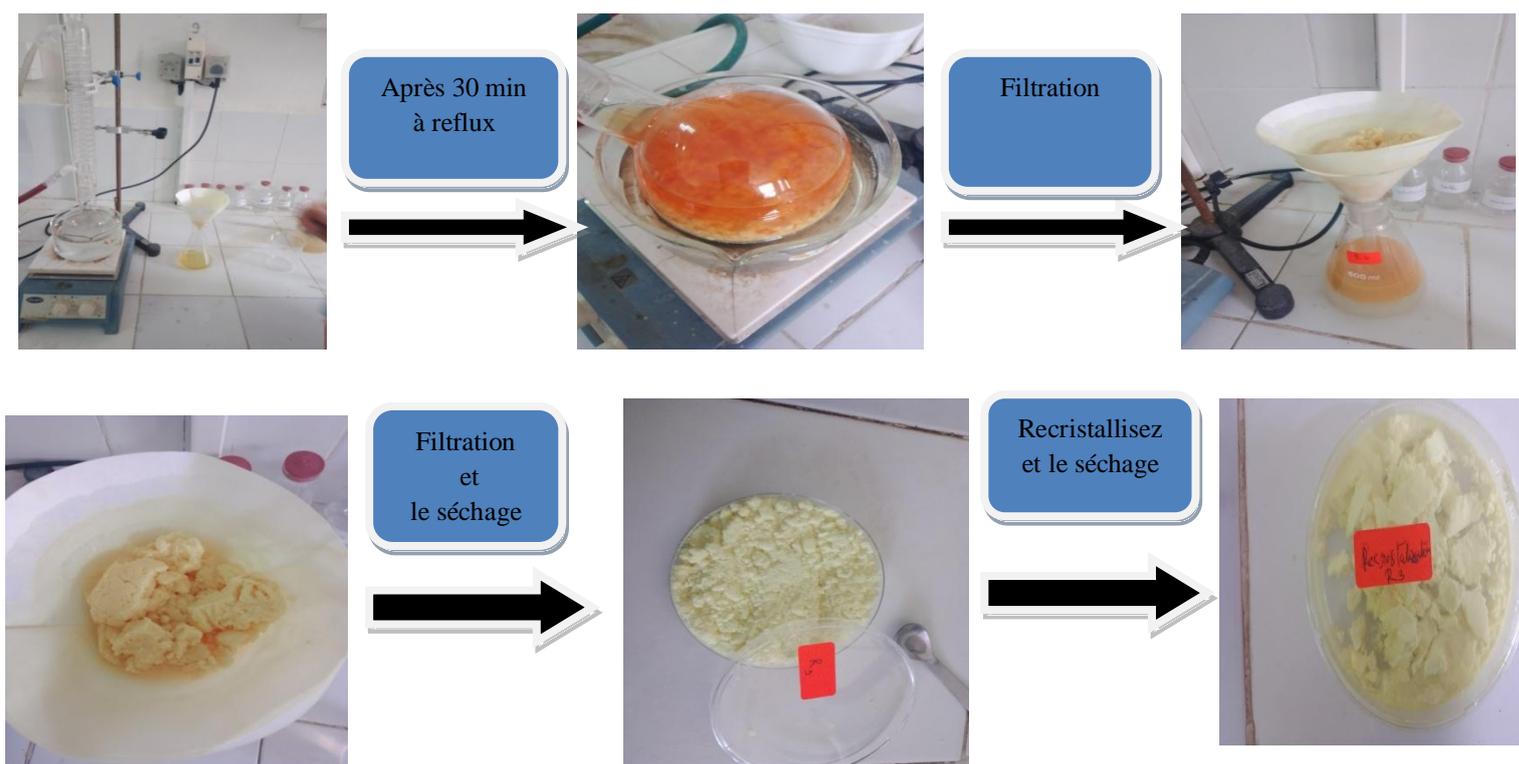


Figure III.5 : étapes de préparation de la dibenzylidèneacétone



II.2.4 : Synthèse de la dibenzylidénecyclo hexanone ⁽⁹⁸⁾ :

Dans un ballon de 1000 ml équipé d'un montage à reflux ; immergé dans un bain d'eau froid, on introduit 22g d'hydroxyde de sodium dans 200 ml d'eau distillée puis on ajoute 122.5 ml d'éthanol. On ajoute, 7.3g (7.7ml, 0.074 mol) de cyclohexanone sous agitation et à une température de durait trois heures entre 15 et 25°C. Par filtration sous pression réduite le précipité formé est récupéré, lavé avec de l'eau distillée froide et séché à l'air libre. On obtient ainsi 6,16g d'un solide pâteux de couleur jaune. Des cristaux jaunes sous forme d'aiguilles de point de fusion $P_{\text{fus}} = 116^{\circ}\text{C}$, sont obtenus après recristallisation de la dibenzylidénecyclo hexanone dans l'éthanol.

Le rendement de la réaction est de 87.47%.

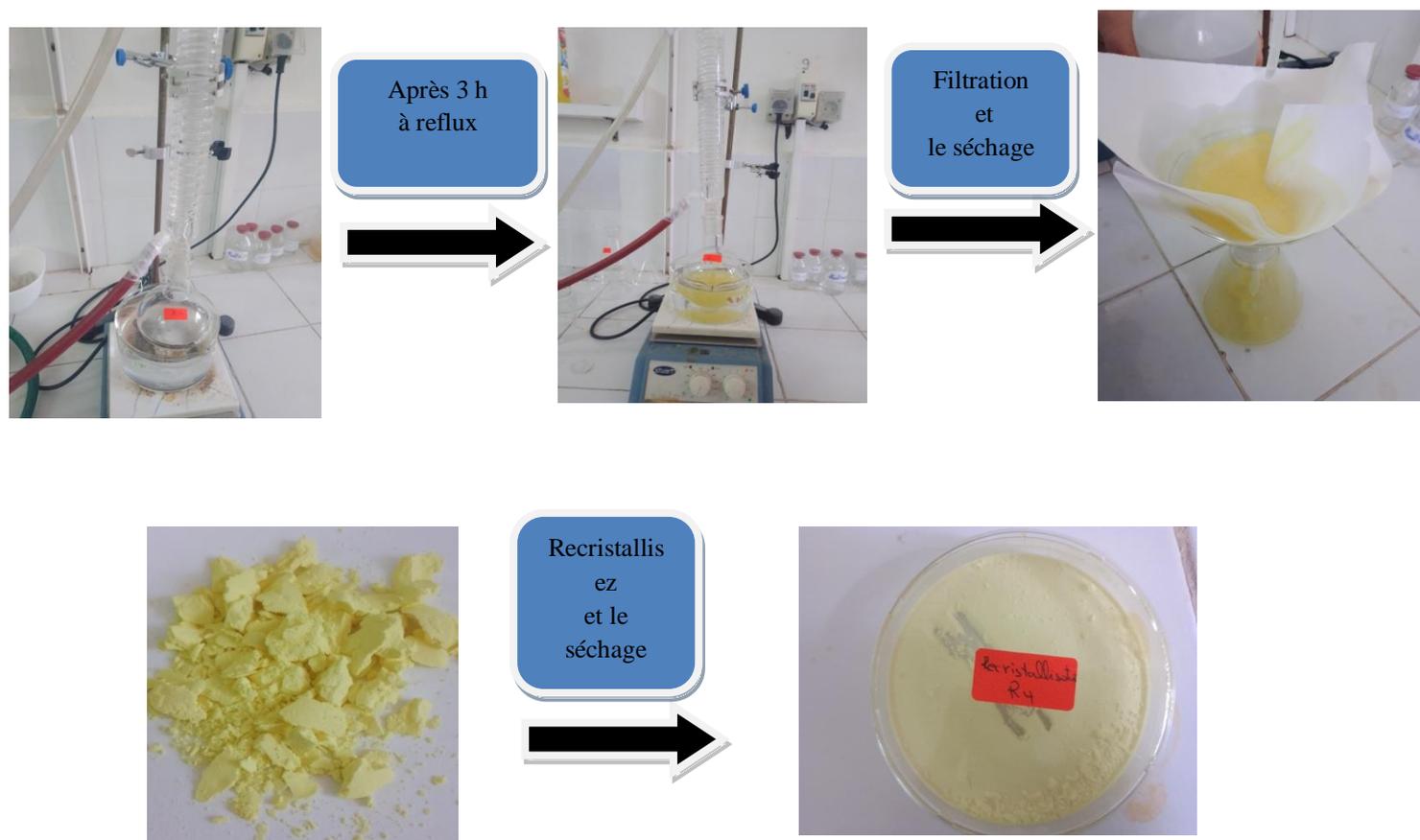


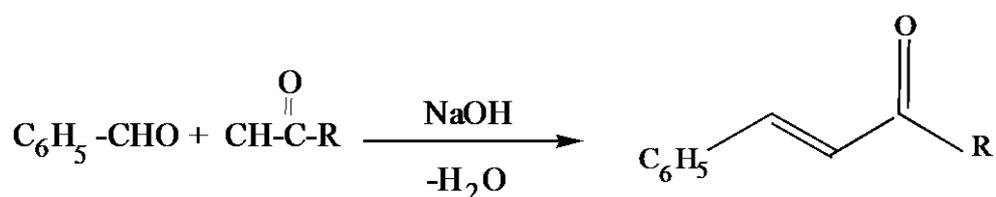
Figure III.6 : étapes de préparation de la dibenzylidénecyclo hexanone.



III. 3 : Mécanismes réactionnels :

III.3.1 : Synthèse des benzylidèneécétone :

La condensation aldolique du benzylidène avec un excès de différentes cétones, en présence d'une quantité convenable d'hydroxyde de sodium a permis d'obtenir les différentes benzylidèneécétone voulus avec des rendement (Schéma 1).

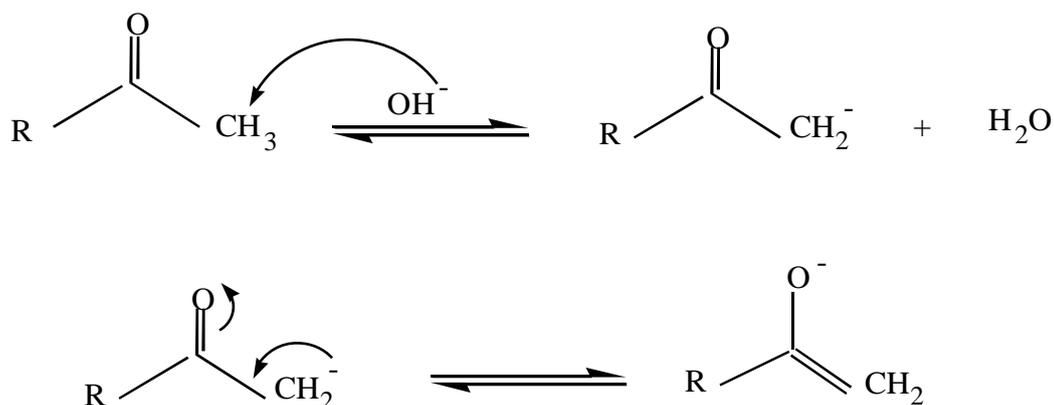


(1) R= -CH₃ ; (2) Ph ; -Ph

Schéma (1)

Le mécanisme d'aldolisation mixte ou croisée passe par trois étapes comme suit.

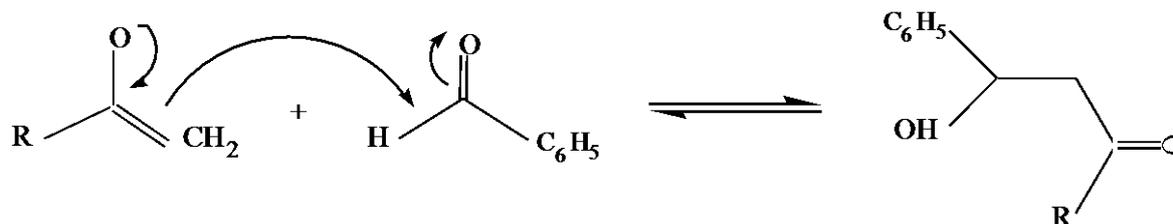
Première étape : La formation de l'énolate.



La cétone est le seul composé énolisable.

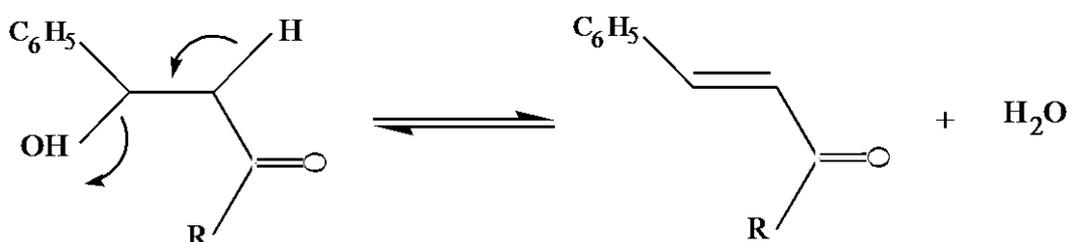


Deuxième étape : L'addition de l'énolate sur le carbonyle du benzaldéhyde.



Le benzaldéhyde est beaucoup plus réactif que les cétones vis-à-vis du nucléophile (l'énolate) à la fois pour des raisons électroniques et stériques.

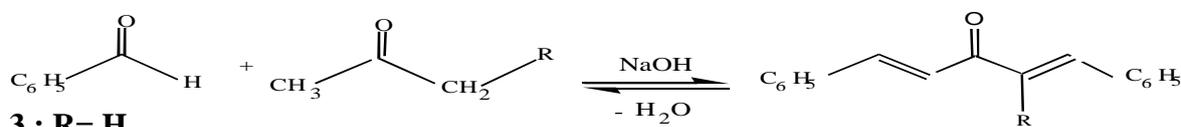
Troisième étape : la déshydratation.



Cette étape consiste à l'élimination d'une molécule d'eau ; une étape facile car elle conduit à la formation d'un composé stabilisé par conjugaison. On estime que le produit majoritairement formé est le trans pour des raisons stériques.

III.3.2 : Synthèse des dibenzylidénécétones :

La condensation aldolique du benzaldéhyde avec les cétones avec un rapport molaire 2 : 1 respectivement, en milieu basique (NaOH), conduit aux dibenzylidénécétones désirés avec de bon rendement (Schéma 2).



3 : R= H

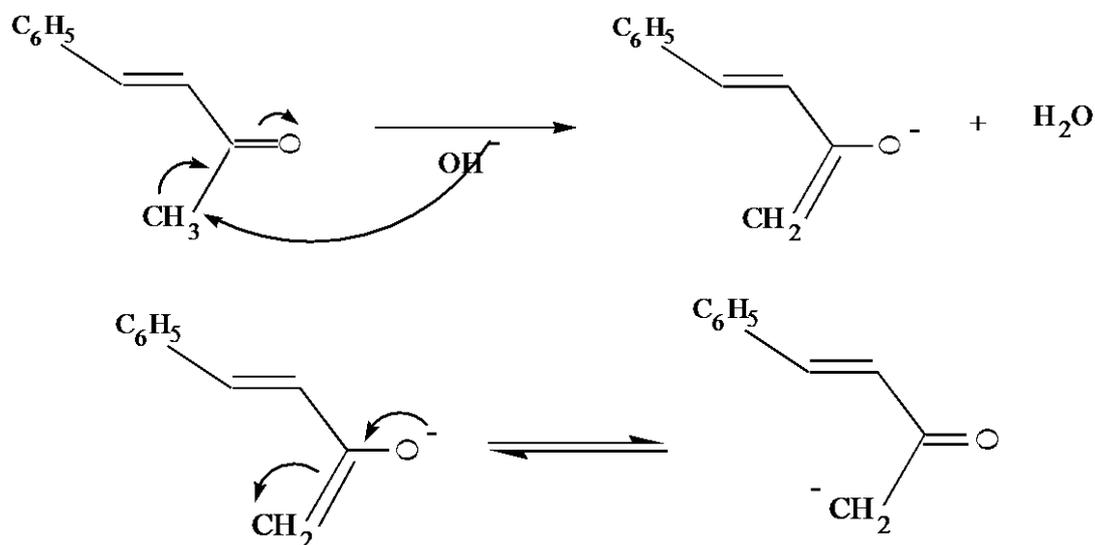
4 : R=cyclohexane

Schéma (2)



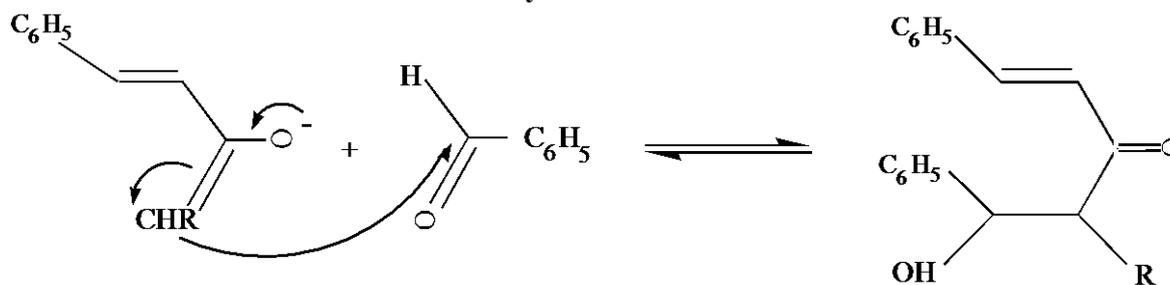
Le mécanisme de cette réaction comprend deux étapes essentielles : la première étape consiste à la formation de la benzylidénécétone qu'on a déjà mentionné précédemment et la deuxième étape inclut la formation de la dibenzylidénécétone en trois pas.

***Formation de l'énolate de la benzylidénécétone :**

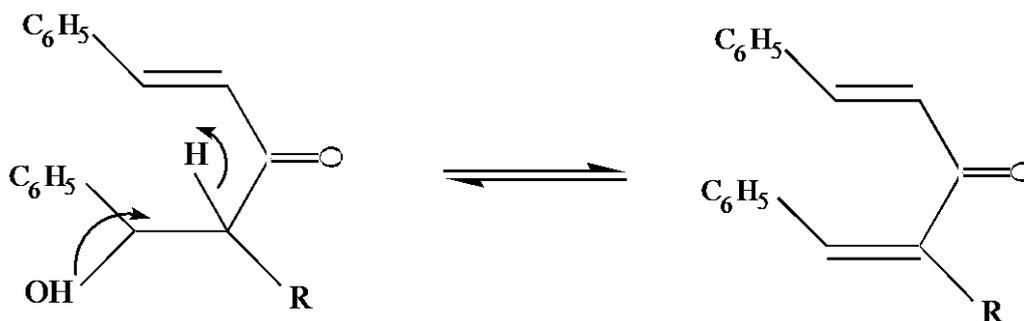


Les réactions utilisés dans cette réaction ; sont adaptés pour une aldolisation croisée au niveau des deux groupes méthyles du cétone ; car Le benzaldéhyde utilisé en double quantité par rapport à la cétone en présence de l'hydroxyde de sodium favorise l'attaque de ce dernier sur les deux groupes méthyles de la cétone.

***Addition de l'énolate sur le benzaldéhyde restant**



***Déshydratation :**





La réaction de déshydratation est facile car elle conduit à un produit très conjugué.

Le produit trans, estimé majoritaire du fait d'une gêne stérique minimisée.

III.4 : Caractérisation des Chalcones Synthétisé :

III.4.1 : la benzylidène acétone (1) :

Afin de confirmer la structure de la benzylidène acétone, une étude préliminaire de caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été effectuée. Le spectre FTIR a été enregistré dans le domaine $4000-400\text{ cm}^{-1}$ en utilisant des pastilles de KBr à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer FTIR GX 2000 à température ambiante (Figure 7).

L'analyse du spectre infrarouge de la benzylidèneacétone (1) indique la présence d'un système aromatique donnant deux bandes d'absorption à 1504 et 1637 cm^{-1} correspondent ; ainsi que d'autre bande d'absorption à :

- 1710 cm^{-1} : correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O du groupe carbonyle ;
- 1660 cm^{-1} : correspond à l'élongation de la liaison C=C d'alcène.
- 2850 et 2857 cm^{-1} , ces absorptions sont attribuables aux élongations asymétriques vs(C-H) et symétrique vs(C-H) du groupement méthyle.
- $3050-3150\text{ cm}^{-1}$: deux autres bandes due à l'élongation de la liaison =C-H dans le noyau aromatique et celle d'alcène.

Le spectre RMN¹H à 300 MHz dans le chloroforme-*d* du composé (1) présente les signaux suivants : les deux doublet 8.05 (d, $J = 1.9\text{ Hz}$, 1H), , 7.19 (d, $J = 1.8\text{ Hz}$, 1H) sont attribués aux proton H-1' et H-2', le multiplet situé entre $7.60 - 7.37$ (m, 5H) correspond aux 5 protons aromatique du cycle benzylique, le singulet présenté à 3.43 (s, 3H) est attribué aux trois protons du groupement méthyl.

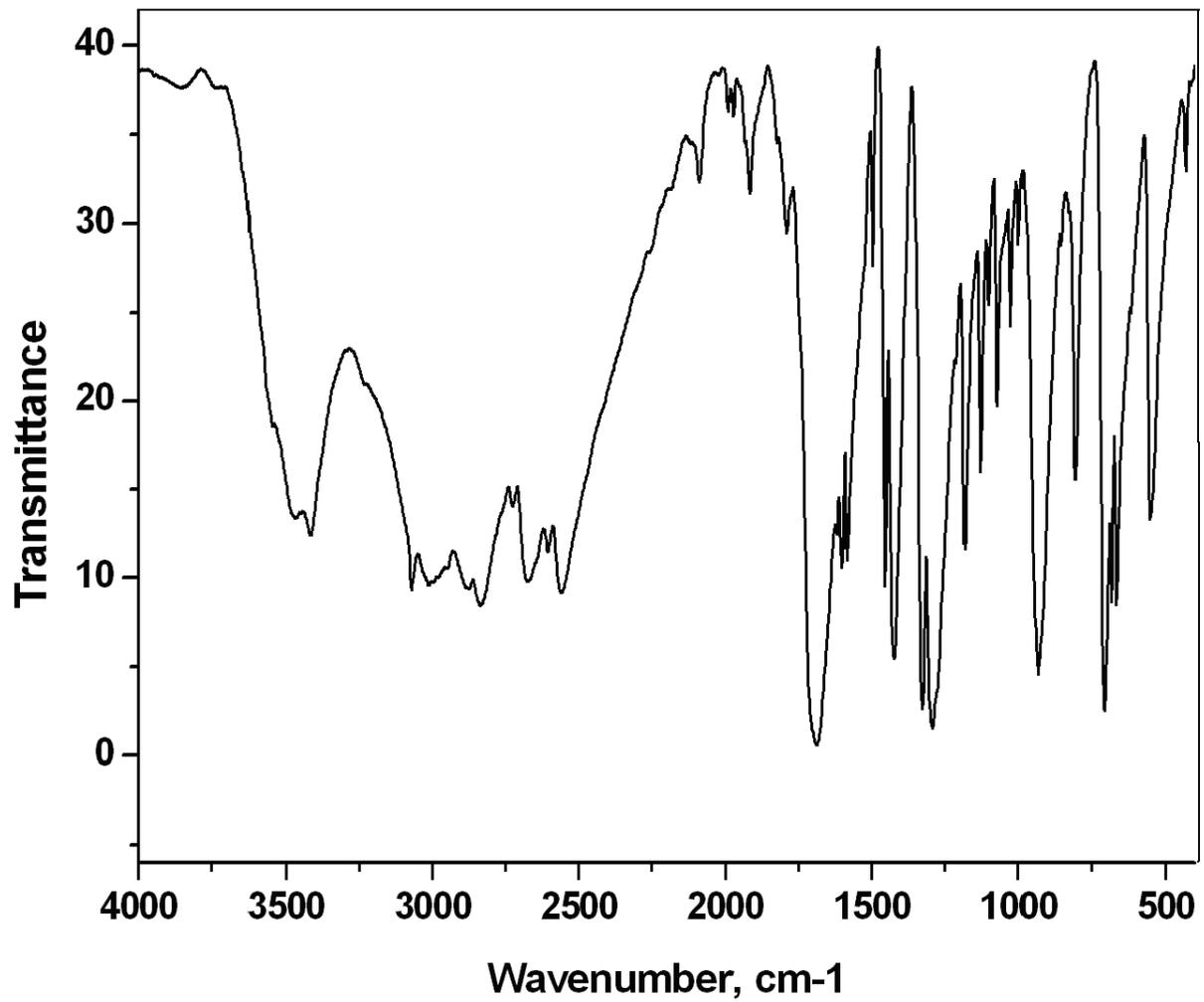


Figure III.7 : Spectre Infrarouge de la benzylidèneacétone (1)

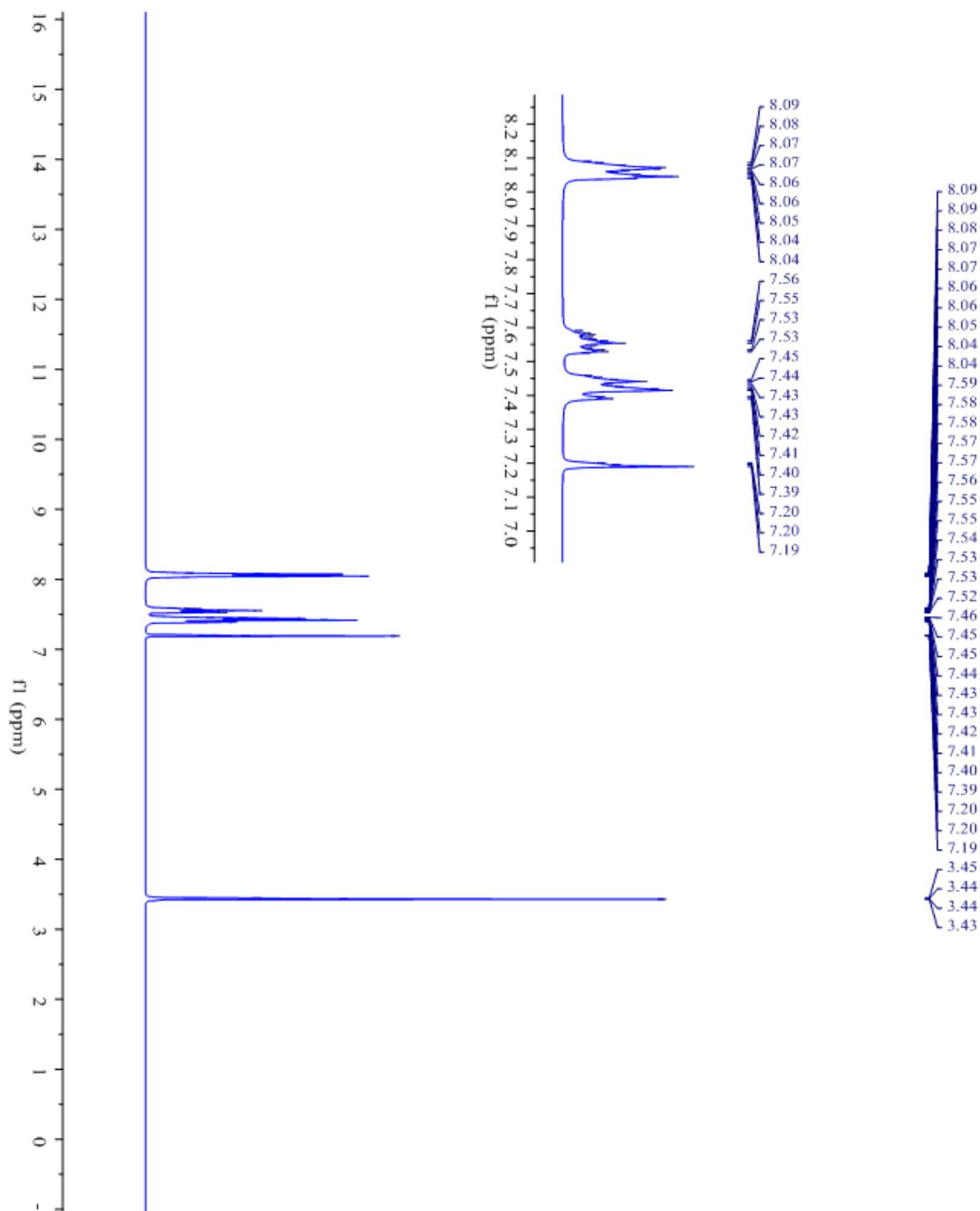


Figure III.8 : Spectre RMN ^1H de la benzylidèneacétone (1)



III.4.2 : la benzylidène acétophénone (2) :

Le spectre infrarouge de la benzylidèneacétophénone (2) montre la présence des bandes à:

- 1580 et 1600 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C=C dans le noyau aromatique et dans la fonction alcène
- 1710 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C=O de la fonction cétonique.
- 3050 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison =C-H dans le noyau aromatique et dans la fonction alcène, elle est de faible intensité à cause de la symétrie dans la molécule du composé (2).

Le spectre RMN¹H de la benzylidèneacétophénone (2) figure (10) ; permet d'obtenir les signaux de la zone 7.36 – 7.19 ppm correspond aux protons des deux cycles aromatiques, le triplet dédoublé au voisinage de 7.37 ppm correspondant au proton H-1' ($J = 7.8, 7.1, 1.6$ Hz) ; le signal situé vers 7.73 ppm est attribué au proton H-2'

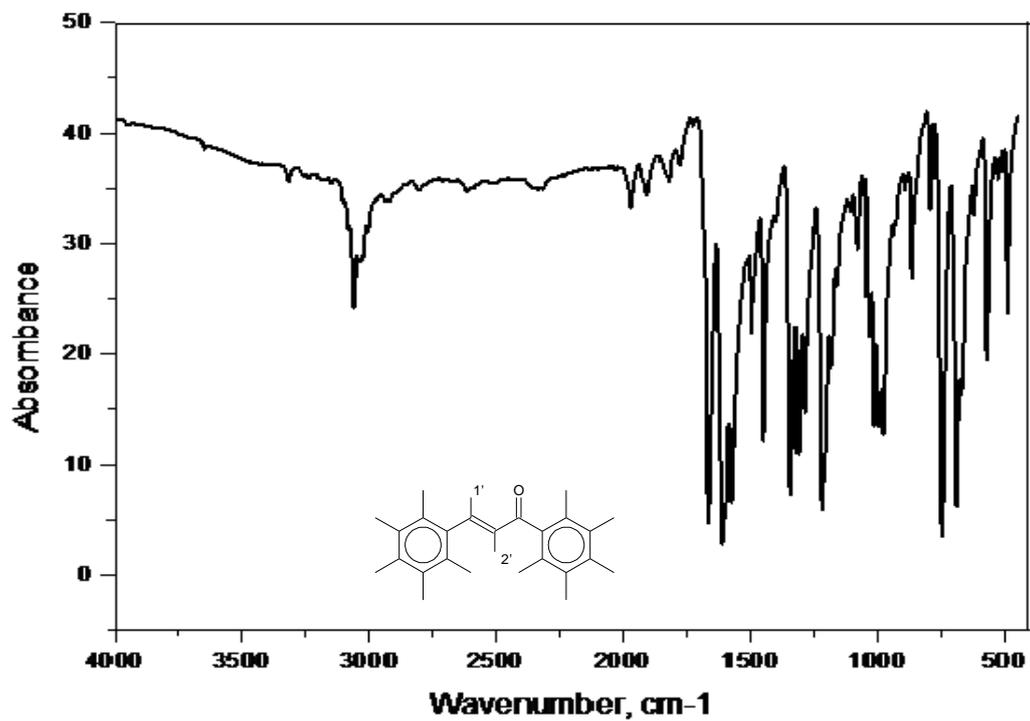


Figure.III.9 : Spectre Infrarouge de la benzylidèneacétophénone (2)

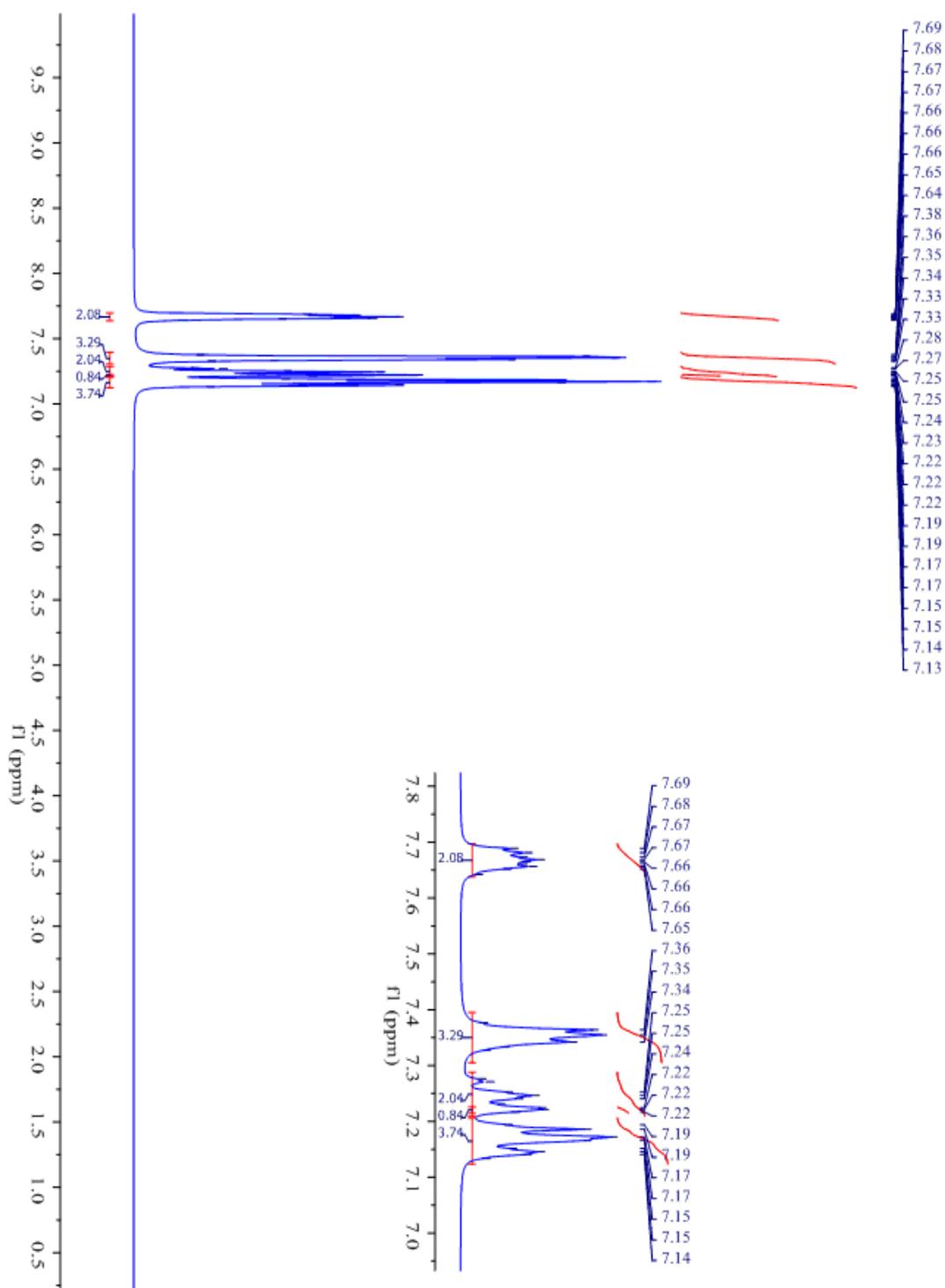


Figure III.10 : Spectre RMN ^1H de la benzylidèneacétophénone (2)



III.4.3 : la dibenzylidèneacétone (3):

Le spectre infrarouge de la dibenzylidène acétone (3) montre la présence des bandes d'absorption à :

- 1504 et 1637 cm^{-1} correspondent ; ainsi que d'autre bande d'absorption à :
- 1600-1640 cm^{-1} : correspond à l'élongation de la liaison C=C d'alcène et du noyau aromatique.
- 1710 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C=O de la fonction cétonique.
- 2900 cm^{-1} , ces absorptions sont attribuables aux élongations asymétriques vas (C-H) et symétrique vs(C-H) du trois groupements $-\text{CH}_3$.
- 3050- 3080 cm^{-1} : deux autres bandes due à l'élongation de la liaison =C-H dans le noyau aromatique et celle d'alcène.

Le spectre RMN¹H de la dibenzylidène acétone (Figure12) présente les signaux suivants : les signaux multiples de 7.36 à 7.19 ppm correspondant aux protons aromatiques des deux cycles du benzène, le signal situé vers 7.73 ppm est attribué au proton H-1', le triplet dédoublé situé vers 7.39 ppm est attribués au proton H-2' ($J = 7.8, 7.1, 1.6$ Hz).

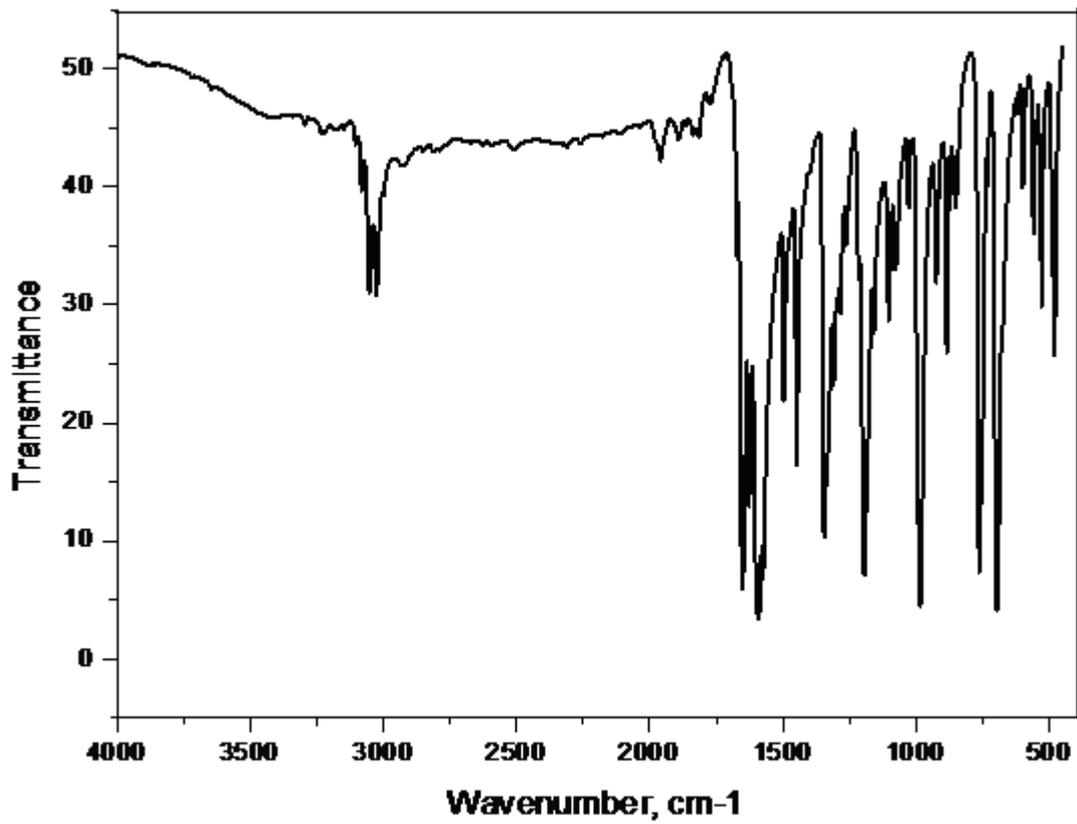


Figure III.11 : Spectre Infrarouge la dibenzylidène acétone (3)

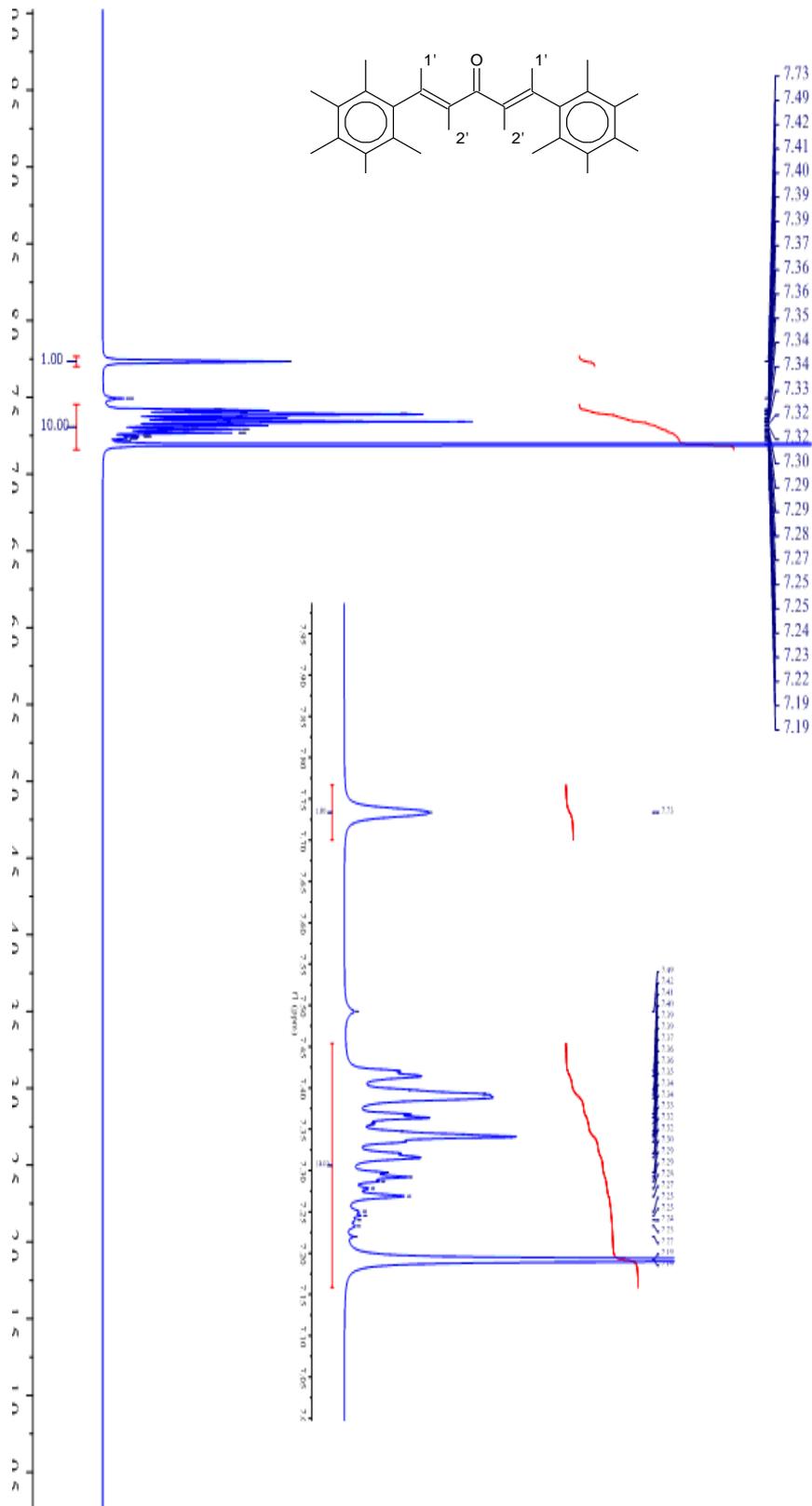


Figure III.12 : Spectre RMN ^1H la dibenzylidène acétone (3)



III.4.4 : la dibenzylidénecyclo hexanone (4):

Le spectre infrarouge de la dibenzylidène acétone (3) montre la présence des bandes d'absorption à :

- $1600-1640\text{ cm}^{-1}$: correspond à l'élongation de la liaison $C=C$ d'alcène et du noyau aromatique.
- 1710 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison $C=O$ de la fonction cétonique.
- 2900 cm^{-1} , ces absorptions sont attribuables aux élongations asymétriques vas ($C-H$) et symétrique vs($C-H$) du trois groupements $-CH_2-$, cyclique.
- $3050- 3050\text{ cm}^{-1}$: la bande est à faible intensité par ce que la molécule est grosse et symétrique, ces bandes sont dues à l'élongation de la liaison $=C-H$ dans le noyau aromatique et celle d'alcène.

Le spectre RMN^1H de la dibenzylidénecyclohexanone (Figure14) à 300 MHz présente les signaux suivants : les signaux multiples de 7.28 – 7.13 et 7.69 – 7.64 ppm correspondant aux protons aromatiques des deux cycles du benzène, le singulet situé vers 7.36 ppm est attribué au proton H-1', le doublet dédoublé situé vers 5.53 ppm correspond au deux proton H-3 (11.8, 4.6 Hz) et le multiplet entre 3.81 – 3.03 ppm est attribué au quatres protons équivalent H-2

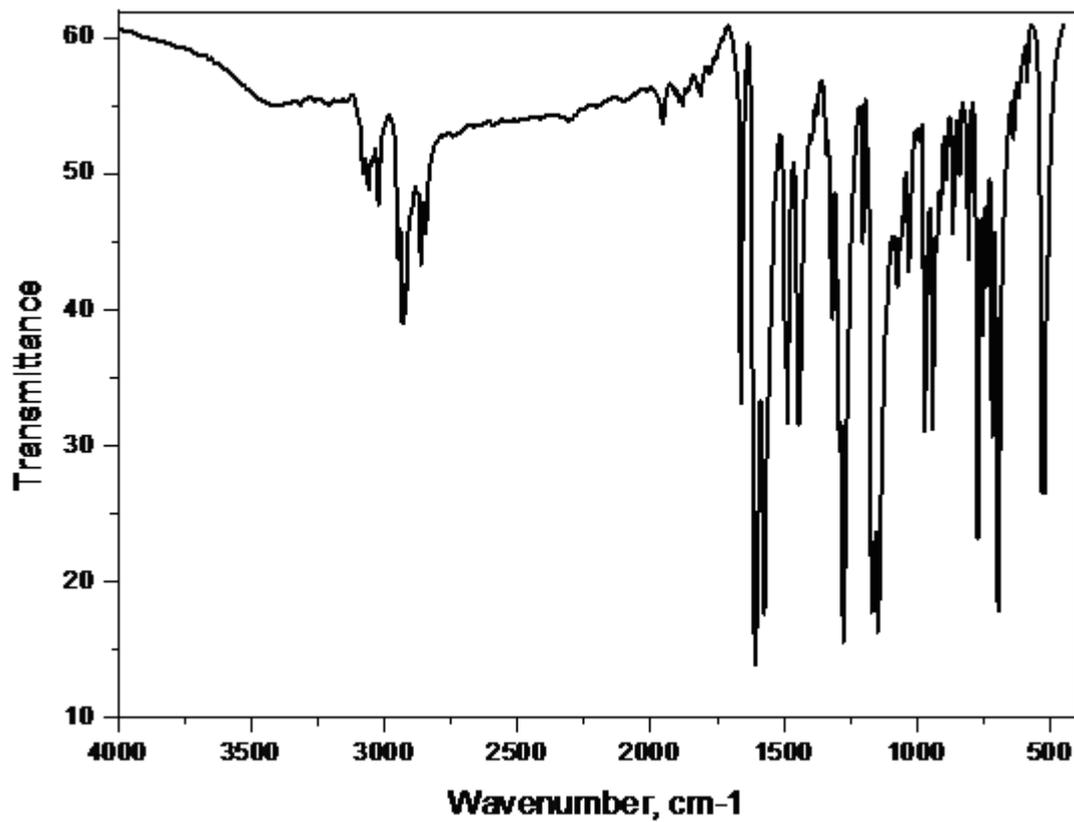


Figure III.13 : Spectre Infrarouge de la dibenzylidénecyclohexanone (4)

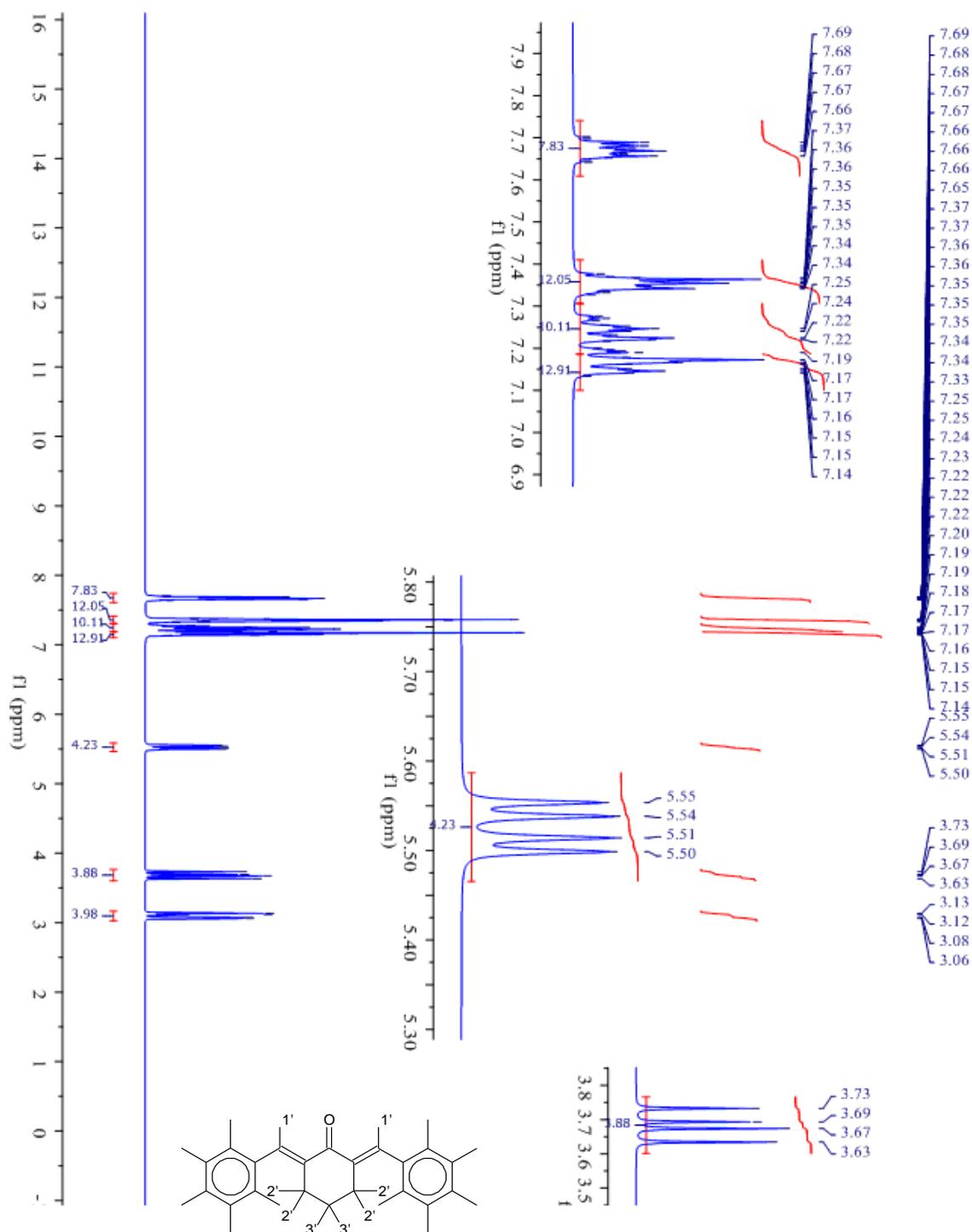


Figure III.14 : Spectre RMN ^1H de la dibenzylidénecyclohexanone (4)



III.5: Étude Cristallochimique du composé (4) :

Un cristal jaunâtre sous forme prismatique, de dimensions 0.05 x 0.08 x 0.04 (mm), a été choisi pour l'étude structurale par diffraction des rayons X du composé (**b**). Cette étude a révélé que ce composé cristallise le système monoclinique dans le groupe d'espace $P 2_1/c$, avec les paramètres de la maille : $a = 9.5864(8) \text{ \AA}$, $b = 18.3964(12) \text{ \AA}$, $c = 9.4378(8) \text{ \AA}$ et $\beta = 115.847(4)^\circ$.

III.5.1 : Enregistrement des intensités :

L'enregistrement des intensités a été fait, à température ambiante, sur un diffractomètre Bruker Nonius équipé d'un détecteur Kappa CCD, en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), dans le domaine angulaire en θ allant de 2.8 à 29.1 °, avec un mode de balayage ω - ϕ scan. La collecte et la réduction des données ont été faites en utilisant le logiciel *COLLECT*.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont illustrées dans le tableau (1). La stratégie de la collecte des données

Tableau III.1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques	(4)
Formule Chimique	C ₂₀ H ₁₈ O
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	274.34
Système cristallin et Groupe d'espace	Monoclinique $2_1/c$
a (Å)	9.5864(8)
b (Å)	18.3964(12)
c (Å)	9.4378(8)
β (°)	115.847 (4) °.



V (Å ³)	1497.9(2)
Z	4
Dimension du cristal (mm)	0.05 x 0.08 x 0.04
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Bruker-Nonius KappaCCD
Réflexions mesurées	8383
Réflexions indépendantes	3470
Réflexions avec [$I > 2\sigma(I)$]	2337
R_{int}	0.0236
θ_{min} (°), θ_{max} (°)	2.8 à 29.1

III.5.2: Résolution et Affinement :

La résolution structurale a été faite à l'aide de la chaîne des logiciels *WinGX*⁽⁹⁹⁾. Les premières solutions ont été proposées par le programme *SIR2004*⁽¹⁰⁰⁾. L'affinement final de la structure à l'aide du programme *SHELXL1997*⁽¹⁰¹⁾ a conduit aux facteurs de reliabilité suivants : $R = 5.1\%$ et $wR = 8.21\%$ avec une estimée de la variance S de 1.024. Les principaux résultats de l'affinement sont consignés dans le (Tableau 2).

À ce stade de l'affinement, une Fourier différence finale n'a révélé aucun pic significatif d'agitation ($\Delta\rho_{max} = 0.248$ e Å⁻³, $\Delta\rho_{min} = -0.311$ e Å⁻³). Les coordonnées atomiques et les facteurs thermique sont consignés dans les (Tableaux 3 et 4) respectivement.

**Tableau III. 2 :** Paramètres et résultats de l'affinement de la structure (4).

Affinement en F_2	(4)
$R [F_2 > 2\sigma(F_2)]$	0.082
$wR(F_2)$	0.051
S	1.024
Nombre de réflexions	2237
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e \AA^{-3})	0.248 , -0.311

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur une carte de Fourier différence tridimensionnelle puis placés par calcul géométrique. En ce qui concerne les hydrogènes liés au cycle aromatique, les distances C–H ont été fixées à 0.93 \AA , avec pour paramètre d'agitation isotrope $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$.

Tableau III. 3 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (4).

Atome	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O	0.89881(15)	0.11360(6)	0.09402(14)	0.0612(4)
C1	0.82734(19)	0.05754(9)	0.03387(18)	0.0456(5)
C2	0.88965(18)	-0.01523(9)	0.10394(18)	0.0437(5)
C3	0.81031(19)	- 0.08251(9)	0.0141(2)	0.0509(5)
C4	0.6389(2)	-0.07079(10)	- 0.0902(2)	0.0588(6)
C5	0.6129(2)	-0.00686(9)	-0.2010(2)	0.0547(6)
C6	0.67571(18)	0.06171(9)	-0.10918(18)	0.0438(5)
C7	1.01015(19)	-0.01427(9)	0.24668(19)	0.0481(5)



C8	1.09586(18)	-0.07423(9)	0.35158(19)	0.0473(5)
C9	1.1647(2)	-0.06049(11)	0.5128(2)	0.0570(6)
C10	1.2416(2)	-0.11437(12)	0.6198(2)	0.0646(7)
C11	1.2546(2)	-0.18253(12)	0.5679(2)	0.0691(7)
C12	1.1918(2)	-0.19665(11)	0.4081(2)	0.0656(5)
C13	1.1136(2)	-0.14293(10)	0.3005(2)	0.0545(6)
C14	0.6033(2)	0.12589(9)	-0.13968(19)	0.0494(6)
C15	0.45697(19)	0.14724(9)	-0.27261(19)	0.0477(5)
C16	0.3576(2)	0.19452(10)	-0.2472(2)	0.0589(6)
C17	0.2187(2)	0.21525(11)	-0.3682(2)	0.0671(7)
C18	0.1771(2)	0.19030(11)	-0.5185(2)	0.0663(7)
C19	0.2767(2)	0.14605(10)	-0.5472(2)	0.0647(7)
C20	0.4157(2)	0.12417(10)	-0.4263(2)	0.0566(6)

Tableau III. 4 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes(4).

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O	0.0648(8)	0.0422(7)	0.0585(8)	-0.0054(5)	0.0101(6)	-0.0041(6)
C1	0.0500(9)	0.0428(9)	0.0431(9)	-0.0017(7)	0.0196(7)	0.0000(7)
C2	0.0455(8)	0.0410(9)	0.0451(9)	0.0008(7)	0.0202(7)	0.0004(7)
C3	0.0495(9)	0.0399(9)	0.0557(10)	0.0020(8)	0.0159(8)	-0.0021(7)



C4	0.0490(9)	0.0442(10)	0.0710(12)	0.0003(9)	0.0149(9)	-0.0044(8)
C5	0.0499(9)	0.0450(10)	0.0548(10)	-0.0032(8)	0.0095(8)	-0.0002(8)
C6	0.0480(9)	0.0409(9)	0.0422(8)	0.0004(7)	0.0193(7)	0.0006(7)
C7	0.0491(9)	0.0445(10)	0.0472(9)	-0.0009(7)	0.0177(8)	-0.0005(7)
C8	0.0421(8)	0.0497(10)	0.0471(9)	0.0037(7)	0.0167(7)	0.0007(7)
C9	0.0506(10)	0.0621(12)	0.0517(10)	-0.0012(9)	0.0162(8)	0.0056(8)
C10	0.0574(11)	0.0826(15)	0.0458(10)	0.0068(9)	0.0152(9)	0.0128(10)
C11	0.0688(12)	0.0732(14)	0.0605(12)	0.0210(10)	0.0237(10)	0.0223(10)
C13	0.0556(10)	0.0533(11)	0.0494(10)	0.0044(8)	0.0181(8)	0.0069(8)
C14	0.0554(10)	0.0425(10)	0.0466(9)	-0.0010(7)	0.0187(8)	0.0004(8)
C15	0.0530(9)	0.0370(9)	0.0501(9)	0.0024(7)	0.0196(8)	-0.0004(7)
C16	0.0653(11)	0.0540(11)	0.0545(10)	0.0026(8)	0.0235(9)	0.0099(9)
C17	0.0606(11)	0.0646(13)	0.0759(14)	0.0089(10)	0.0296(10)	0.0151(10)
C18	0.0534(10)	0.0592(12)	0.0673(13)	0.0112(10)	0.0086(9)	0.0011(9)
C19	0.0756(12)	0.0538(12)	0.0491(10)	0.0023(8)	0.0128(10)	0.0007(10)
C20	0.0672(11)	0.0468(10)	0.0511(10)	0.0018(8)	0.0213(9)	0.0081(9)

III.5.3 : Programmes de visualisation de la structure :

Les programmes *Ortep-3*⁽¹⁰²⁾, *Mercury*⁽¹⁰²⁾ et *Platon*⁽¹⁰²⁾ et ont permis la représentation moléculaire et cristalline du composé, ainsi que l'analyse des différentes interactions.



III.5.4 : Description de la structure :

Les molécules dépeintes à la (Figure 15) représentent l'unité asymétrique du composé (4) qui est formée d'une molécule de la dibenzylidène cyclohexanone.

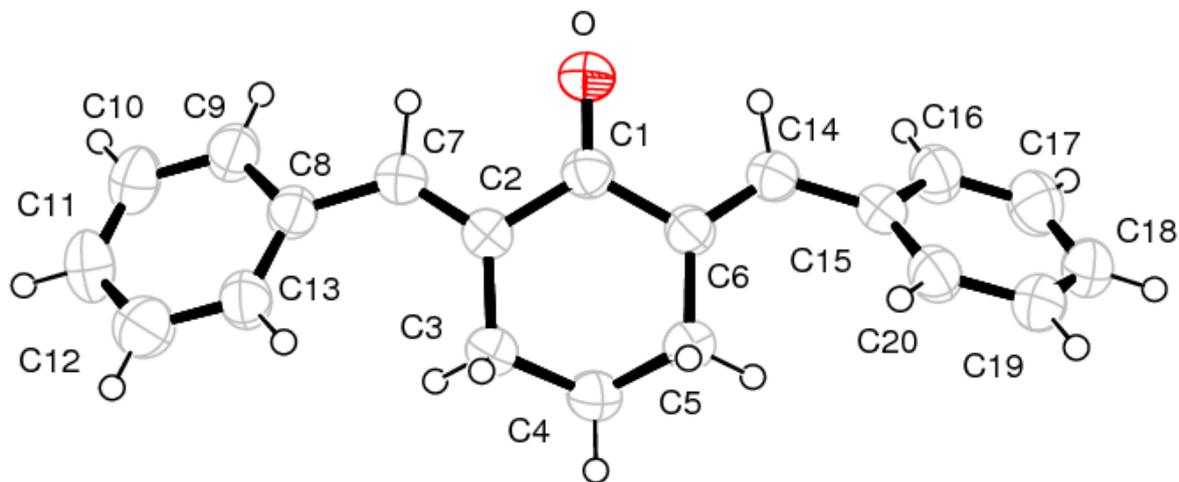


Figure III.15 : Représentation Ortep-3 de l'unité asymétrique du cristal (4).

Les tableaux 5, 6 et 7 montrent quelques longueurs de liaison, angles et angles de torsion choisis de la structure (4)

Tableau III. 5: Distances interatomiques (Å) dans le composé (4)

Atomes	Distance (Å)	Atomes	Distance (Å)
O-C1	1.231(2)	C9-C10	1.377(3)
C1-C2	1.497(2)	C10-C11	1.372(3)
C1-C6	1.493(2)	C11-C12	1.383(2)
C2-C3	1.506(2)	C12-C13	1.381(3)



C2-C7	1.339(2)	C14-C15	1.470(3)
C3-C4	1.518(3)	C15-C16	1.386(3)
C4-C5	1.520(2)	C15-C20	1.393(2)
C5-C6	1.500(2)	C16-C17	1.377(3)
C6-C14	1.336(2)	C17-C18	1.374(2)
C7-C8	1.471(2)	C18-C19	1.369(3)
C8-C9	1.393(2)	C19-C20	1.383(3)
C8-C13	1.389(2)		

Tableau III.6 : Angles de liaisons (en degrés) dans le composé (4)

Atomes	Angles (°)	Atomes	Angles (°)
O-C1-C2	120.70(15)	C9-C8-C13	118.22(16)
O-C1-C6	120.03(15)	C8-C9-C10	121.18(18)
C2-C1-C6	119.27(14)	C9-C10-C11	119.94(16)
C1-C2-C3	118.68(14)	C10-C11-C12	119.81(18)
C1-C2-C7	115.83(15)	C11-C12-C13	120.42(19)
C3-C2-C7	125.44(15)	C8-C13-C12	120.35(16)
C2-C3-C4	112.74(15)	C6-C14-C15	129.26(15)
C3-C4-C5	111.24(16)	C14-C15-C16	119.48(15)
C4-C5-C6	110.43(14)	C14-C15-C20	122.64(17)



C1-C6-C5	117.80(15)	C16-C15-C20	117.83(16)
C1-C6-C14	116.73(15)	C15-C16-C17	121.29(16)
C5-C6-C14	125.37(16)	C16-C17-C18	120.26(19)
C2-C7-C8	130.63(16)	C17-C18-C19	119.30(18)
C7-C8-C9	117.32(16)	C18-C19-C20	120.93(16)
C7-C8-C13	124.45(15)	C15-C20-C19	120.29(18)

Tableau III.7 : Les angles de Torsion du composé (4)

Atomes	Angle (°)	Atomes	Angle (°)
O-C1-C2-C3	-171.49(17)	C2-C7-C8-C13	29.0(3)
O-C1-C2-C7	10.9(3)	C7-C8-C9-C10	177.24(19)
C6-C1-C2-C3	9.4(2)	C13-C8-C9-C10	-3.3(3)
C6-C1-C2-C7	-168.22(17)	C7-C8-C13-C12	-177.81(19)
O-C1-C6-C5	165.04(17)	C9-C8-C13-C12	2.8(3)
O-C1-C6-C14	-18.5(3)	C8-C9-C10-C11	1.6(3)
C2-C1-C6-C5	-15.8(2)	C9-C10-C11-C12	0.7(3)
C2-C1-C6-C14	160.69(17)	C10-C11-C12-C13	-1.2(3)
C1-C2-C3-C4	-28.7(2)	C11-C12-C13-C8	-0.6(3)
C7-C2-C3-C4	148.62(19)	C6-C14-C15-C16	142.9(2)
C1-C2-C7-C8	177.57(19)	C6-C14-C15-C20	-39.8(3)
C3-C2-C7-C8	0.2(3)	C14-C15-C16-C17	-179.30(18)



C2-C3-C4-C5	54.6(2)	C20-C15-C16-C17	3.3(3)
C3-C4-C5-C6	-60.5(2)	C14-C15-C20-C19	-179.82(18)
C4-C5-C6-C1	40.8(2)	C16-C15-C20-C19	-2.5(3)
C4-C5-C6-C14	-135.37(19)	C15-C16-C17-C18	-1.3(3)
C1-C6-C14-C15	177.84(18)	C16-C17-C18-C19	-1.5(3)
C5-C6-C14-C15	-5.9(3)	C17-C18-C19-C20	2.3(3)
C2-C7-C8-C9	-151.6(2)	C18-C19-C20-C15	-0.3(3)

III.5.5 : Liaisons hydrogène :

La jonction entre les molécules de (**4**) est principalement assurée par des liaisons hydrogène de type C–H...O (Figure 16).

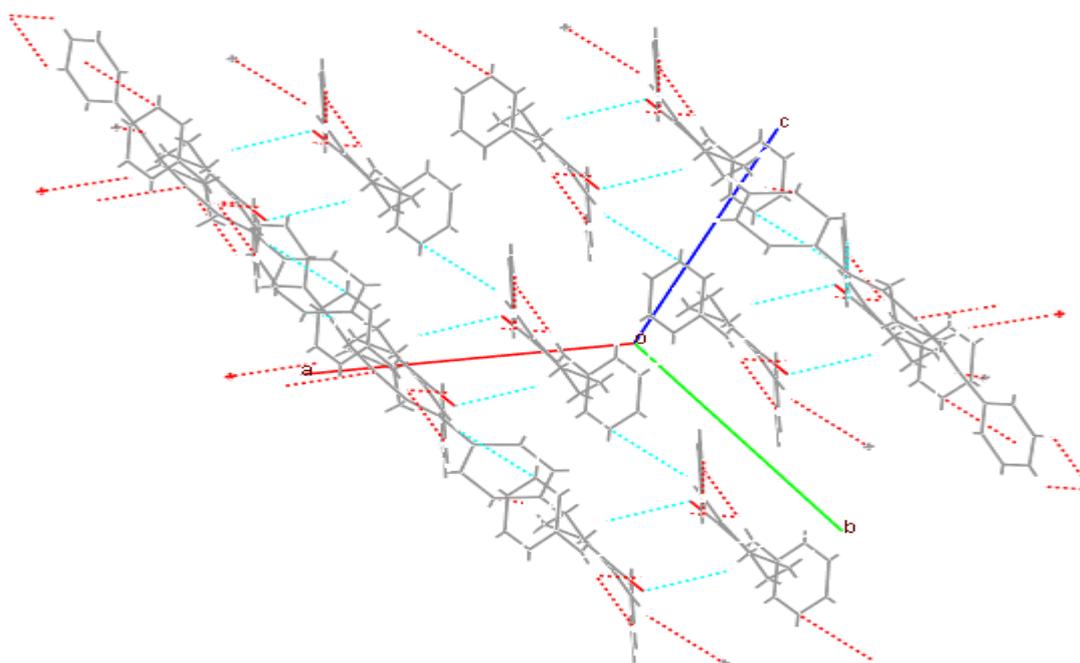


Figure III.16 : Projection des réseaux de liaisons hydrogène dans la structure de (**4**).

**Tableau II. 8** : Les liaisons hydrogène dans le composé (4).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C3 -- H00B .. O ¹	0.9700	2.5300	3.410(3)	151.00
C14 -- H11 .. O	1.0200	2.3600	2.737(2)	100.00
C7 -- H12. O	1.0100	2.3500	2.722(2)	100.00

(i):2-x,-y,-z



Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Conclusion :

Durant ce travail de mémoire de fin d'étude de Master en Chimie des matériaux, nous avons préparé, à l'aide de méthodes de synthèse simples et efficaces, quelques dérivés de chalcone, avec des bons rendements. Ces produits ont été synthétisés par les réactions de condensation, pour former des systèmes α ; β -insaturé.

Les structures de tous les composés préparés ont été identifiées par les méthodes spectroscopiques usuelles (IR, RMN ^1H), et la diffraction des Rayons X, quand celles-ci s'avèrent nécessaires pour la détermination de la structure moléculaire et intrinsèque des composés préparés.

Liste de Référence



Référence

1. J. Murray, D. Christophe, U.Jaques, **chimie organique**, les grands principes P.338.
2. (a) Laalaoui, K.; Bendjeddou, D.; Menasra, H.; Belfaitah, A.; Rhouati, S.; Satta, D. *J. Egypt. Ger. Soc. Zool.* **2003**, *41A*, 255. (b) Laalaoui, K. « *Thèse de doctorat d'état* », Université Mentouri-Constantine, **2003**.
3. Rezig, R.; Chebah, M.; Rhouati, S.; Ducki, S.; Lawrence, N.; *J. Soc. Alger. Chim.* **2000**, *10*, 111.
4. P. Bègue, J.Astre, 1998, Pathologie infectieuse de l'enfant. 1ère édition, Paris : Flammarion.
5. L.Prescott, J. Harley, D.Klein, 1995, Microbiologie, De Boeck ed, p1014.
- 6.D.Newman, G.Cragg, M.Snader, 2003, Natural products as sources of new drugs, over the period 1981-2002, *J.Nat, Prod*, 66: 1022-1037.
7. L. Duhamel, J. M. Poitier, N. Tedga; *J. Chem. Res.*, (**1983**).
8. L. Engman, M. P. Cava; *Tetrahedron Lett.*, (**1981**), *22*, 5251-5254.
9. W. S. Rapson, R. Robinson; *J. Am. Soc.*, (**1935**), *issue (0)*, 1285-1288.
- 10.J. A. Marshall, G. A. Flynn; *J. Org. Chem.*, (**1979**), *44*, 1391.
11. E. D. Bergmann, D. Ginsburg, R. Pappo; *Org. React.*, (**1977**), 519-534.
12. B. P. Mundy; *J. Chem. Ed.*, (**1973**), *50*, 110-117.
13. J. W. Lown, K. Matsumoto; *Can. J. Chem.*, (**1974**).
14. M. Xia, Z. C. Chen; *J. Chem. Res.*, (**1999**).
- 15.P. Arnaud, Cours de chimie organique, 15^{ème} Edition, Dunod, Paris, (**1990**).
- 16.E. Wenkert, S. K. Bhattacharya, E. M. Wilson; *J. Chem. Soc.*, (**1974**).
17. J. Mathieu, R. Panico ; *Mécanismes Réactionnels en Chimie Organique.*, 2^{ème} Edition, Hermann, Paris, (**1980**).

Référence

18. R. O. C. Norman, J. M. Coxon, *Principles of Organic Synthesis.*, Blackie Academic and Professional, UK, (1993).
19. C. Sundberg ; *Chimie Organique Avancée.*, structures moléculaires et mécanismes réactionnels. Tome1, 3^{ème} édition. De Boeck & Lancier s.a, Paris, (1996).
- 20.R. A. Cornier, W. L. Shreiber, W. C. Agosta; *J. Am. Chem. Soc.*, (1983).
- 21.R. A. Cornier, W. C. Agosta; *J. Am. Chem. Soc.*, (1984).
- 22.R. Richard, C. S. K.Wan, A. C. Weeden, D. F. Wong; *J. Org. Chem.*, (1986).
- 23.(A) O. Meth-Cohn, B. Narine, B.Tarnowsky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I.* **1981**, 1520.
(b) O. Meth-Cohn, D. N. Taylor, *Tetrahedron*, **1995**, 47, 12870. (c) O. Meth-Cohn, S. Rhouati, B. Tartnowsky, A. Robinson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1*, **1981**,1957. (d) O. Meth-Cohn, B. Narine, B. Tartnowsky, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 33, 3211.
- 24.(a) M. Yao, H. Shibuy, T. Kato, H. Inoue, N. Yoshioka, *Polyhedron*, **2005**, 24, 2828-2834.
(b) X. Chen, D. Qiu, L. Ma, Y. Cheng, Y. Geng, Z. Xie, L Wang, *Transition Met. Chem.* **2006**, 31, 639-644. (c) G. Wang, C. S. Jia, Y. W. Dong, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 1059-1063.
- (a) W. Solomon, «*The Chemistry Of Alkaloids*», Van Nostrand Renihold. Ed. S. W. Pelletie, New York, **1970**,
- 25.(b) A. Korolhovas, J. H. Burckhaltre, «*Essentials of Medicinal Chemistry* », Ed. Wiley Intescience Pub. New York, **1983**, 404. (c) H. Horolhovas, «*Seeds of Change*». Ed. Harper and Row, New York, **1985**.
- 26.M. Wall, M. Wani, C. Cook, K. Palmer, A. Phail, G. Sim, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3888.
27. O. Meth. Cohn, *Hetérocycles*, **1993**, 35, 539.
28. N. L. Allinger, M. P. Cava, Don C. De jong, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C. A. Stevens, «*Chimie Organique*», Edscience/ Mc Graw-Hill, **1975**, p. 774.

- 29.S. Matar, X. Frank. R, Hocquemiller, B. Figadere, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1881-1884.
30. K. Groche, H. Heitzer, S. Leibigs; *Ann. Chem*; **1987**, 29.
- 31.Burla, M. C.; Caliandro, R.; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; de Caro, L.; Giacovazzo, C.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *38*, 381-388.
- 32.Sheldick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-
- 33.Brandenbourg, K.; Berndt, M. “*Diamond, Crystal Impact*”, Bonn, Germany, **2001**.
- 34.G. Soddadié, N. Gehrold, J. Maignan, *Tetrahedron: Asymmetry*; **1999**, *10*, 2739-2747.
- 35.B. Delavaux-Nicot, J. Maynadie, D. Lavabre, S. Fery-Forgues, *J. Orgmet. Chem.* **2007**, *692*, 874-886.
36. (a) B. K. Sarojini, B. Narayana, B. V. Ashalatha, J. Indira, K. G. Lobo, *J. Cryst. Growth*, **2006**, *295*, 54-59. (b) S. Shettigar, G.Umesh, K. Chandrasekharan, B. K. Sarojini, B. Narayana, *Opt. Mater.* **2008**, *30*, 1297-1303.
37. (a) Z. A. Nowakowska, *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, *42*, 125-137. (b) Y. K. Rao, S. H. Fang, Y. M. Tzeng, *Bio. Med. Chem. Lett.* **2004**, *12*, 2679-2686. (c) B. A. Bhat, K. L. Dhar, S. C. Puri, A. K. Saxena, M. Shanmugavel, G. N. Qazi, *Bio. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 3177-3180. (d) N. J. Lawrence, D. Rennison, A. T. McGowan, S. Ducki, L. A. Gul, J. A. Hadfield, N. Khan, *J. Comb. Chem.* **2001**, *3*, 421.
- 38.(a) D. Kumar, N. M. Kumar, K. Akamatsu, E. Kusada, H. Harada, T. Ito, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 3916-3919. (b) M. T. Konieczny, W. Konieczny, M. Sabisz, A. Skladanowski, R. Wakiec, *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, *42*, 729-733. (c) H K. Hsieh, L T. Tsao, J. P. Wang, *J. Pharmacol.* **2000**, *52*, 163. (d) S. J. Won, C. T. Liu, L. T. Tsao, J. R. Weng, H. H. Ko, J. P. Wang, C. N. Lin, *Eur. J. Med. Chem.* **2005**, *40*, 103-112.
39. (A) M. Liu, P. Wilairat, L M. Go, *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 4443. (b) C. X. Xue, S. Y. Cui, M. C. L iu, Z. D. Hu, B. T. Fan, *Eur. J. Med. Chem.* **2004**, *39*, 745-753.
- 40.(a) C. L. Miranda, G. L. M. Aponso, J. F. Stevens, M. L. Deinzer, D. R. Buhler, *J Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 3876. (b) N. Yayli, O. Ucuncu, A. Yasar, M. Kucuk, N. Yayli, E.

Akyuz, S. Alpay-Karaoglu, *Turk. J. Chem.* **2006**, 30, 505-514. (c) Y. R. Prasad, A. L. Rao, R. Rambabu, *E-J. Chem.* **2008**, 5, 461-466. (e) Z. Ngaini, S. M. Haris-Fadzillah, H. Hussain, K. Kamaruddin, *World J. Chem.* **2009**, 4, 9-14,.

41.(a) Y. S. Lee, S. S. Lim, k. H. Shim, Y. S. Kim, K. Ohuchi, S. H. Jung, *Bio. Pharm. Bull.* **2006**, 29, 1028-1031.

(b) C.Echeverria, J. F. Santibañez, O. Donoso-Tauda, C. A. Escobar, R. Ramirez-Tagle, *Int. J. Mol. Sic*, **2009**, 10, 221-231.

42.N. J. Lawrence, A. T. McGowan, S. Ducki, J. A. Hadfield, *Anti-Cancer Drug Des.* **2000**, 15, 135.

43.J. N. Dominguez, J. E.Charris, G. Lobo, N. G. Dominguez, M. M. Moreno, F. Riggione, E. Sanchez, J. Olson, P. J. Rosenthal, *Eur. J. Med. Chem.* **2001**, 36, 555-560.

44.M. Azad, M. A. Munawar, H. L. Siddiqui, *J. Appl. Sci.* **2007**, 7, 2485-2489.

45.(a) F. Herenciaa, M. Ferrandiza, A. Ubedaa, I. Guillèna, J. N. Dominguezb, J. E. Charrisb, G. M. Lobob, M. J. Alcaraza, *FEBS Lett.* **1999**, 453, 129-134. (b) K. Yuen, Z. Cheng, C. C. Cheng, *Chem. Pharm. Bull.* **1973**, 86.

46. (a) M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* **1995**, 151, 60-66, (b) S. C. Hargrove-Leak, M. Amiridis, *Catal. Commun.* **2002**, 3, 557-563. (c) S. Saravanmurugan, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan, *Catal. Commun.* **2005**, 6, 399-403. (d) X. Wang, Y. H. Tseng, J. C. C. Chan, S. Cheng, *J. Catal.* **2005**, 233, 266-275.

47. (a) A. Kedjadja, F. Moussaoui, A. Debache, S. Rhouati, A. Belfaitah, *J. Soc. Alger. Chim.* **2004**, 14, 225-233.

(b) S. A. Al-Issa, N. Al Andis, *J. Saudi. Chem. Soc.* **2005**, 9, 687-692. (c) R. Kalirajan, S.U.Sivakumar, S. Jubie, B. Gowramma, B. Suresh, *Int. J. Chem.Tech. Res.* **2009**, 1, 27-34.

48. S. P. Hollinshead, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9157-9160.

49.(a) J. W. Lown, K. Matsumoto, *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 2215-2226. (b) J-T. Li, X.-F. Liu, Y. Yin, C. Du, *Org. Commun.* **2009**, 2, 1-6.

- 50.** (a) R. Milcent, “*Chimie Organique*”, Ed. EDP Sciences, **2007**, p. 573-575. (b) G. Jones, *Org. React.* **1967**, *15*, 204-299. (c) D. Shi, Y. Wang, Z. Lu, G. Dai, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 713-726.
- 51.**(a) J. P. Guthrie, J. Cossar, K. F. Taylor, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 1958.(b) A. Guida, M. H. Lhouty, D Tichit, F. Figueras, P. Geneste, *Appl. Cat.* **1997**, *65*, 1165-1171.
- 52.**(A) T. Graening, H. G. Schmalz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3230. (b) N. H. Ham, *Curr. Med. Chem.* **2003**, *10*, 1697.
- 53.**S. Tamostu, S. Shoji, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4461-4462.
- 54.**F. Dorvault, “*L’Officine*”, XXIe Edition, **1982**, p.965.
- 55.**J. Boik, “*Cancer and Natural Medicine: A Textbook of Basic Science and Clinical Research.*” Princeton, MIN: Oregon Medical Press, **1995**, p.155.
- 56.** Y. R. Prasad, A. L. Rao, R. Rambabu, *E-J. Chem.* **2008**, *5*, 461-466.
- 57.** F. Herenciaa, M. Ferrandiza, A. Ubedaa, M. J. Alcaraza, *FEBS Letters*, **1999**, *453*, 129-134.
- 58.** M. Azad, M. A. Munawar, H. L. Siddiqui, *J. Applied. Sci.* **2007**, *7*, 2485-2489.
- 59.** D. E. Levy, “ *The Chemistry of C-Glycoside*”, *Tetrahedron Organic Chemistry Serie*, Pergamon, **1995**, *13*, 8.
- 60.**F. A. Carey, R. J. Sundberg, « *Chimie Organique avancée* », 3^{ème} Ed. De Boeck université, Bruxelles, **1997**, Tome 2, p.5.
- 61.**(a) M. S. Cheng, R. S. Li, G. Kenyon, *Chinese Chem. Lett.* **2000**, *11*, 851-854, **2000**. (b) V. Calvino, M. Picallo, A.J. López-Peinado, R.M. Martín-Aranda, C.J. Durán-Valle, *Appl.Surf. Sci.* **2006**, *252*, 6071–6074. (c) Y. R. Prasad, A. L. Rao, R. Rambabu, *E-J. Chem.* **2008**, *5*. 461-466.
- 62.** G.M.Barrow, Introduction to molecular spectroscopy, McGraw-Hill International, Singapore, (1964).

- 63.** Jag Mohan, organiques spectroscopie Principes et applications, deuxième éd, Éditions Narosa House, New Delhi (2001).
- 64.** B. Schrader Infrared and Raman Spectroscopy. Method and Applications, (1995), VCH, Weinheim.
- 65.** J. M. Chalmers, N. J. Everal, *ANALYSIS*, 2000, 28, 1, 53.
- 66.** Mouas.T. N. Synthèse, caractérisation, structurale et propriétés catalytiques de nouveaux composés ferrocéniques.(2013).
- 67.** Formáček V., Kubeczka K.H., Essential oils analysis by capillary gas chromatography and carbon-13 NMR spectroscopy, Ed. John Wiley & Sons, Chichester, 1982.
- Kubeczka K.H., Schultze W., Formáček V., Herres W., New developments in essential oils analysis by Fourier-Transform spectroscopy, 10th International Congress of Essential Oils, Fragrances and Flavours, Washington, 16-20 Nov., 1986, Proceedings, Ed. Elsevier Science, 1988, 931-950.
- 68.** Tomi F., Bradesi P., Bighelli A., Casanova J., Computer-aided identification of individual components of essential oils using carbon-13 NMR spectroscopy, *J. Magn. Reson. Anal.*, 1995, 1, 25-34.
- Bradesi P., Bighelli A., Tomi F., Casanova J., L'analyse des mélanges complexes par RMN du carbone-13 – Partie 2., *Can. J. Appl. Spectrosc.*, 1996, 41(2), 41-50.
- 69.** Metinblaci " basic H¹ and C¹³- NMR spectroscopy" department of chemistry middle east technical UNIV Ankara, turkey 2005 P 4.
- 70.** Gaëlle Lefort, Laurence Liaubet, Cécile Canlet, Nathalie Vialaneix, Rémi Servien. ASICS : identifier et quantifier des métabolites à partir d'un spectre RMN 1H. 51. Journées de Statistique de la SFdS, Société Française de Statistique (SFdS). FRA., Jun 2019, Nancy, France. hal-02737497.
- 71.** "Dr. Chahar .bazizinassima "méthodes d'analyses spectroscopiques. master 1 biochimie appliquée, biochimie fondamentale et pharmacotoxicologie .université Abderrahmane mira de Bejaia 2018/2019.

72. Dr. CHAHER-BAZIZI Nassima. Méthodes d'analyses Spectroscopiques. Master 1 Biochimie Appliquée. Université Abderrahmane Mira de Bejaia. 2018/2019 .
73. Dr. CHAHER-BAZIZI Nassima Méthodes d'analyses Spectroscopiques Master 1 Biochimie Appliquée, Biochimie fondamentale et Pharmacotoxicologie Université Abderrahmane Mira de Bejaia 2018/2019 .
74. KHELIL AMIRA .Synthèse Par Réaction De Biginelli D'hybrides De Coumarines Et Du donepezil potentiellement actifs contre la maladie d'alzheimer mémoire de master..Université mouloud mammeri de tizi-ouzou.2017.
75. Formáček V., Kubeczka K.H., Essential oils analysis by capillary gas chromatography and carbon-13 NMR spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester, 1982.
- Formáček V., Kubeczka K.H., ¹³C NMR analysis of essential oils, in aromatic plants: Basic and applied aspects. Margaris N., Koedam A., Vokou D., Ed., MartinusNijhoff Publishers, La Haye, 1982, 177-181.
76. Chelouche. S, propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Université Ferhat Abbas–Setif –Ufas (Algerie), 2012.
77. Boubakeur. M. F; Préparation et étude structurale de nouveaux composés hybrides à base d'amine et d'indium; Université Mentouri de Constantine, 2012.
78. Christophe. A, Erwann. J, Catherine. S, diffraction des rayons X, techniques et études des structures cristallines, école normale supérieure de Lyon, 2009.
79. Serna.F, Lagneau. J, Carpentier. J. M, La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques, Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique, 2014.
80. Dourdain. S, caractérisation structurale, poreuse et mécanique de films minces de silice mesoporeuse. Influence de la fonctionnalisation, matière condensée, université du maine, 2006.
81. Boukerma.H, synthèse et caractérisation structurale de phosphates métalliques à charpente organique, université mentouri constantine, 2011.
82. Zenkh.L, synthèse et caractérisations physico-chimiques de nouveaux matériaux hybrides, université kasdimerbah-ouargla, 2010.

- 83.** (a) M. Balsubramanian, J. G. Keay, « Comprehensive Heterocyclic Chemistry II ». A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, Eds. Pergamon Press: Oxford, 1996, Vol. 5, p. 245. (b) V. V. Kournetsov, L. Y. V. Mendez, C. M. M. Gomez, *Curr. Org. Chem.* 2005, 9, 141. (c) J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.* 1997, 14, 605. (d) C. W. Wright, J. Addac-Kyereme, A. G. Breen, J. E. Brown, M. F. Cox, S. L. Croft, Y. Gokcek, H. Kendrick, R. M. Phillips, P. L. Pollet, *J. Med. Chem.* 2001, 44, 3187. (e) N. S. Sahu, C. Pal, N. B. Mandal, S. Banerjee, M. Raha, A. P. Kundu, A. Basu, M. Ghosh, K. Roy, S. Bandyopadhyay, *Bioorg. Med. Chem.* 2002, 10, 1687.
- 84.** (a) Laalaoui, K.; Bendjeddou, D.; Menasra, H.; Belfaitah, A.; Rhouati, S.; Satta, D. *J. Egypt. Ger. Soc. Zool.* **2003**, 41A, 255. (b) Laalaoui, K. « *Thèse de doctorat d'état* », Université Mentouri-Constantine, **2003**.
- 85.** Rezig, R.; Chebah, M.; Rhouati, S.; Ducki, S.; Lawrence, N.; *J. Soc. Alger. Chim.* **2000**, 10, 111.
- 86.** P. Bègue, J.Astre, 1998, *Pathologie infectieuse de l'enfant*. 1ère édition, Paris : Flammarion.
- 87.** L.Prescott, J. Harley, D.Klein, 1995, *Microbiologie*, De Boeck ed, p1014.
- 88.** D.Newman, G.Cragg, M.Snader, 2003, Natural products as sources of new drugs, over the period 1981-2002, *J.Nat, Prod*, 66: 1022-1037.
- 89.** B.Singh, J.Barrett, 2006, Empirical antibacterial drug discovery, foundation in natural products, *Biochem, Pharmacol*, 72: 1006-1015.
- 90.** G.Laub, 1986, Discovery of the sulfa drugs. *South Med. J*, 79: 782.
- 91.** Inserm, 1999, Les peptides antimicrobiens: les agents anti-infectieux du futur, atelier de formation n°110.
- 92.** D.Decre, P.Couvalin, 1997, De l'intérêt d'antibiotique nouveaux 160-164 Vol. 12, n°2.
- 93.** Chaslus, Danela & Martel, 1997, Resistance aux antibiotiques chez les animaux d'élevage, 152-159.

Référence

94. D.Yela, A.Merad, D.Mohamed, M.Korichi, 2001, Médecine du Maghreb, n°91 : p512.
95. X. H. Zhang, S. K. GAO, S.T. Lee; *Thin Solid Films*, (2000), 371, 40-46.
96. Ferhat Khadîdja et Zerouni Boutheina .Synthèse et caractérisation des molécules hétérocyclique Bioactives .Samedi 27 Sptembre : Mémoire de master Med Khider de Biskra, 2020,44-45p.
97. mémoire présenter par Mlle Fatiha KERMA année 11/2015 Synthèse de quelques bases de Schiff.
98. P. Arnaud, Cours de chimie organique, 15^{ème} Edition, Dunod, Paris, (1990).
99. Oxford Diffraction (2006) Xcalibur CCD system, CrysAlis Software system, Version 1.171. Oxford Diffraction Ltd., Abington.
100. Sheldrick GM (1997) SHELXL97. University of Go'ttingen, Germany
101. Grayer RJ, Harbone JB (1994) Photochemistry 73:19.
102. Irob ON, Moo-Young M, Anderson WA (1996) Int J Pharmacol 34:87.

Résumé :

Ce travail a été réalisé dans le cadre de la synthèse organique, particulièrement la synthèse des chalcones qui sont biologiquement actives et possèdent des intérêts pharmaceutiques. Les chalcones sont obtenues par une condensation aldolique des dérivés du benzaldéhyde avec des cétones énolisables en milieu basique.

L'identification des produits obtenus a été établie par les méthodes spectroscopiques usuelles telles que, l'infrarouge (IR), RMN H¹ et la diffraction de rayons x.

Mots clés:

Chalcones, condensation aldolique, infrarouge, RMN H¹, Diffraction de rayons x.

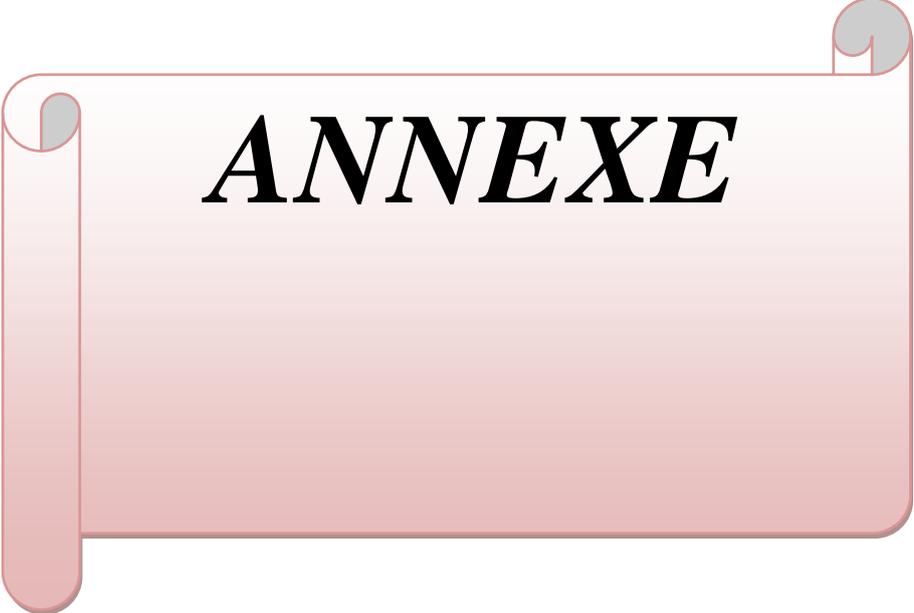
Abstract:

This work is completed in the frame work of the organic synthesis, particularly the synthesis of chalcones which are biologically active and have pharmaceutical interests. Chalcones are obtained by aldolic condensation of benzaldehyd derivatives with ketones énolisables in basic medium.

The identification of the products obtained was established by the usual methods such as, the infrared (IR) and H¹ NMR and x-ray diffraction.

Key words:

Chalcones, aldolic condensation, infrared, H1 NMR, x-ray diffraction.



ANNEXE

ANNEXE 1

✚ Matériel et produits utilisés

Réipients et verreries	Accessoires	Produits	Appareillage
<ul style="list-style-type: none"> • Ballon tricol (250ml) • Ballon (1000 ml) • Ballon (500ml) • Eprouvettes • Cristalliseur • Ampoules à décanter • Verre de montre • Buchner • Entennoir Büchner • Fioles Erlenmeyer • Béchiers gradués • Réfrigérant serpentin 	<ul style="list-style-type: none"> • Support éleveur • Spatule en acier • Pipette • Bouchons en plastiques • Papier tournesol • Papier filter • Papier parafilm • Papier PH • Tuyaux • Pince • Thermomètre • Chronomètre • Barro magnétique • Balance • baguette magnétique 	<ul style="list-style-type: none"> • Eau distillée • Benzaldéhyde • Acetone • Hydroxide sodium • Acide chlorhydrique • Toluéne • Sulfate de sodium anhydre • Ether de pétrole • Ethanol • Acétophénone • Cyclohexanone 	<ul style="list-style-type: none"> • Agitateur magnétique • Etuve • Spectrometer IRTF • Appareil de spectroscopie de RMN

ANNEXE_02

✚ Généralité sur certains solvants et produits chimiques utilisés

➤ Solvants:

Désignation	Formule	Point d'ébullition°C	Densité	Risque
Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	179	1.046	Inflammable, toxique, nocif
Acétone	C ₃ H ₆ O	56.05	0.784	Inflammable, Irritant
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	78.4	0.789	Facilement inflammable
Toluène	C ₇ H ₈	110,58	0,87	Faible toxicité
Acide Chlorhydrique	HCl	110	1,19	Inflammable, toxique parfois mortelles
Acétophénone	C ₈ H ₈ O	202	1,03	Inflammable, toxique, nocif

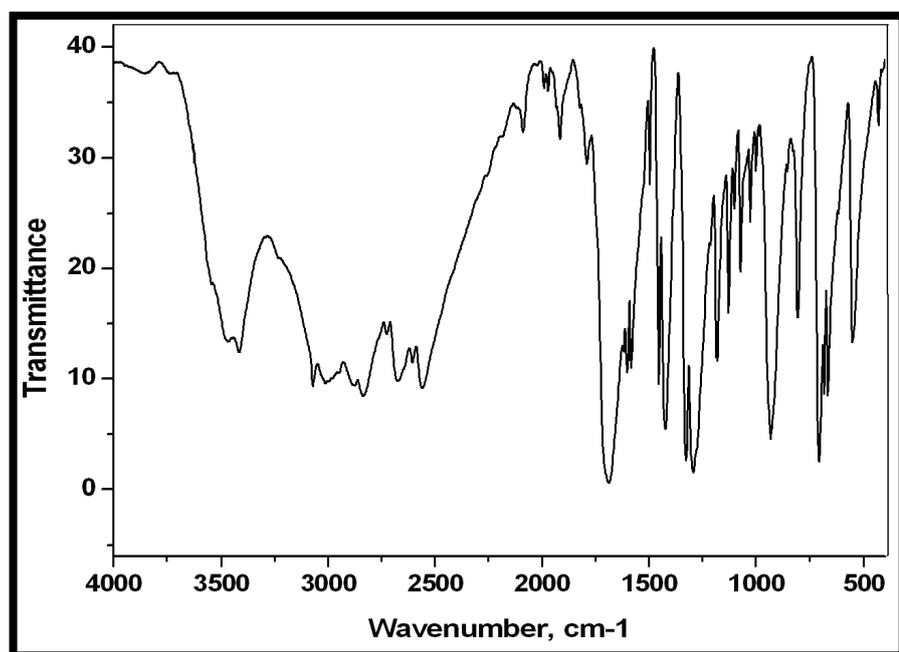
Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O	155,6	0,946	Inflammable, nocif
---------------	----------------------------------	-------	-------	--------------------

➤ **Produits chimiques :**

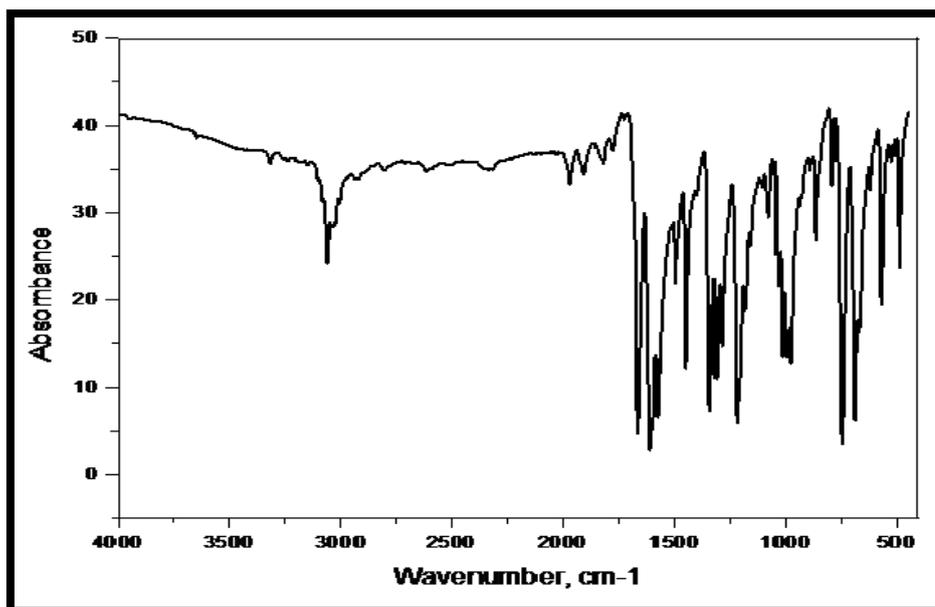
Désignation	Formule	Point d'ébullition°C	Densité	Risque
Sulfate de sodium anhydre	Na ₂ SO ₄	1429	2,66	nocif, toxique, Irritant
Hydroxide soduim	NaOH	1388	2,13	nocif

ANNEXE 3

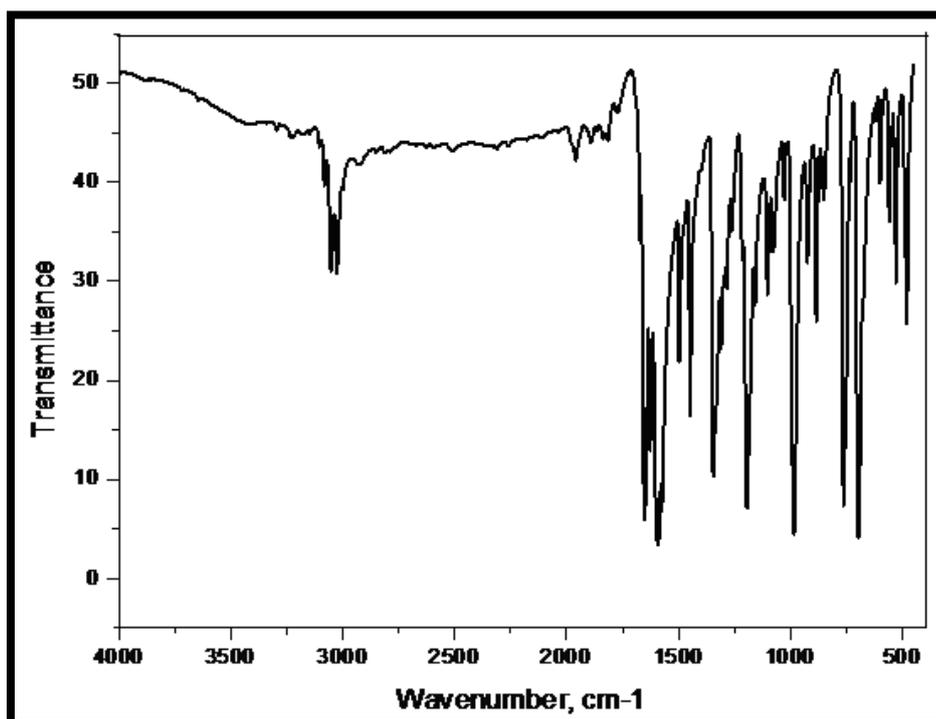
✚ Les spectres infrarouges de produit synthétisés :



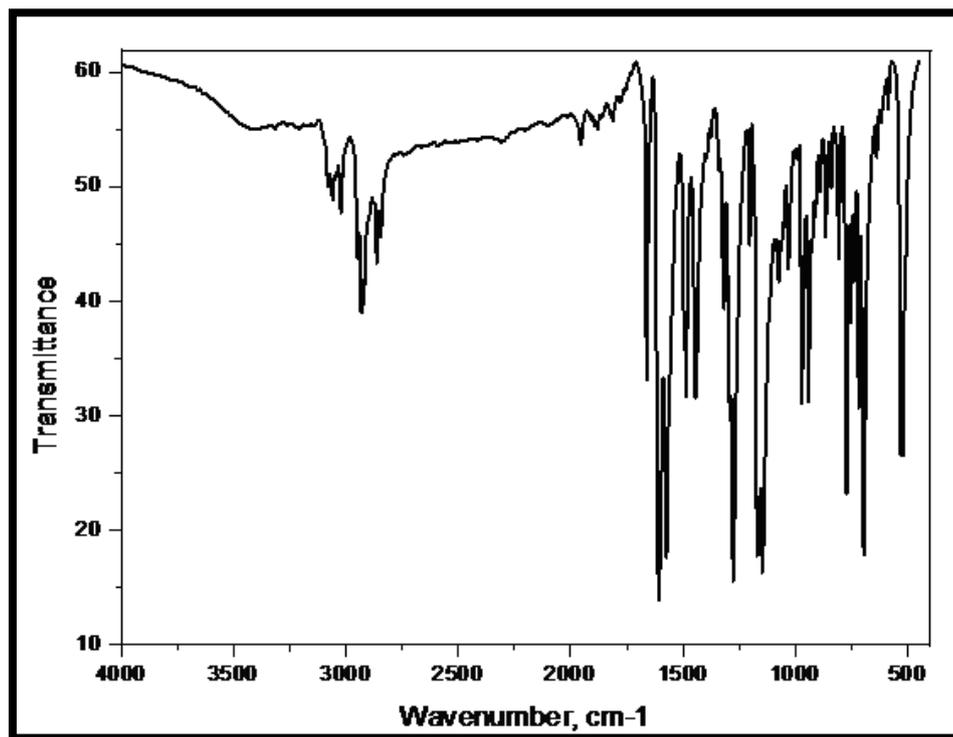
Spectre IR de composé benzylidèneacétone



Spectre IR de composé benzylidèneacétophénone

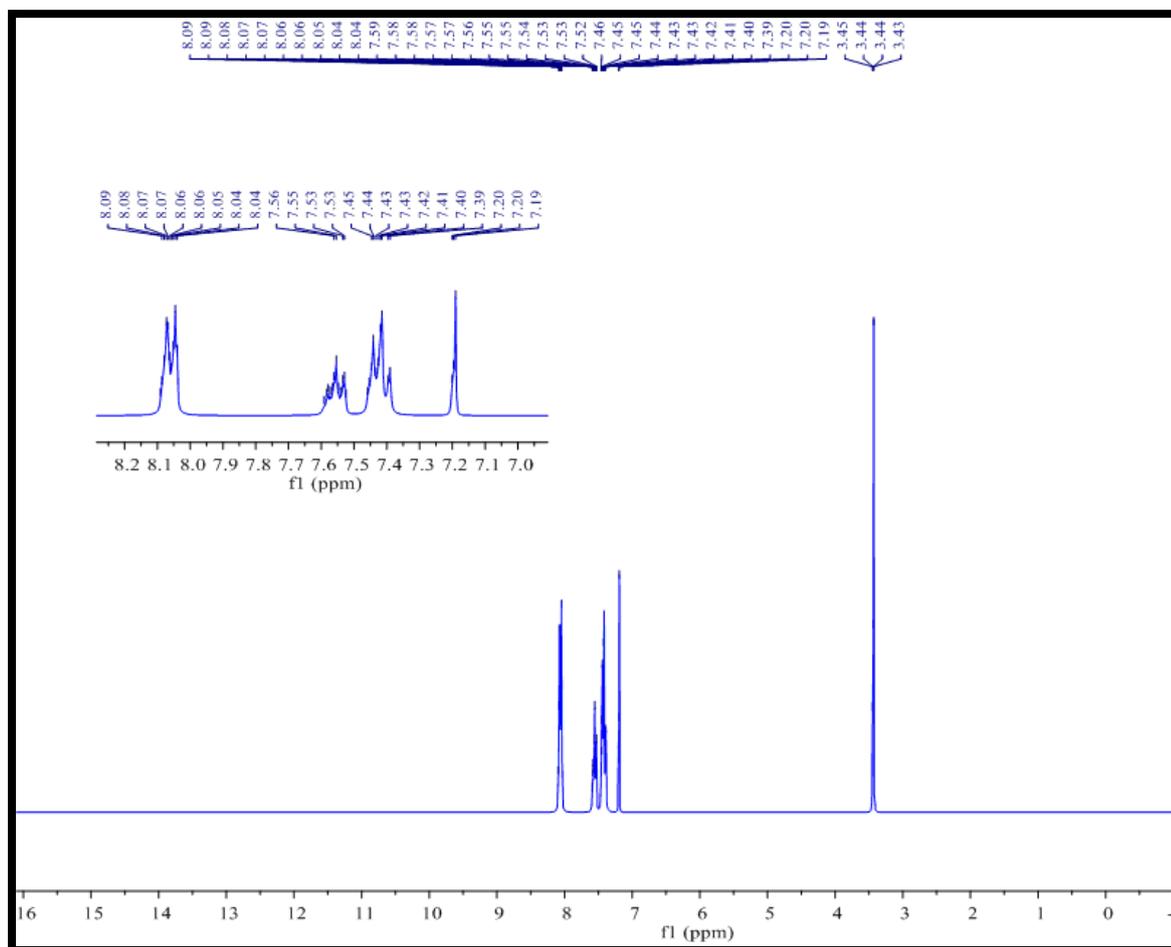


Spectre IR de composé dibenzylidène acétone

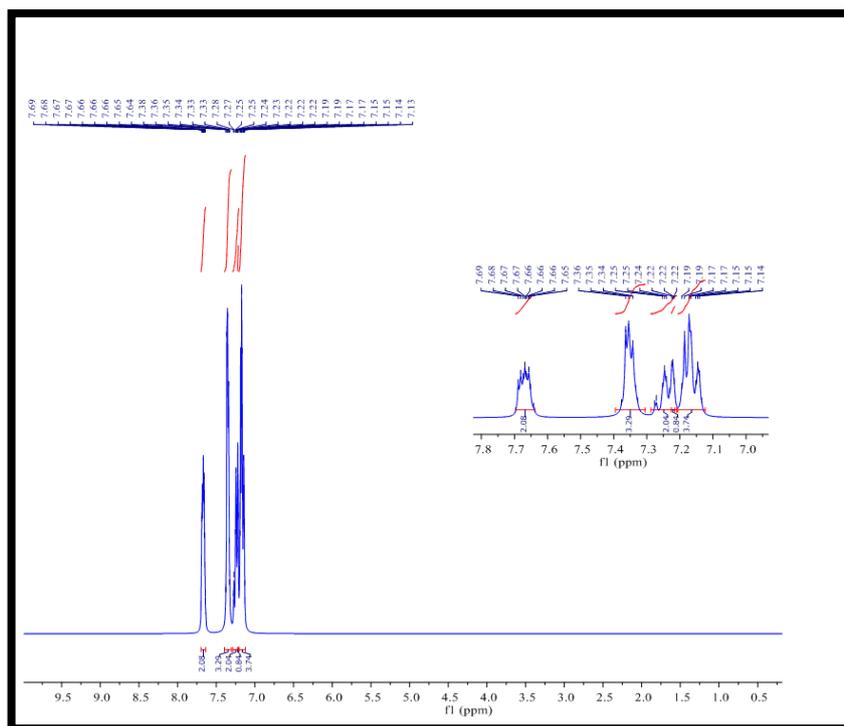


Spectre IR de composé dibenzylidénecyclohexanone

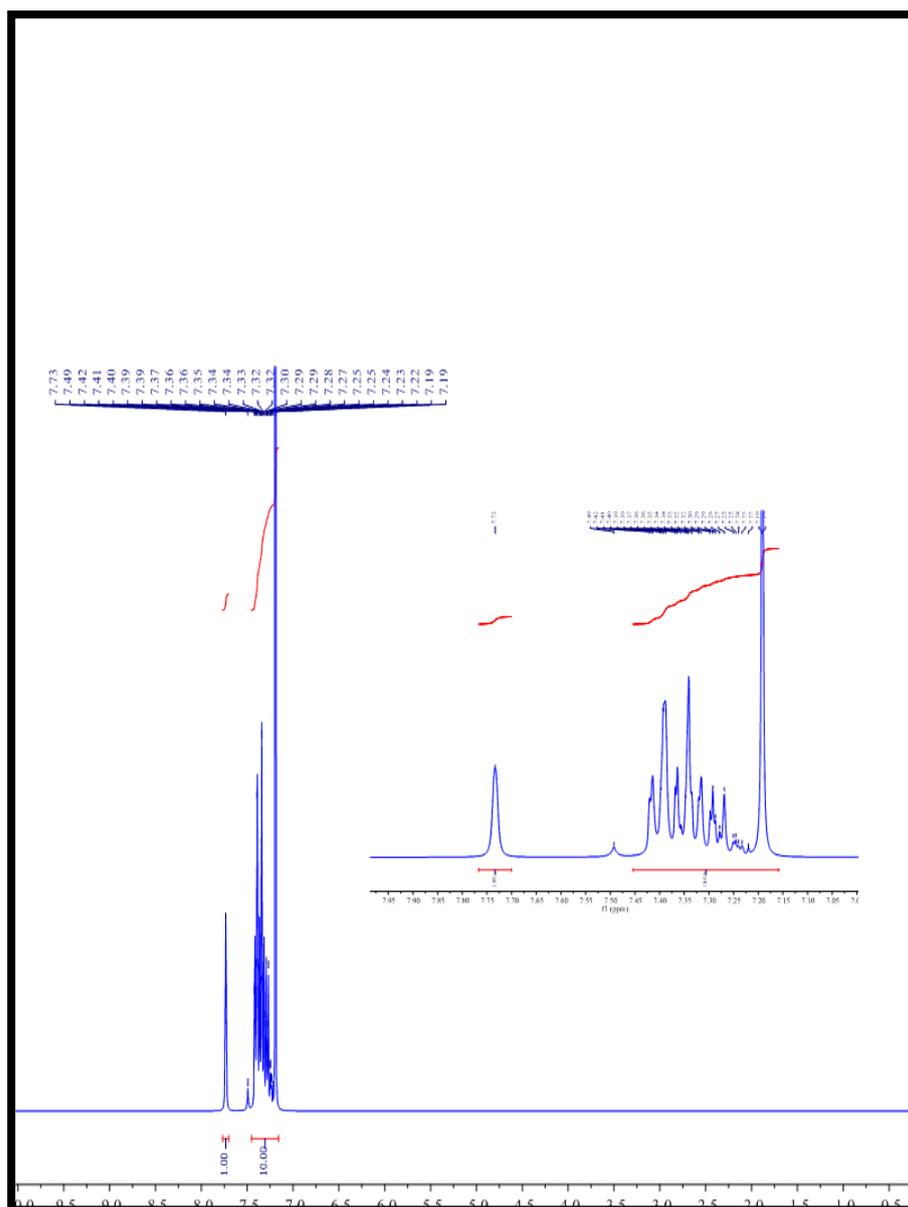
Le spectre RMN H^1 de produits synthétisés



Spectre RMN H^1 de la benzylidèneacétone



Spectre RMN¹H de la benzylidèneacétophénone



Speetre RMN¹H la dibenzylidène acétone

