

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTER DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

N° d'ordre :

Série :

THESE

Présenté devant

L'UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE

Pour obtenir

Le titre de Docteur en Sciences

Mention : **CHIMIE STRUCTURALE**

(Electrochimie-Organique)

Par

MERZOUKI SORAYA

Epouse KHERBACHE

ELECTROSYNTHESE DES QUINOLEINES ET
INDOLINES PAR L'ELECTROREDUCTION DE
NITROBENZENES SUBSTITUES

Soutenu le : 13 / 12 / 2012 devant le jury constitué de :

Président	Prof. A. CHIBANI	Univ. Mentouri de Constantine.
Rapporteur	Prof. C. MOUATS	Univ. Mentouri de Constantine.
Examineur	Prof. K. BELMOKRE	Univ. 20 Aout de Skikda.
Examineur	Prof. F. DJAZY	Univ. 20 Aout de Skikda.
Examineur	Prof. A. DJIROUROU	Univ. Badji Mokhtar d'Annaba.
Examineur	Prof. A. HAOUAM	Univ. Mentouri de Constantine.

Je dédie ce travail

A mon mari

A mes parents et à toute ma famille

A mes collègues

Et a mes amies

AVANT PROPOS

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de l'unité de recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale CHEMS, sous la direction de Monsieur C. MOUATS, professeur à l'université Mentouri de Constantine. Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon maître le témoignage de ma profonde reconnaissance pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mes recherches et pour la bienveillance dont il a constamment fait preuve à mon égard.

Je remercie très vivement Monsieur A. CHIBANI, professeur à l'université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté la présidence du jury et de s'intéresser à nos recherches. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes remerciements et ma respectueuse reconnaissance pour les conseils qu'il m'a prodigués profonde mes travaux de recherche.

Je remercie très vivement Monsieur K. BELMOKRE, professeur à l'université 20 Août 55 Skikda, pour l'honneur qu'il nous fait de juger notre travail.

Je remercie également Monsieur F. DJAZY, professeur à l'université 20Aout 55 de Skikda, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur A. DJIROUROU, Professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba. Qu'il trouve ici l'expression de mes très vifs remerciements pour avoir accepté de participer à ce jury.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur A. HAOUAM, professeur à l'université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté de juger ce travail .et le prie de croire en ma sincère gratitude.

Je tiens à adresser mes remerciements à Isaad Fatima Zohra, Sellami Seifeddine, Louafi Fadila, Latrache Souad, Bouhroume Sofiane et Bouchouit Karim pour l'aide et les conseils précieux qu'ils m'ont apportés dans la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRIDUCTION GENERALE</u>	10
<u>CHAPITRE I : LES TECHNIQUE INSTRUMENTALES.</u>	
I.1-Polarographie	13
I.1.1-Présentation.....	13
I.1.2- Appareillage de mesure.....	17
I.1.2.1- Introduction.....	17
I.1.2.2-Polarographie à trois électrodes.....	18
1°/Les électrodes.....	18
2°/La cellule de polarographie.....	19
I.1.3 - Les facteurs influençant le potentiel de demi-vague.....	21
I.1.3.1- Le pH.....	21
I.1.3.2- La vague cinétique.....	21
I.1.3.3 - Phénomène d'adsorption.....	22
I.1.4- Les conditions expérimentales utilisées.....	23
I.2- La Voltampèrometrie cyclique.	
I.2.1- Présentation.....	24
I.2.2- Principe de la méthode.....	24
I.2.3- Appareillage.....	29
I.3- L'électrolyse ou coulométrie.	
I.3.1 – Introduction.....	30
I.3.2- Principe de la méthode.....	31

I.3.3-La cellule d'électrolyse.....	31
I.4- Les techniques d'identification.....	34
<u>CHAPITRE II : APPLICATIONS DE L'ELECTROCHIMIE</u>	
II.1- Introduction.....	37
II.2- Quelques exemples de l'électrochimie analytique et physique	38
II.2.1- Interaction entre protéines hydrosolubles et monocouches condensées de lipides: distinction entre adsorption et insertion par polarographie.....	38
II.2.2-Propriétés électrochimiques de microélectrodes intégrées sur substrat silicium.....	39
II.3- Exemple de l'électrocatalyse : L'analyse cinétique et mécanistique d'enzymes redox en utilisant la voltammétrie cyclique.....	40
II.4- Exemple de l'électrodéposition de métaux: Formation de biofilms électroactifs sur des mini-électrodes à partir de terreau de jardin.....	41
II.5- Domaine de production et stockage d'énergie : Production de bio-hydrogène par électrolyse microbienne.....	42
II.6- L'électrochimie organique.	
II.6.1- Introduction.....	43
II.6.2- L'électrosynthèse.....	44
II.6.3- L'électroréduction des dérivés nitrés.....	45
II.6.3.1- Synthèse des dérivés d'indoles et anthraniles.....	45
II.6.3.1- Synthèse des dérivés de quinoléine.....	51
1°/Condensation intramoléculaire.....	51
2°/ Autre type de cyclisation.....	54
<u>CHAPITRE III : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES FAMILLES DES COMPOSES OBTENUS :</u>	
III.1- Les dérivés de la quinoléine.....	56

TABLE DES MATIERES

III.1.1- Introduction.....	56
III.1.2- Synthèse à partir des dérivés de l'aniline.....	57
III.1.2.1- Réaction de Skraup, Miller et Combs.....	57
III.1.2.2- Réaction de Fukuyama.....	58
III.1.3- Synthèse à partir des dérivés de nitré.....	58
III.1.3.1- Synthèse du 3.4-dihydro-1-hydroxy-2-oxoquinoléine.....	58
III.1.3.2- Synthèse du 1.2.3.4-tetrahydro-2-oxoquinoléine.....	59
III.2- Les dérivés d'indoline.....	60
III.2.1- Introduction.....	60
III.2.2- Synthèse du l'indoline substitué.....	61
III.2.3- Synthèse du l'acide indolinecarboxylique-2	62
III.2.4- Synthèse de l'indolinecarboxylate d'éthyle.....	63
III.2.5- Synthèse de l'indoline carboxamide-2.....	64
III.2.6- Synthèse de 2-alkyl indole.....	64
III.3- Les dérivés azoxy.....	64
III.3.1- A partir des dérivés aminés.....	65
III.3.2- A partir des dérivés nitrés.....	66
III.4- Les dérivés amines.....	66
III.4.3.1- Synthèse du 4-aminohydrocinnamate d'éthyle.....	66
III.4.3.2-- Synthèse de 4-aminohydrocinnamide.....	67

CHAPITRE IV : REDUCTION DES DERIVES DE L'ACIDE

***P*-NITROHYDROCINNAMIQUES :**

IV.1-Synthèse des produits de départ.....	69
--	-----------

TABLE DES MATIERES

IV.1.1- La synthèse de l'acide 4-nitrohydrocinnamique.....	69
IV.1.2- Préparation de l'ester 4-nitro-hydrocinnamate d'éthyle.....	70
IV.1.3- La synthèse du 4-nitrohydrocinnamide.....	70
IV.1.4- La synthèse du 4-nitrohydrocinnamonitrile.....	71
IV.2- Réduction dans le milieu acide sulfurique (pH=0).....	71
IV.2.1- Etude polarographique.....	71
IV.2.2- Réductions préparatives.....	72
IV.2.3- Caractéristiques des produits obtenus.....	76
IV.3- Réduction dans le milieu tempon acétique (pH=4.75).....	80
IV.3.1- Etude polarographique.....	80
IV.3.2- Réductions préparatives.....	83
IV.3.3- Caractéristiques des produits obtenus.....	84
IV.4- Réduction dans le milieu tempon ammoniacale (pH=9.25).....	87
IV.4.1- Etude polarographique.....	87
IV.4.2- Etude voltammétrique.....	91
IV.4.3- Réductions préparatives.....	91
IV.4.4- Caractéristiques des produits obtenus.....	93
IV.5- Conclusion.....	97

CHAPITRE V : REDUCTION DES DERIVES DE L'ACIDE

O-NITROHYDROCINNAMIQUES :

V.1-Synthèse des produits de départ.....	99
---	-----------

TABLE DES MATIERES

V.1.1- La synthèse de l'acide 2-nitrohydrocinnamique.....	100
V.1.2- Préparation de l'ester 2-nitro-hydrocinnamate d'éthyle.....	100
V.1.3- La synthèse du 2-nitrohydrocinnamide.....	100
V.2- Réduction dans le milieu acide sulfurique (pH=0).....	101
V.2.1- Etude polarographique.....	101
V.2.2- Réduction préparative.....	103
V.2.3- Caractéristiques des produits obtenus.....	105
V.3- Réduction dans le milieu tampon acétique (pH=4.75).....	108
V.3.1- Etude polarographique.....	108
V.3.2- Etude voltammétrique.....	110
V.3.2- Réduction préparative.....	112
V.3.3- Caractéristiques des produits obtenus.....	114
V.4- Réduction dans le milieu tampon ammoniacale (pH=9.25).....	117
V.4.1- Etude polarographique.....	117
V.4.2- Etude voltammétrique.....	119
V.4.3- Réduction préparative.....	120
V.4.4- Caractéristiques des produits obtenus.....	124
V.5- Conclusion.....	126

CHAPITRE VI : ELECTROREDUCTION DES DERIVES DE L'ACIDE 2-3BIS(2-NITROPHENYL) ACRYLIQUE

VI.1- Synthèse des produits de départ.....	128
---	------------

TABLE DES MATIERES

VI.1.1- La synthèse de l'acide 2,3-bis(2-nitrophenyl)acrylique.....	128
VI.1.2- La synthèse de 2,3-bis(2-nitrophenyl)acrylonitrile.....	128
VI.2- Réduction de l'acide 2,3-bis(2-nitrophenyl)acrylique.....	129
VI.2.1- Etude polarographique.....	129
VI.2.2- Etude voltammétrique.....	134
VI.2.3- Réduction préparative.....	134
VI.2.4- Caractéristiques de produit obtenu.....	136
VI.3-Réduction de 2,3-bis(2-nitrophenyl)acrylonitrile.....	137
VI.4.1- Etude polarographique.....	137
VI.4.2- Etude voltammétrique.....	141
VI.4.3- Réduction préparative	142
VI.4.4- Caractéristiques de produit obtenu.....	142
<u>CONCLUSION GENERALE</u>.....	144
<u>ANNEXE</u>.....	147

INTRODUCTION GENERALE

Les hétérocycles ont une grande importance dans la chimie organique vu leurs propriétés spécifiques; plusieurs de ces hétérocycles existent dans les produits naturels et pharmaceutiques. Traditionnellement la création de la structure moléculaire de base que l'on trouve dans des nombreux de ces produits, par exemple, les médicaments contre le cholestérol nécessite des opérations de synthèse fastidieuses et coûteuses, et entraîne parallèlement la production de sous-produits toxiques, il est souvent nécessaire d'utiliser une quantité importante de solvants et des procédés de purification compliqués.

L'électrochimie organique apparaît comme une méthode de choix pour préparer des hétérocycles, car l'oxydation anodique et la réduction cathodique sont basées sur la préparation sélective d'intermédiaires très actifs (radicaux, cations, anions, les groupes électrophiles et nucléophiles)¹. Cette technique réduit considérablement le nombre d'opérations chimiques à fournir, accélérant ainsi le processus de fabrication, elle est également plus écologique et générant moins de sous-produits toxiques.

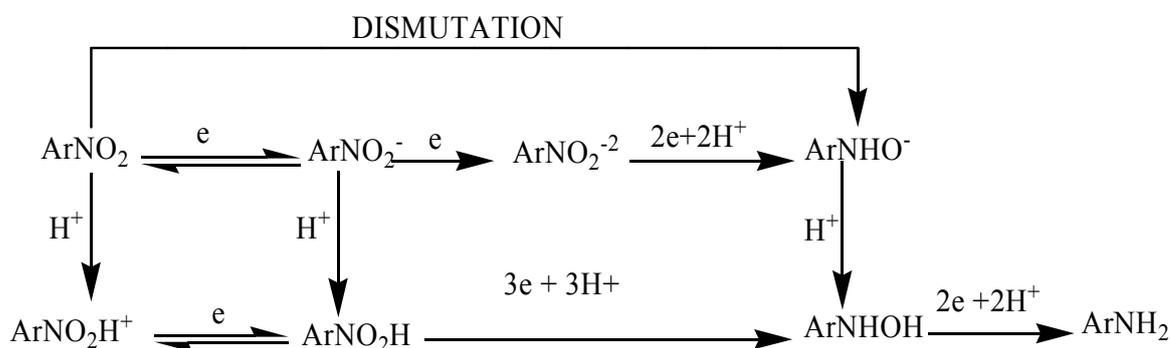
Cette méthode a dès sa découverte, suscité de nombreux travaux sur les composés organiques. En 1925 *Shikata*² publiait le premier travail relatif à la réduction du nitro benzène. Peu après, *Shikata* et *Tachi*³ énonçaient la règle d'électronégativité selon laquelle un corps organique se réduit d'autant plus facilement qu'il comporte davantage de groupements électronégatifs. Le groupement nitré (**NO₂**) est un bon ectrophore, il est facilement réductible et sa réduction peut conduire à des dérivés variés⁴ :

¹ C.Moinet, J.B. Allen et M.Staratmann, *Organic Electrochemistry* 8,12, **2004**.

² J. Heyrovský and M. Shikata, *Rec. Trav. Chem.*, 44, 496, **1925**.

³ M. Shikata et I. Tachi, *J. Chem. Soc. Japan*, 53, 834, **1932**.

⁴ H.Lund, « *Organique Electrochemistry* », édité par M.M.Marcel Dekker, New York, 3^{ème} édition, 92, **1983**.



La préparation d'hétérocycles azotés par réduction chimique de nitrobenzènes ortho-substitués a fait l'objet de nombreux travaux⁵. Cependant, si l'obtention du produit de cyclisation de l'aniline est généralement aisée, les réductions chimiques ne sont pas toujours sélectives⁶ et conduisent souvent à des mélanges.

La réduction à potentiel contrôlé de nitrobenzènes ortho substitués conduit à un nombre intéressant d'hétérocycles azotés, par le fait de la cyclisation du groupement hydroxylamine suite à l'attaque susceptible sur un substituant ortho convenablement polarisé (de type carboxyle, carbonyle, nitrile...)^{7,8}.

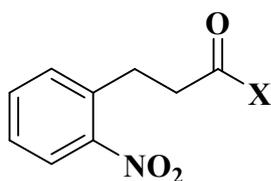
C'est dans ce cadre que s'inscrit ce présent travail. Nous avons envisagé l'électroréduction des composés p-nitro hydrocinnamiques (**chapitre IV**) et o-nitro hydrocinnamiques (**chapitre V**).

⁵ P.N. Preston et G. Tennant, chem. Rev.72 (6), 627, 1972.

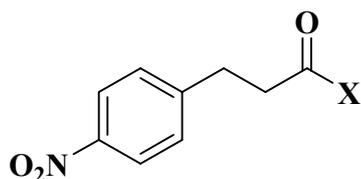
⁶ A.R. Katritzky et J.M. Lagowski, "Chemistry of the Heterocyclic N-oxides", Academic Press, 81, 1971.

⁷ H.Lund dans "Organique Electrochemistry", édité par M.Baizer, M.Dekker, New York, 3^{ème} édition, 107, 1991.

⁸ A. Tallec, L'actualité Chimique, 7, 1977.

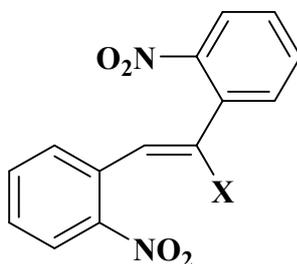


- I: X= OH.
 II: X= OC₂H₅.
 III: X=NH₂.



- I: X= OH.
 II: X= OC₂H₅.
 III: X=NH₂.
 IV: X=CN.

Dans le sixième chapitre (VI), nous avons entamé une autre série des produits doublement nitrés :



- I: X= COOH
 II: X= CN

Nous avons étudié le comportement électrochimique des différents produits (polarographie, voltampérométrie cyclique et électrolyses) dans trois types d'électrolytes : H₂SO₄ (0,5 mol.L⁻¹), tampon acétique (0,5 mol.L⁻¹) et tampon ammoniacal (0,5mol.L⁻¹). L'effet du solvant est également étudié en utilisant les solvants usuels (EtOH, MeOH et CH₃CN) pour chaque composé.

Avant de présenter l'ensemble de nos résultats, nous donnerons dans le **(chapitre I)** une présentation des méthodes électrochimiques et d'identifications utilisées, et quelques exemples d'application de l'électrochimie en chimie organique **(chapitre II)**. Une étude bibliographique des familles des composés obtenus a été présentée dans le **chapitre III**, nous terminerons cette thèse par une conclusion générale.

CHAPITRE I

LES TECHNIQUES INSTRUMENTALES

I-LES TECHNIQUES INSTRUMENTALES

I.1-POLAROGRAPHIE :

I.1.1-Présentation:

La méthode électrochimique connue sous le nom de polarographie a son origine dans un travail publié en 1922 par *JAROSLAV HYROVSKY*⁹ sous le titre « *Electrolyse avec une cathode de mercure* ». La polarographie est avant tout utilisée en tant que méthode d'analyse. Son succès dans ce domaine se justifie par la grande étendue des applications, une assez grande simplicité d'emploi, une excellente rentabilité d'exploitation dans le cas où les mesures portent sur une série d'échantillons qualitativement identiques et une sensibilité élevée¹⁰.

La solution d'électrolyse doit contenir :

- Un ou plusieurs composés électroréductibles ou électro-oxydables dont la concentration est comprise entre 10^{-2} et 10^{-6} mol.L⁻¹. Ces composés peuvent être ioniques ou moléculaires.
- Un électrolyte indifférent, c'est -à- dire non électro-réactif à la micro électrode, et dont la concentration est environ 100 fois plus grande que la solution à polarographier.

On détermine la courbe ($I = f(E)$), en portant en abscisses la tension appliquée entre les électrodes, le domaine des différences de potentiel exploré varie entre +1.5 et - Volts ; l'intensité du courant est portée en ordonnées, cette intensité varie selon la concentration¹¹.

⁹ H. Lund ``Organique Electrochemistry '', édité par M.M.Baizer, M.Dekker, New-York, 4^{ème} édition, 95. 2001.

¹⁰ A. J. Bard and L. R. Faulkner, « Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications » édité par J.Wiley, 2nd édition, New York, 2001.

¹¹ M. LE Guyader, Bull .Soc. Chim. Fr, 1848, 1966.

Partant de la Loi de *Fick* relative à la diffusion plane et de la variation de la surface de la goutte en fonction du temps, *Ilkovic* a établi l'expression mathématique du courant de diffusion ¹²:

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C = K C$$

i_d = intensité du courant de diffusion (mA)

n = nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction

D = coefficient de diffusion de l'espèce (cm².s⁻¹)

m = débit du capillaire (mg.s⁻¹)

t = durée de vie de la goutte de mercure (s)

C = concentration de l'espèce (mmole.L⁻¹)

La courbe $I=f(E)$ est appelée polarogramme, elle permet de déterminer les grandeurs caractéristiques de la méthode :

- -Le potentiel de demi-vague.
- -L'intensité limitée (courant de diffusion) I_d .

Les courbes obtenues se présentent sous forme de " vagues " dont la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration de l'espèce tandis que le potentiel de demi-vague est caractéristique de cette espèce. C'est donc une méthode d'analyse quantitative et qualitative.

Lorsque le potentiel devient très négatif, on observe finalement la réduction du solvant. Pour que deux vagues polarographiques soient dissociables, il faut que la différence entre les potentiels de demi-vague soit supérieure à 200 mV.

¹² H.Lund, "Organique Electrochemistry", édité par M.M.Baizer, M.Dekker, New-York, 3^{ème} édition, 298. 1991.

Le schéma général d'un polarogramme est présenté dans la figure 1.

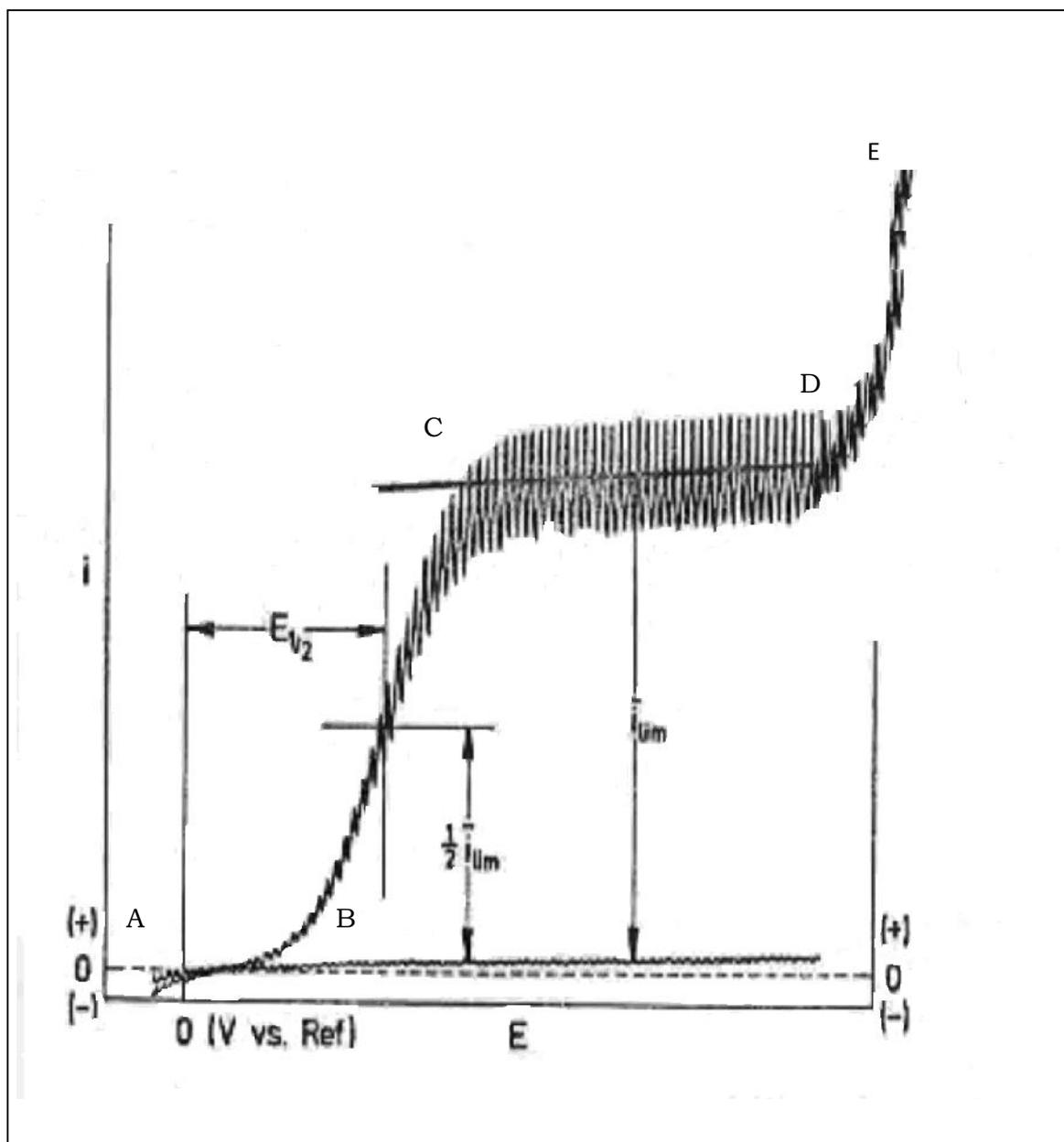


Figure 1 : Schéma général d'un polarogramme¹³.

¹³ G. Cauquis, A. Deronzer, J. L. Lepage et D. Serve, Bull. Soc. Chim. Fr, 295, 303, 1977.

A partir de l'origine on distingue sur cette courbe :

- *-Une partie légèrement ascendante (A-B) dans laquelle l'intensité du courant reste très faible.
- *- Une partie à pente élevée dont la hauteur représente une variation d'intensité égale à quelques dizaines de μA (B-C). Elle est prolongée par un palier de diffusion de hauteur légèrement croissante (C-D).
- *-Une partie où l'intensité du courant croît très fortement sans atteindre de limite (D-E), c'est la décharge.

Les oscillations du courant qu'on remarque sur l'étendue du polarogramme sont dues à la variation périodique de la surface des gouttes de mercure.

I.1.2- Appareillage de mesure :

I.1.2.1- Introduction :

Le premier polarographe a été construit par *HYROVSKY* en 1925 ; depuis, de nombreux appareils ont été mis à la disposition des utilisateurs de la méthode, si l'on considère la technique instrumentale dans son ensemble, il est assez remarquable de constater qu'elle peut se satisfaire de moyens très simples comme elle peut mettre en œuvre des montages très élaborés avec un principe très simple.

Une tension appliquée aux électrodes varie lentement et linéairement en fonction du temps. Le déroulement du papier est lié mécaniquement à cette variation de sorte que les tensions s'inscrivent en abscisses (cas de polarographes enregistreurs).

L'intensité du courant qui traverse la cellule est continuellement mesurée, on obtient directement la courbe $I=f(E)$. Pour rester dans les conditions théoriques, l'accroissement de la tension doit être assez lent pour que le courant ait à chaque instant la valeur qu'il aurait si la tension était constante. Ce résultat est en général obtenu avec une variation inférieure à 0.25 volt par minute.

I.1.2.2-Polarographie à trois électrodes :

1°/Les électrodes : De l'analyse des phénomènes intervenants en polarographie découle l'énoncé des conditions auxquelles doit satisfaire l'électrode de travail :

- Elle doit être inactive dans un domaine de potentiels aussi étendu que possible.
- Le courant n'y doit être transporté que par diffusion.
- La mesure du courant doit être bien définie et suffisamment rapide.

*- *Electrode à goutte de mercure (cathode) :* L'électrode à goutte de mercure est constituée par un capillaire de faible diamètre (0.2 à 0.5 mm) alimenté par une colonne de mercure. C'est l'électrode la plus couramment utilisée en polarographie ceci pour plusieurs raisons :

- Le renouvellement constant de la surface permet d'obtenir des courbes parfaitement reproductibles du fait de l'élimination totale de la substance déposée.
- Le mercure demeure inaltéré en milieu acide et basique. Il possède parmi tous les métaux, la plus forte surtension. L'électrode peut, en effet, être utilisée, sans risque d'électrolyse du solvant de -2.0 V à +2.0 V par rapport à l'électrode au calomel saturé. Ce sont donc les phénomènes de réduction qui seront étudiés avec une électrode à gouttes de mercure.
 - L'utilisation de cette électrode permet de réaliser une microélectrode instantanément polarisable avec des courants très faibles, rarement supérieurs à 10 mA. Seule une infime partie de la substance électro-active subit la réaction électrochimique et la concentration de la solution restera constante. Il est ainsi possible de répéter l'opération avec une même solution un très grand nombre de fois.
 - L'inconvénient de l'électrode à goutte de mercure réside dans l'existence de maximums d'adsorption plus ou moins faciles à supprimer.

*- *L'anode :* L'anode doit être impolarisable, cette condition est satisfaite avec une électrode de platine.

*- *Electrode de référence* : L'électrode de référence est toujours choisie de manière à satisfaire à la condition de l'équilibre thermodynamique. La propriété essentielle de cette électrode est d'être impolarisable, c'est -à- dire d'avoir un potentiel indépendant de l'intensité du courant qui la traverse; il est facile de voir sur l'exemple de l'électrode au calomel saturée

que ceci est possible. Cette électrode est une demi-pile constituée par la chaîne Hg/Hg₂Cl₂sat/KCl. Les caractères essentiels qui définissent une électrode réversible de deuxième espèce sont la présence d'un sel peu soluble saturé Hg₂Cl₂ et un sel soluble KCl, ayant un anion commun et un potentiel donné par la formule :

$$E = E^{\circ}_{\text{Hg}^+} + (RT/nF) \ln K_s - (RT/nF) \ln (\text{Cl}^-)$$

K_s: le produit de solubilité de Hg₂Cl₂

(Cl⁻) : activité des ions chlorures.

R : constante des gazes parfaits.

T : température.

n : nombre d'électrons.

2°/La cellule de polarographie :

Des cellules de polarographie spéciales sont toujours livrées par les constructeurs de polarographes. Dans le montage, l'électrode de référence placée à proximité de l'électrode à goutte est distincte de la contre-électrode (anode) où passe l'intensité du courant.

Nous donnons d'après *Tacussel* le schéma simplifié d'un montage (fig.2) de polarographie¹⁴.

¹⁴ R.Pointteu et J.Bonastre, « Eléments de polarographie », Masson et Cie, Paris, 7, 1970.

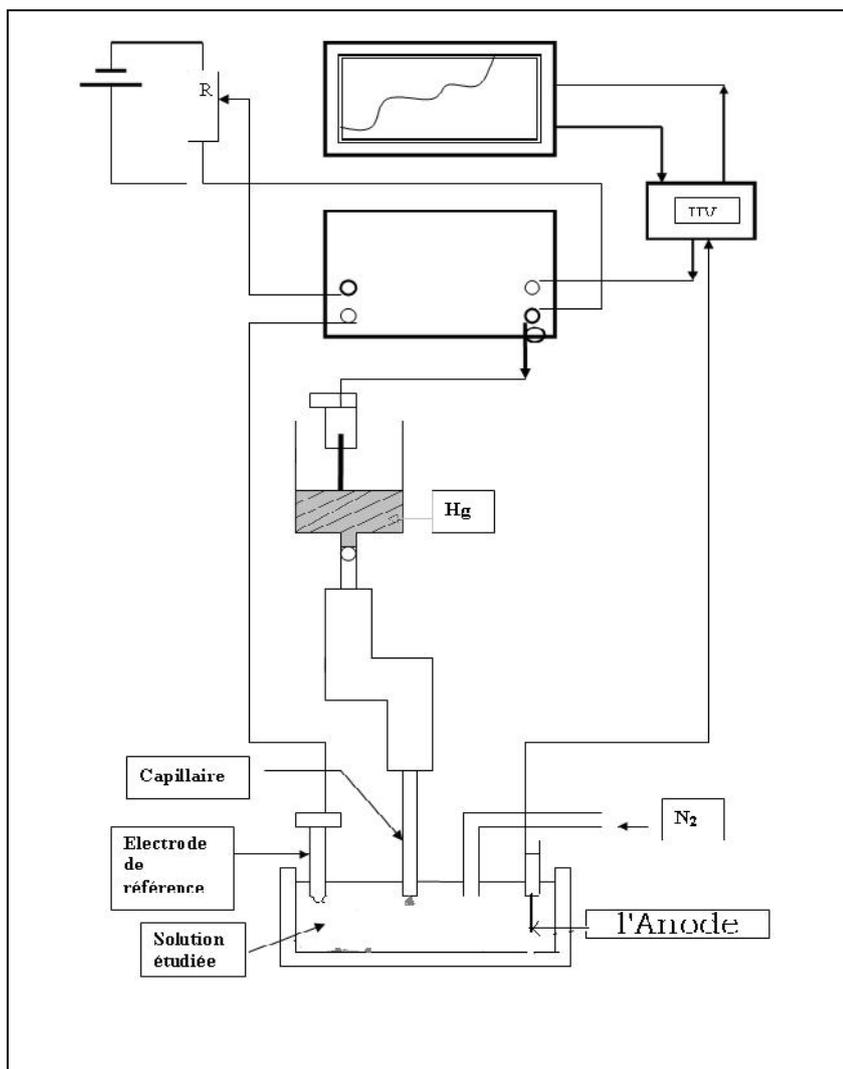


Figure 2 : schéma simplifié d'un montage de polarographie.



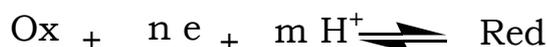
Figure 3 : polarographe moderne.

I.1.3- Les facteurs influençant le potentiel de demi-vague :**I.1.3.1- Le pH :**

La température et les caractéristiques du capillaire ont une influence pratiquement négligeable sur $E_{1/2}$. Par contre, dans le cas de la réduction ou de l'oxydation d'une substance organique $E_{1/2}$ dépendra souvent du pH, pour une vague irréversible, lorsque des protons interviennent au cours de la réaction électrochimique, la courbe $E_{1/2} = f(\text{PH})$ a pour équation¹⁵ (pour une réaction irréversible) :

$$E_{1/2} = E^{\circ} - (2.3m RT/nF) \text{pH}$$

Pour une réaction réversible de type :



$E_{1/2}$ serait donné par :

$$E_{1/2} = E^{\circ} - (2.3 m R T/\alpha n F) \text{pH}.$$

m: Le nombre de protons intervenant dans la réaction.

n : Le nombre d'électrons mise en jeu.

α : constant d'équilibre.

F : nombre de Faraday.

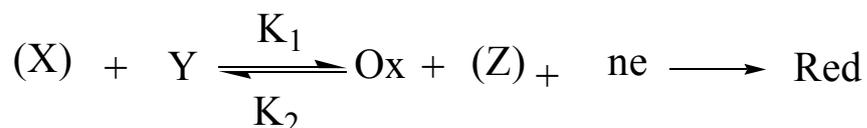
T : température.

R : constante des gazes parfait.

Cette équation permet de déterminer m lorsque l'on connaît n et inversement.

I.1.3.2- La vague cinétique :

On appelle courant cinétique, le courant obtenu lorsque la réaction électrochimique est couplée avec une réaction chimique.



¹⁵ N.S. Hush, Trans. Faraday. Soc. 57, 557, 1961.

La substance réductible Ox est en équilibre au sein de la solution avec sa forme Y non électroréductible au potentiel de réduction de Ox, X et Z sont des substances non électroréductibles, éventuellement présentes en solution¹⁶.

I.1.3.3 - Phénomène d'adsorption :

Lorsqu'une électrode est présente dans une solution, l'interface liquide solide peut être assimilée à une troisième phase (phase de surface) possédant des propriétés particulières, elle peut notamment attirer de manière sélective des substances tensioactives, dont l'accumulation à ce niveau modifie les réactions d'échange entre l'électrode et l'électrolyte.

Lorsque la forme Red est adsorbée, on observe une pré-vague d'adsorption sur le polarogramme, et lorsque la forme Ox est adsorbée on observe une post-vague d'adsorption.

Le calcul du courant polarographique dans le cas d'une réaction réversible pour une réduction conduisant à une espèce adsorbée à l'électrode est :

$$Q = n F a s$$

n : nombre d'électrons mise en jeu.

F : nombre de Faraday.

a : Représente le nombre de molécules adsorbées par unité de surface, il est donné par l'isotherme de Langmuir :

$$a = Z w |\text{Red}|^{\circ} / (1 + w |\text{Red}|^{\circ})$$

Z : Le nombre maximal de molécules adsorbées.

|Red|[°] : La concentration en Red à la surface de l'électrode.

w : Un coefficient d'adsorption.

s : Est la surface de la goutte avec $S = 0.85 m^{2/3} t^{2/3}$

m : La masse de la goutte.

t : Le temps de la chute.

¹⁶ E.Laviron, Bull. Soc. Chim., 2325, 1961.

La couche d'adsorption peut agir de plusieurs manières :

1. Soit gêner ou arrêter la diffusion des substances électroactives.
2. Soit gêner les réactions chimiques qui peuvent se produire auparavant, pendant ou après la réaction d'électroréduction.
3. Soit inhiber le transfert électronique lui-même, soit au contraire l'accélérer par auto catalyse.

La présence de certains agents (alcool amylique, gélatine) à une concentration parfois très faible ($2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) peut ne modifier que très faiblement les courbes, et supprimer les maximums extrêmement gênants en analyse quantitative. Leur choix et leur concentration doivent être déterminés en fonction de la réaction électrochimique étudiée¹⁷.

I.1.4- Les conditions expérimentales utilisées :

Les solutions contiennent normalement une importante quantité d'oxygène dont les vagues sont très gênantes. De plus le mercure donne avec l'oxygène des complexes ou amalgames réductibles, il est donc nécessaire de désoxygéner soigneusement les solutions avant toute mesure. On peut le faire au moyen d'un barbotage d'azote de grande pureté. La commodité de nettoyage et des diverses manipulations doit être prise en considération.

La solution à polarographier est préparée en mélangeant, volume à volume, une solution à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ du substrat dans un solvant approprié et une solution aqueuse d'électrolyte support.

Les électrolytes supports que nous avons utilisés sont :

- ❖ L'acide sulfurique 0.5 mol.L^{-1} (pH=0)
- ❖ Une solution de tampon acétique 0.5 mol.L^{-1} (pH=4.75).
- ❖ Une solution de tampon ammoniacal 0.5 mol.L^{-1} (pH=9.25).

Comme électrode de référence, nous avons utilisé une électrode au calomel saturé (ECS). Le polarographe à trois électrodes est constitué d'un enregistreur EPL3 et un générateur TACUSSEL PRG5.

¹⁷ R.pointteau, J.Bonastre, « Eléments de polarographie », Masson et Cie, Paris, 110, 1970.

I.2- VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE :

I.2.1- Présentation :

La voltampérométrie est une méthode d'électro analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. Les figures qui expriment la relation entre le courant et le potentiel d'électrode sont appelées voltampérogrammes¹⁸.

La Voltampérométrie cyclique est la méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique, puisque on trace sur le même voltampérogramme les courbes d'oxydation et de réduction, en effectuant immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel, un balayage retour au potentiel initial en inversant le sens de variation de E (en conservant la vitesse). La technique de voltammétrie cyclique peut être utilisée à des fins analytiques ; elle possède un meilleur pouvoir de résolution que la polarographie.

I.2.2- Principe de la méthode :

Un enregistreur trace le courant en fonction du potentiel. En absence d'une réaction chimique, il y a seulement un courant capacitif. Dès qu'une réaction chimique se déroule à la surface de l'électrode de travail, le courant augmente. Il passe par un maximum. Cette forme particulière s'explique par l'évolution de la concentration de la substance électrochimiquement active au voisinage de l'électrode (fig.3).

¹⁸ B. Trémillon, Electrochimie analytique et réactions en solution, Tome 2, p.83, Masson (Paris), 1993.

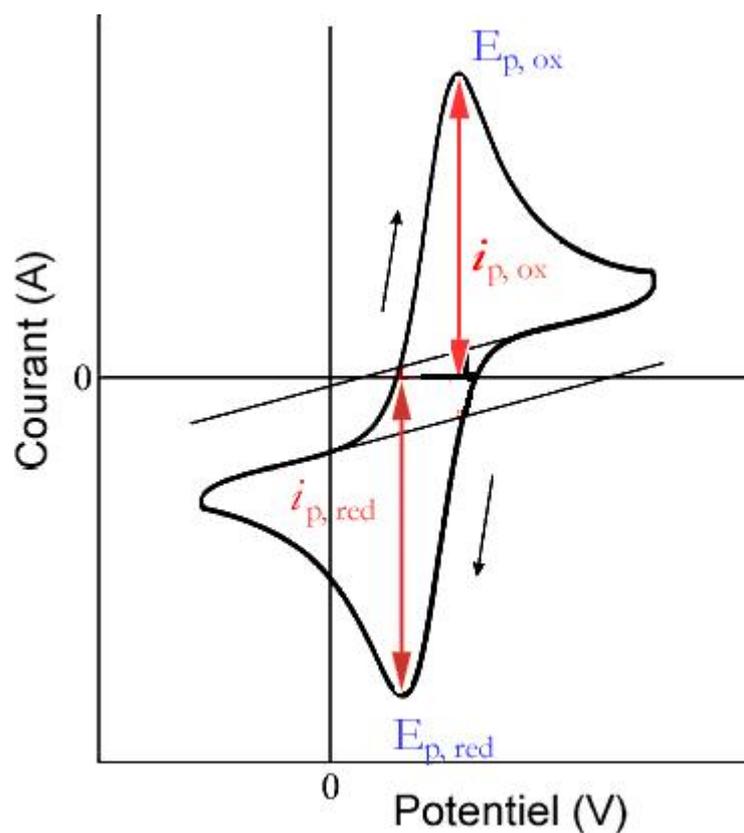


Figure 4 : Schéma général d'un voltammogramme¹⁹.

Dans le cas d'une réaction réversible, on trouve un courant inverse au retour du balayage de potentiel. L'intensité du courant est la même, par contre les potentiels aux maximas sont décalés de **0.059/n Volt** (n = nombre d'électrons échangés dans la réaction).

Les deux caractéristiques d'un voltampérogramme sont :

- Le courant de pic i_p .
- Le potentiel de pic E_p .

Le courant de pic est donné par l'équation de *Seric-Randles*²⁰ :

$$i_p = KA n^{3/2} D^{1/2} V^{1/2} C$$

A: surface de l'électrode.

V: vitesse de balayage du potentiel.

¹⁹ R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 36, 706, 1964.

²⁰ W. H. Reinmuth, J. Am. Chem. Soc. 79, 6358, 1957.

K : est un coefficient numérique.

n : nombre d'électrons échangé dans la réaction d'électrode.

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive.

C : concentration du substrat.

Si l'on observe les deux signaux symétriques, le produit de la réaction rédox est stable pendant le temps de la mesure. On parle alors d'un système réversible. Par contre, si le produit initialement formé à l'électrode de travail se décompose avant le retour du balayage de potentiel, il n'y a pas de vague retour, ou encore elle est observée à un autre potentiel. On parle alors d'un système irréversible. Le potentiel de pic pour un système réversible est indépendant de la vitesse de balayage des potentiels.

➤ En oxydation on a : $E_{pa} = E^\circ + 0.03/n$.

➤ En réduction : $E_{pc} = E^\circ - 0.03/n$

n : nombre d'électrons.

Mais pour un système réversible E_p est en fonction de la vitesse V .

$$E_p = E^\circ \pm [(0.059/\alpha n) \log V^{1/2}]$$

α : constante d'équilibre.

Si un produit peut atteindre plusieurs degrés d'oxydation, ou s'il y a plusieurs produits présents avec des potentiels rédox différents, le voltammogramme montre plusieurs vagues successives. Dans l'exemple (fig.4), on voit deux vagues réversibles.

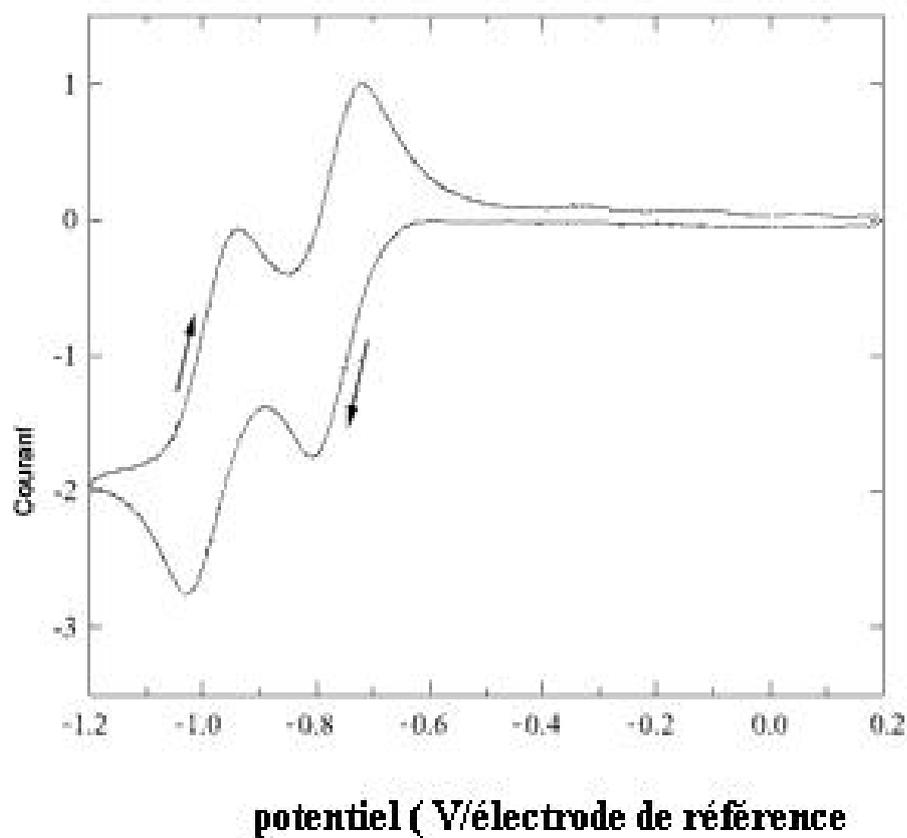


Figure 5: schéma d'un voltampérogramme cyclique de 3,3',4-triméthoxybibenzyl dans le MeCN contient NaClO_4 (0.1M) à -28°C ²¹.

Pour une vitesse donnée on peut trouver des aspects différents des voltampérogrammes cycliques (fig.5).

²¹ A. Ronlan, O. Hammerich et V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc. 95, 7132, 1973.

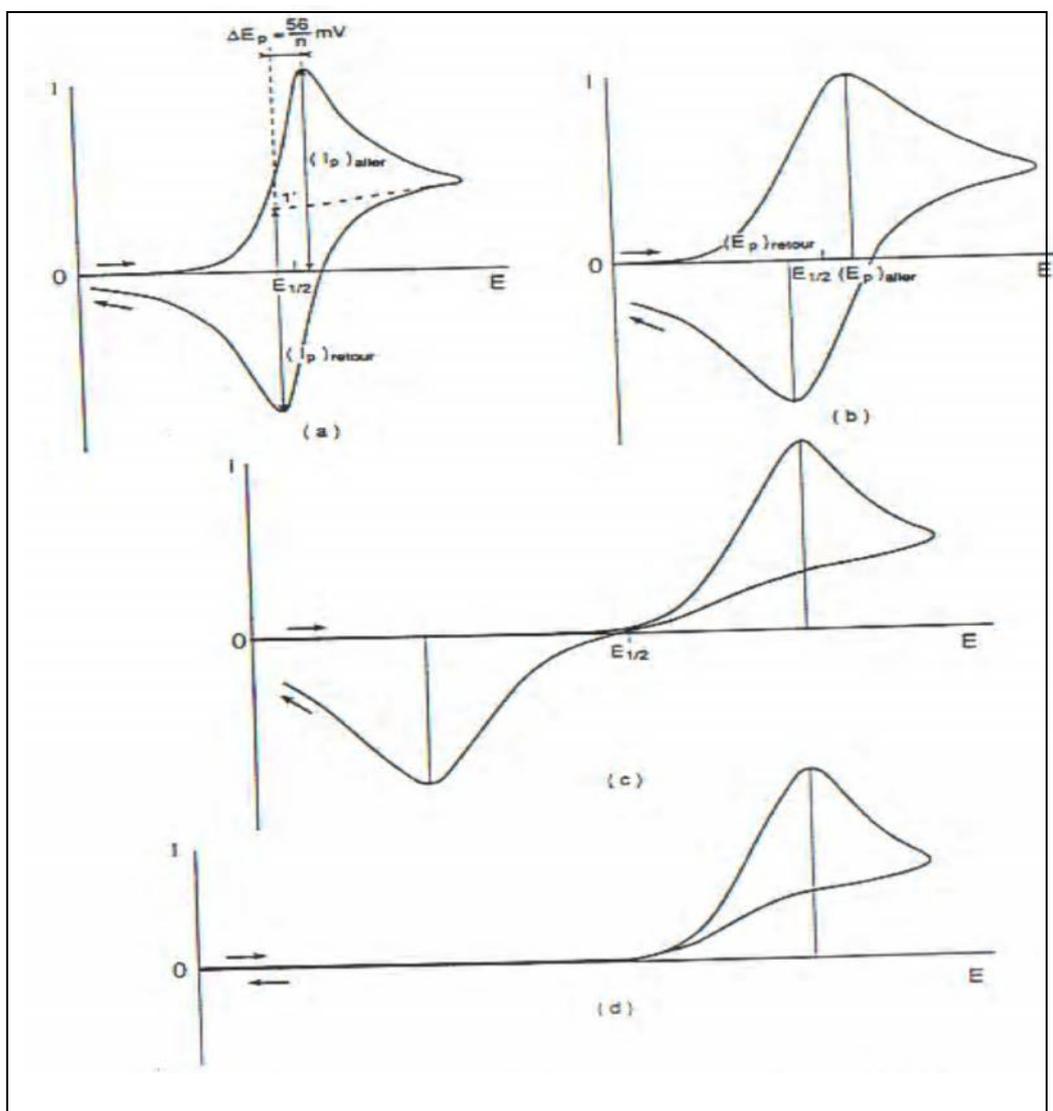


Figure 6: Différents aspects des voltampérommes cycliques selon la vitesse du système²².

“a” Cas d’un système rapide.

“b” Cas d’un système quasi rapide.

“c” Cas d’un système lent.

“d” Cas d’une réaction irréversible.

²² H. Matsuda, Y. Ayabe, Zeit. Electrochem. 59, 494, 1955.

I.2.3-Appareillage : Les unités de base d'un analyseur voltammétrique sont:

Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont:

L'électrode de travail : parfois aussi appelée électrode indicatrice, c'est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et est donc le cœur de tout système voltammétrique. Les électrodes de travail les plus utilisées en voltammétrie sont :

1. les électrodes de mercure (Hg) sous deux géométries différentes : électrode à goutte de mercure pendue (HMDE : Hanging Mercury Drop Electrode); électrode à film de mercure (MFE: Mercury Film Electrode)
2. les électrodes solides, formées pour la plupart de métaux nobles tels que Au, Pt, Ir ou de carbone vitreux.

L'électrode de référence : L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de toute cellule voltammétrique. Elle possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Notons également que de ce fait il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures voltammétriques. Les électrodes de référence les plus utilisées, et leurs potentiels standards par rapport à l'électrode standard à hydrogène ($E = 0$ choisi arbitrairement), sont :

- l'électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{ECS}} = 241 \text{ mV}$
 - l'électrode au chlorure d'argent saturée : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E(\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}) = 199 \text{ mV}$.
 - L'électrode auxiliaire : L'électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre-électrode) assure le passage du courant dans le circuit et sa mesure. Elle est usuellement en platine ou en carbone et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.

- Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.
- Il est ainsi possible de connaître le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence et de mesurer le courant.

I.3- ELECTROLYSE OU COULOMETRIE :

I.3.1 – Introduction :

Les méthodes de polarographie et voltampérométrie ont un caractère analytique de microélectrolyse, elles sont effectuées sur des solutions diluées (inférieur à 10^{-3} mol.L⁻¹). Pour déterminer les conditions optimales d'obtention d'un produit d'oxydation ou de réduction d'une substance électroactive, il faut passer à l'échelle préparative en opérant sur des quantités plus importantes de substrat, isoler puis caractériser le produit obtenu, la quantité du réactif mise en œuvre est variable (elle peut atteindre le gramme) selon la solubilité du produit et la dimension de la cellule. L'électrolyse constitue l'application essentielle de l'électrochimie organique. Les électrolyses sont souvent contrôlées par coulométrie, on mesure la quantité d'électricité passée :

Pour une masse m la quantité du courant est donnée par : $Q = n F e$

n : la quantité de produit (mole) avec $n = m / M$ (M : la masse molaire).

F : nombre de faraday.

e : nombre d'électrons mis en jeu.

La coulométrie peut être aussi utilisée pour déterminer m ou n si l'une des deux est connue; dans les deux cas il est indispensable que l'électrolyse soit totale et le courant complètement efficient. Les coulomètres actuels donnent la lecture directe de la quantité d'électricité consommée²³.

²³ D.Peltier, C.Moinet, *Bull.Soc.Chim.Fr*, 2657, 1968.

I.3.2 -Principe de la méthode :

Dans le compartiment cathodique on met une substance donnant un stade de réduction, dans le compartiment anodique une substance non électro- active (l'électrolyte support). Le potentiel de travail est fixé à une valeur correspondant au palier de la vague étudiée.

➤ Le courant d'électrolyse diminue au cours de l'opération ; on effectue alors une électrolyse par épuisement total du produit de départ (fig.6).

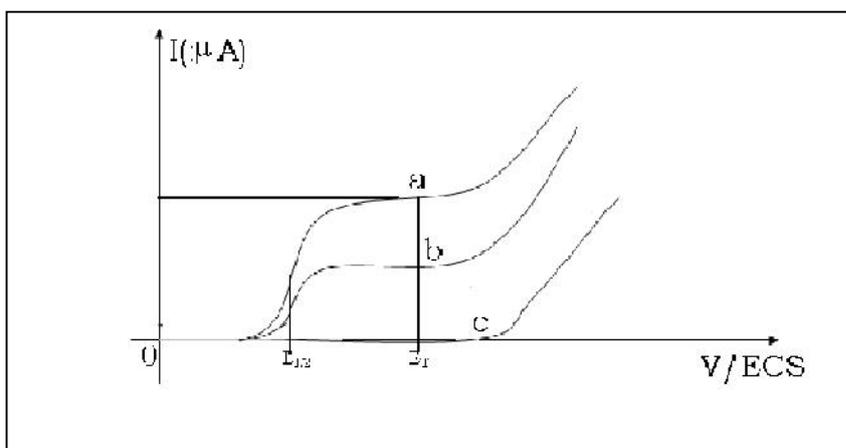


Figure 7 : Polarogramme lors d'une électrolyse²⁴ :

« a » début d'électrolyse.

« b » pendant l'électrolyse.

« c » fin d'électrolyse.

I.3.3-La cellule d'électrolyse :

Afin de travailler sur un potentiel constant sur toute la surface de la cathode (un potentiel de travail uniforme), il est indispensable de donner à la cellule une forme symétrique idéale ; dans le cas d'une cathode de mercure ce ne peut être qu'un conducteur linéaire. L'électrolyse se faisant dans un tube cylindrique les deux électrodes horizontales ferment les extrémités (l'électrode de référence et l'auxiliaire). Deux impératifs supplémentaires sont essentiels à la réalisation d'une telle cellule :

²⁴ H.Lund, « Organique Electrochemistry », édité par M.M.Marcel Dekker, New York, 3^{ème} édition, 162, 1983.

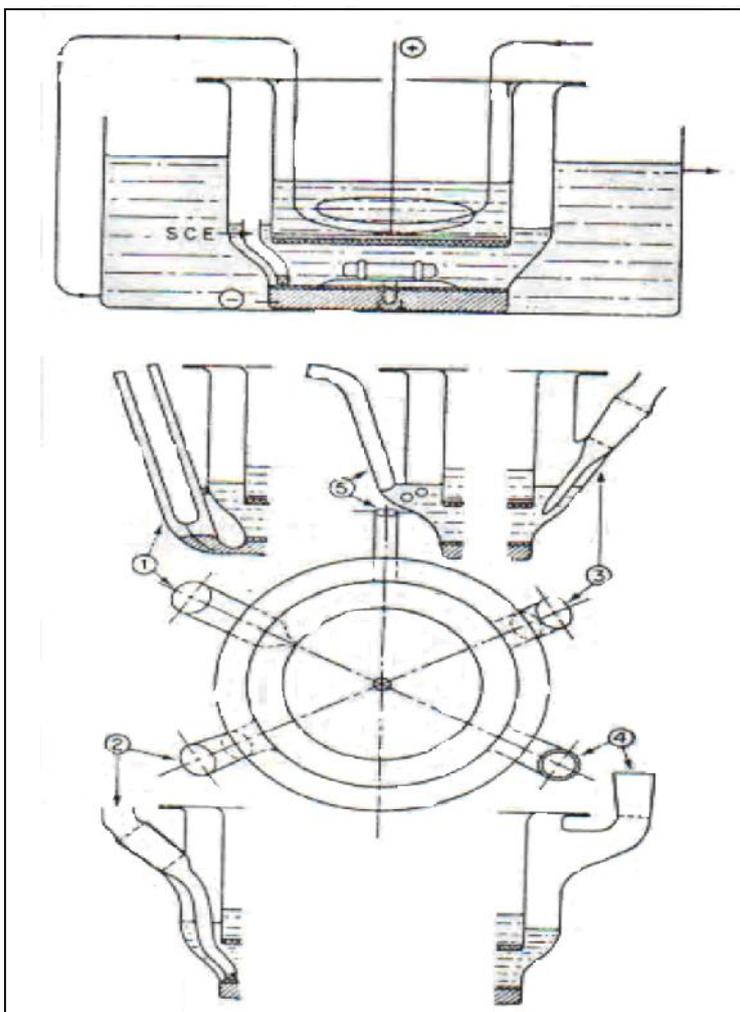
CHAPITRE I

1. Pour éviter l'oxydation à l'anode des composés réduits à la cathode, les deux compartiments anodique et cathodique doivent être séparés par une paroi conductrice, interdisant toute diffusion, le plus souvent on utilise des diaphragmes en verre fritté ou une membrane échangeuse d'ions.

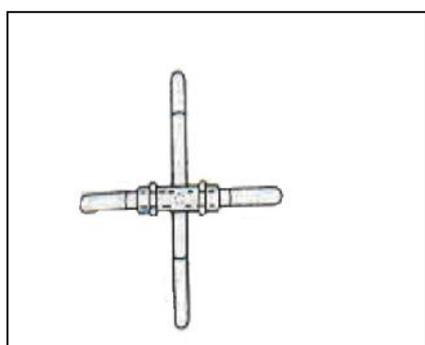
2. La surface de la nappe de mercure doit être continuellement renouvelée par une agitation efficace, régulière et uniforme.

La figure 7 présente les divers aspects de la cellule et la disposition des différentes tubulures :

- L'anode et la cathode sont horizontales de même diamètre .
- Un disque de verre fritté sépare les deux compartiments et constitue le fond du puit anodique démontable.
- Le passage de l'électrode de référence nécessite l'élargissement du compartiment cathodique au dessus de la nappe de mercure.
- Le volume d'électrolyte nécessaire est d'environ 140cm^3 .
- L'anode également démontable, est un fil de platine de 0.2cm de diamètre, sous forme d'une spirale sur un support en téflon ; le support repose directement sur le verre fritté du puit anodique.
- La cathode est une nappe de mercure de 1cm d'épaisseur compte tenu de l'agitation.



- 1. contact de cathode.
- 2. ESC.
- 3. Thermomètre.



Agitateur magnétique

Figure 8: la cellule d'électrolyse²⁵.

²⁵ C.Moinet, D.Peltier, Bull.Soc.Chim.Fr, 690, 1969.

I.4-LES TECHNIQUES D'IDENTIFICATION :

Les produits obtenus, soit par la synthèse organique ou par électrolyse, sont séparés puis purifiés et identifiés à l'aide :

➤ D'une technique basée sur les mesures du point de fusion obtenu par la mesure directe sur un appareil à point de fusion électrothermique, on compare par la suite les résultats à ceux de la littérature.

➤ Par les techniques spectroscopiques :

Les techniques spectroscopiques sont basées sur l'interaction entre un photon et un atome ou plus, généralement dans une molécule l'énergie du photon est absorbée par la molécule qui se trouve alors dans un état excité selon l'énergie du photon, plusieurs types de processus d'excitation peuvent être engagés.

.1-L'infra rouge :

Les spectres IR ont été enregistrés en poudre avec KBr à l'aide d'un appareil SHIMADZU FTIR-8201PC.

.2-Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire :

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du ^1H , ^{13}C RMN ont été réalisés sur un appareil Bruker MXR-300, ARX-400, Avance-400 ou -500. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en parties par million (ppm). Le tétraméthylsilane (TMS) est utilisé comme référence interne. Les constantes de couplages sont exprimées en Hertz (Hz). Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire les spectres: s (singulier), d (doublet), dd (doublet dédoublé), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet), les solvants sont CD_3COCD_3 , DMSO et Cl_3CD .

3- Analyses structurales aux rayons-X:

Les analyses radiocristallographiques des composés synthétisés ont été réalisées à 150 K, à l'aide d'un diffractomètre à Nonius Kappa CCD doté d'une radiation monochromatique Mo $\text{K}\alpha$ radiation (0.71073 Å). La structure cristalline du $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ a été collectée à l'aide d'un diffractomètre Bruker Microstar équipé de 'Rotating Anode' et d'un monochromateur au graphite Cu- $\text{K}\alpha$ (1.54186 Å).

L'affinement des mailles et la réduction des données (data) ont été réalisées en utilisant soit Nonius Software²⁶ ou l'APEX2²⁷.

Les structures moléculaires ont été résolues par méthodes directes et affinées par "full matrix least-squares on F²" en utilisant les programmes WINGX-1.70²⁸, SHELXS et SHELXL²⁹. Tous les atomes sauf ceux de l'hydrogène ont été raffinés anisotropiques. Les atomes d'hydrogène ont été raffinés par calcul de position. Les structures moléculaires des complexes ont été représentées à l'aide d'ORTEP³² ou MERCURY 1.4.2.

²⁶ SAINT Release 7.34A; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173, **2006**.

²⁷ G.M. Sheldrick, SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections, Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173, **2007**.

²⁸ M. C. Burla R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, et R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* 38, 381, **2005**.

²⁹ G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* A64, 112, **2008**.

CHAPITRE II

APPLICATIONS DE L'ELECTROCHIMIE

II - APPLICATIONS DE L'ELECTROCHIMIE

II.1- INTRODUCTION :

Les grands domaines reliés à l'électrochimie sont: l'électro-analytique, l'électro-physique, l'électro-synthèse, l'électro-catalyse, l'électro-déposition de métaux, la production et le stockage d'énergie^{30,31}.

En électrochimie analytique, les techniques électrochimiques sont couplées avec d'autres techniques telles que la spectrométrie de masse pour suivre le déroulement des réactions in situ et quantifier les intermédiaires réactionnels. En électrochimie physique, les techniques électrochimiques sont utilisées pour déterminer les mécanismes de transfert d'électrons, la cinétique des réactions aux électrodes, l'adsorption des produits organiques sur les électrodes et l'absorption d'hydrogène dans les métaux et alliages métalliques. Ces études sont complétées par de la modélisation et des simulations numériques.

L'électrochimie organique utilise ces mêmes techniques pour déterminer les mécanismes réactionnels, mettre au point de nouvelles réactions et en déterminer la portée et les limitations. L'électro-catalyse homogène comprend des études des propriétés électrochimiques et électro-catalytiques de complexes des métaux et l'électro-catalyse de surface englobe l'étude et la fabrication de nano agrégats de ces métaux, des études sur l'hydrogénation électro-catalytiques (HÉC) des composés organiques incluant la mise au point de matériaux d'électrode (électro-catalyseurs) actifs et chimio et stéréo sélectifs, et des études sur l'électrolyse de l'eau. L'électrodéposition de métaux couplée à des études de cinétique de déposition et de morphologie de surface sert à la mise au point des nouveaux matériaux d'électrodes pour les différentes applications en électro-catalyse hétérogène.

Dans les domaines de production et stockage d'énergie, les travaux visent à mettre au point des piles à combustible à oxyde solide efficaces à des températures inférieures à 600 degrés Celsius, des piles plus performantes et à diminuer le coût d'opération et de production de ces piles, de même que les coûts de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau (matériaux peu onéreux et faciles à mettre en forme).

³⁰ H. Duncan, A. Lasia, J. Electroanal. Chem, 62,1 62, **2008**.

³¹ . Schreyer, M. Britten, J.M. Chapuzet, J. Lessard, and L. Bazinet. Innovative Food Science and Emerging Technologies 9, 255, **2008**.

II-2- QUELQUES EXEMPLES DE L'ELECTROCHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE :**II.2.1- Interaction entre protéines hydrosolubles et monocouches condensées de lipides: distinction entre adsorption et insertion par polarographie :**

L'interaction directe entre protéines périphériques et phospholipides membranaires est un processus inter-facial d'intérêt général en biologie cellulaire, notamment en ce qui concerne les protéines amphi-tropiques³².

Des résultats cohérents³³ ont été obtenus par un ensemble d'approches complémentaires de mesures directes à l'interface monocouche condensée/ solution (électrochimie inter-faciale, radioactivité de surface (tritium)) et de mesures effectuées sur vésicules (photochimie suivie d'une analyse sur gel d'électrophorèse et autoradiographie), sur un même système biologique, le complexe membranaire « prothrombinase », impliqué dans la cascade de la coagulation sanguine. La validité des modèles membranaires a été testée sur la fonctionnalité de ce système. Celui-ci a servi de référence dans toute application à de nouveaux systèmes : *apolipoprotéine et athérosclérose (l'apoA-I)*³⁴, *agents anticancéreux, créatine kinase mitochondriale*³⁵.

La méthode électrochimique, ainsi validée et utilisée par la suite, est une approche dérivée de la polarographie, avec signal sinusoïdal surimposé, sur électrode de mercure à goutte pendante mise au contact d'une monocouche condensée de lipides déposés à la surface de l'électrolyte. Les mesures de capacité différentielle permettent :

- de servir de critère de qualité (pureté, nature) de la monocouche.
- de caractériser l'état de la couche (condensée ou non, stabilité).
- de suivre les différentes étapes de liaison et de détecter le processus prédominant entre l'adsorption à cette couche de molécules hydrosolubles et leur insertion dans celle-ci.

L'insertion se fait à un seuil de concentration qui dépend de la couche lipidique et de la molécule interagissante. En outre, la stabilité d'une couche est directement corrélée à l'amplitude du domaine de potentiel dans lequel se fait l'adsorption de la

³² J.E. Johnson & R.B. Cornell, Mol. Membr. Biol. 16 217, 1999.

³³ M.F. Lecompte, Biochim. Biophys. Acta 1724, 307, 2005.

³⁴ M.F. Lecompte & coll. FEBS Letters 579,5074, 2005.

³⁵ O. Maniti, M.F. Lecompte & coll. Biophys J. 96 (6), 2428, 2009.

monocouche à l'électrode (au voisinage du potentiel de charge nulle). C'est ainsi que les résultats ont montré que les couches denses sont les plus stables et que leur stabilité varie selon leur composition, et qu'une protéine qui a pénétré est biologiquement active.

Etant donné qu'il a été montré que le 4-HNE (*4-hydroxynonenal*, un dérivé d'oxydation lipidique) se lie aux phosphatidyléthanolamine (PE), l'influence de ce dernier sur les propriétés d'une monocouche contenant PE montre que le 4-HNE diminue l'insertion de l'apoA-I dans une monocouche de phosphatidylcholine (PC) contenant PE, alors que la présence de ce lipide la facilite par rapport à l'adsorption, en déstabilisant la couche. Les résultats montrent que le 4-HNE et l'apoA-I, qui ont des rôles antagonistes sur l'athérosclérose, ont des effets opposés sur les propriétés des membranes.

II.2.2-Propriétés électrochimiques de microélectrodes intégrées sur substrat silicium :

Véritables outils d'analyse dans de nombreux domaines (santé, environnement, agro-alimentaire), les dispositifs électrochimiques tendent à se miniaturiser afin de répondre aux spécifications actuelles: faibles volumes, temps d'analyse réduit, portabilité, sensibilité accrue^{36,37}. Les microtechnologies permettent aujourd'hui de fabriquer collectivement des microélectrodes génériques présentant de multiples géométries³⁸. Une étude³⁹ a été réalisée par l'intégration sur substrat de silicium trois électrodes et de caractériser l'ensemble des matériaux utilisés. Les procédés mis en œuvre sont issus des microtechnologies "Silicium & Polymères". Ils sont centrés sur la photolithographie, le "lift-off" et le dépôt physique en phase vapeur et permettent l'intégration en films minces de métaux comme l'or, le platine et l'argent⁴⁰. La plupart de ces films nécessitent des sous-couches métalliques d'accroche conditionnant leur adhésion sur la surface. L'isolation des sous-couches vis-à-vis du milieu étudié et la délimitation des zones actives ont été réalisées avec la résine photosensible biocompatible. La qualité de la passivation et des dépôts métalliques a été étudiée en caractérisant les différentes microélectrodes par voltammétrie cyclique.

³⁶ B. Lakard et al., *Electrochim. Acta*, 50, 1863, **2005**.

³⁷ J.W. Schultze et al., *Electrochim. Acta*, 44, 3605, **1999**.

³⁸ R. Popovtzer et al., *Sens. Actuators, B*, 119, 664, **2006**.

³⁹ H. Suzuki, *Electroanalysis*, 703, **2000**.

⁴⁰ M. Morita et al., *Anal. Chem.*, 60, 2770, **1988**.

Les voltammogrammes obtenus dans des solutions modèles sont comparables à ceux tracés avec des matériaux massifs.

Ils permettent de vérifier la définition des surfaces actives et le bon fonctionnement des microélectrodes.

Pour cette étude d'une électrode de référence utilisée est le **Ag/AgCl** pour compléter le dispositif. Les structures ainsi obtenues peuvent être finalement conditionnées en vue d'applications bio-électrochimiques spécifiques telles que la détection de molécules directement à la surface de la peau.

II.3- EXEMPLE DE L'ELECTROCATALYSE:

L'analyse cinétique et mécanistique d'enzymes redox en utilisant la voltammétrie cyclique:

La possibilité de convertir l'activité catalytique d'une enzyme oxydo-réductrice⁴¹ immobilisée à la surface d'une électrode en un courant électrique a permis le développement d'une très grande diversité de biocapteurs électrochimiques. Les applications analytiques sont toutes aussi variées, en particulier dans les domaines de la santé, l'environnement ou l'agroalimentaire.

Les biocapteurs enzymatiques se sont cependant majoritairement développés sur des bases empiriques, où chacun propose sa recette de connexion de l'enzyme avec la surface d'une électrode, le tracé de la courbe de calibration permettant au final de juger des performances analytiques du dispositif réalisé. Cette démarche ne permet toutefois pas de discerner les facteurs clés qui limitent et gouvernent les performances analytiques du biocapteur, rendant alors difficile la rationalisation et l'optimisation de ce dernier. C'est pour tenter de remédier à cela, que les efforts se sont attachés à analyser de manière détaillée le comportement électrochimique de différentes enzymes redox, aussi bien en phase homogène qu'immobilisées à la surface d'électrodes.

Une équipe de recherche^{42,43} a pu ainsi établir les relations permettant de prédire la réponse électrocatalytique en fonction du mécanisme et de la cinétique de chacune des enzymes étudiées, ainsi que des différentes concentrations des espèces mises en jeu.

⁴¹ B. Limoges, J-M. Savéant, D. Yazidi J. Am. Chem. Soc., 125, 9192, **2003**.

⁴² B. Limoges, D. Marchal, F. Mavré, J-M. Savéant J. Am. Chem. Soc., 128, 2084, **2006**.

⁴³ B. Limoges, D. Marchal, F. Mavré, J-M. Savéant J. Am. Chem. Soc, 128, 6014, **2006**.

Ils présentent⁴⁴ ces propos par quelques exemples de systèmes enzymatiques qui sont assemblés sous forme de monocouche ou encore de multicouches à la surface d'électrodes et ils⁴⁵ les ont ensuite étudiés par voltammétrie cyclique en présence d'un médiateur redox. A travers ces quelques exemples, ils présentent toute l'importance du choix de la méthode d'immobilisation de l'enzyme ainsi que de la nécessité de connaître précisément la cinétique de son cycle catalytique⁴⁶.

II.4- EXEMPLE DE L'ELECTRODEPOSITION DE METAUX:

Formation de biofilms électroactifs sur des mini-électrodes à partir de terreau de jardin :

Les piles à combustible microbien (PACM) convertissent directement l'énergie issue de l'oxydation des composés organiques en énergie électrique grâce à la catalyse de micro-organismes adhérents à l'anode⁴⁷.

En effet, les bactéries adhèrent sur l'électrode, produisant une matrice d'exopolymères et forment des films biologiques appelés des biofilms⁴⁸.

Une grande variété de substrats peut être utilisée dans les PACM, des composés purs mais aussi des composés organiques complexes disponibles dans les sols, les effluents ou les sédiments.

L'objectif de cette étude consiste à évaluer les densités de courant maximales qui peuvent être obtenues avec des PACM en utilisant des mini-électrodes. Les biofilms électroactifs ont été formés naturellement dans une lixiviation terreau à une température de 40°C sur des mini-électrodes en platine de diamètre de 200µm.

Une densité de courant de 48 A/m² a été observée alors que dans la bibliographie les densités maximales citées sont de l'ordre de 8 A/m² sur des anodes en fibre de graphite, en utilisant les effluents aqueux pour former le biofilm⁴⁹. Les biofilms obtenus sont directement responsables de l'obtention des densités élevées de courant.

⁴⁴C. P. Andrieux, B. Limoges, J-M. Savéant, D. Yazidi, Langmuir, 22, 10807, **2006**.

⁴⁵ V. Balland, C. Hureau-Sabater, A. M. Cusano, Y. Liu, T. Tron, B. Limoges Chem. Eur. J., 14, 7186 **2008**.

⁴⁶ V. Balland, S. Lecomte, B. Limoges Langmuir, 25, 6532, **2009**.

⁴⁷ B. Erable, L. Etcheverry and A. Bergel, Electrochem. Commun., 11, 619, **2009**.

⁴⁸ DR. Lovley, Curr. Opin. Biotechnol., 19, 1, **2008**.

⁴⁹ D. Pant, GV Bogaert, L. Diels and K. Vanbroekhoven, Biores. Technol., 101, 1533, **2010**.

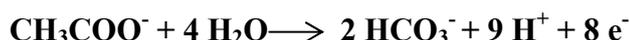
Les surfaces des électrodes en platine ont été examinées en microscopie électronique à balayage.

II.5-DOMAINES DE PRODUCTION ET STOCKAGE D'ÉNERGIE :

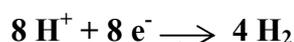
Production de bio-hydrogène par électrolyse microbienne :

Une cellule d'électrolyse microbienne ou « Microbial electrolysis cell (MEC) » permet de produire de l'hydrogène par électrolyse de la matière organique. Une MEC consiste en une cathode classique qui assure la production d'hydrogène par la réduction électrochimique de l'eau, associée à une anode qui oxyde en dioxyde de carbone toute sorte de substrats organiques. Ce processus d'oxydation n'est possible que grâce au développement sur l'anode d'un biofilm microbien qui joue le rôle d'électro-catalyseur. Par rapport aux procédés courants d'électrolyse de l'eau une MEC fonctionne sous des tensions 5 à 10 fois plus faibles, divisant par un facteur 5 le coût en énergie électrique de l'hydrogène produit.

Le projet Défi H12⁵⁰ propose de convertir en hydrogène les acides organiques issus de procédés de fermentation grâce à l'apport d'un minimum d'énergie électrique. Il s'agit de mettre en œuvre un électrolyseur qui réalise l'oxydation des acides acétique et butyrique à l'anode, par exemple pour l'acétate :



Alors que la cathode assure classiquement la réduction abiotique de l'eau, ou du proton suivant la valeur du pH :



Un bioréacteur par électrolyse amène donc un total de 4 moles d'hydrogène par mole d'acétate. Comparés au procédé d'électrolyse de l'eau traditionnel qui a dans les conditions standard une tension minimale d'électrolyse de 1,23V, les MEC qui oxydent des acides organiques tels que les acétates n'exigent que des tensions beaucoup plus faibles, pouvant descendre jusqu'à 0,2V.

⁵⁰ A. J. Bard, L. R. Faulkner. Electrochemical methods, fundamentals and applications, édité par J. Wiley & sons, USA, 2^{ème} édition, 195, **2001**.

La présentation porte sur les premières étapes de modélisation globale d'un MEC. Le modèle est basé sur une distribution de potentiel de type secondaire, c'est-à-dire qu'elle intègre les cinétiques électrochimiques aux électrodes mais ne tient pas compte des limitations par le transfert de masse (distribution tertiaire). On néglige en outre dans cette première approche la convection y compris les mouvements induits par la formation des bulles aux électrodes. La distribution des potentiels au sein de l'électrolyseur est obtenue en résolvant l'équation de Laplace avec des conditions aux limites de type Tafel sur les électrodes et de type Newmann sur les surfaces non conductrices.

Différentes configurations anode-cathode sont étudiées en mettant en lumière l'importance de la géométrie et de la conductivité de la solution sur la distribution locale des courants sur les électrodes⁵¹.

II.6-L'ELECTROCHIMIE ORGANIQUE :

II.6.1- Introduction :

L'électrochimie organique demeura jusque dans les années 1930, une technique peu utilisée de la chimie organique, sans un important aspect théorique. L'article de G. Jellinek⁵², paru dans le Journal de Chimie Physique, soulignait ce que devraient pouvoir apporter les concepts de l'électrochimie minérale, s'ils étaient appliqués à la chimie organique. Les travaux effectués depuis lors dans le domaine ont largement dépassé ses prévisions. Les caractéristiques simples des transferts électroniques en électrochimie organique ont permis l'analyse des cinétiques des réactions chimiques associées et la détermination de nombreux mécanismes réactionnels. Plus récemment, grâce aux techniques électrochimiques rapides, les théories de Hush-Marcus⁵³ sur la cinétique des transferts électroniques ont trouvé en électrochimie organique en milieu aprotique un vaste champ d'application.

⁵¹ F. Coeuret, A. Storck. *Eléments de génie électrochimique*, édité par J. Wiley, Paris, 2^{ème} édition, 104, **1993**.

⁵² H. H. G. Jellinek et J. R. Urwin, *J. Phys. Chem.*, 58, 168, **1954**.

⁵³ R. A. Marcus et al, *Biochim. Biophys. Acta, Rev. Bioenerg.*, 811, n° 3, 265, **1985**.

II.6.2- L'électrosynthèse :

L'électrocarboxylation par exemple de dérivés halogénés est une voie très étudiée pour la synthèse d'acide carboxylique. De nombreux travaux portent sur la synthèse de l'acide cyanoacétique à partir du chloroacétonitrile⁵⁴ :



L'électrocarboxylation semble être une voie plus « propre » que le procédé actuel et qui permet de valoriser un déchet industriel d'actualité : le CO₂. Due à la labilité des ligands phénanthroline, l'addition oxydante du dérivé halogéné sur le centre métallique entraîne la formation d'une nouvelle espèce CoIII-R réductible à EP = - 1.4 V⁵⁵.

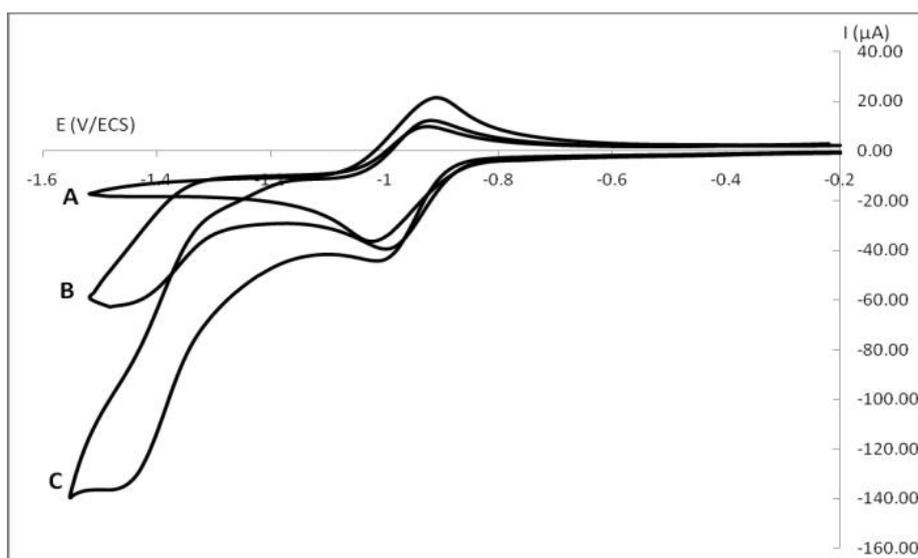


Figure 1: Voltampérogrammes dans CH₃CN + TBAPF₆ 0.1 M. v = 100 mV/s.

- (A) + 210⁻³M de [CoII(phen)₃]²⁺.
- (B) + 410⁻³M de NC-CH₂-Cl sous argon.
- (C) + 4 10⁻³M de NC-CH₂-Cl sous CO₂.

⁵⁴ O. Scialdone, A. Galia, C. Belfiore, G. Filardo, G. Silvestri, Ind. Eng. Chem. Res., 43 5006, **2004**.

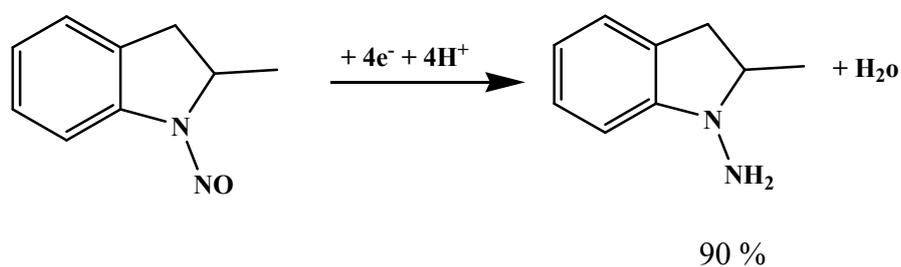
⁵⁵ O. Scialdone, A. Galia, G. Filardo, A.A. Isse, A. Gennaro, Electrochimia Acta, 54 634, **2008**.

Les électrolyses préparatives montrent la formation de l'acide avec un bon rendement faradique (62 %) à un potentiel de travail moins cathodique de 0.5 V⁵⁶.

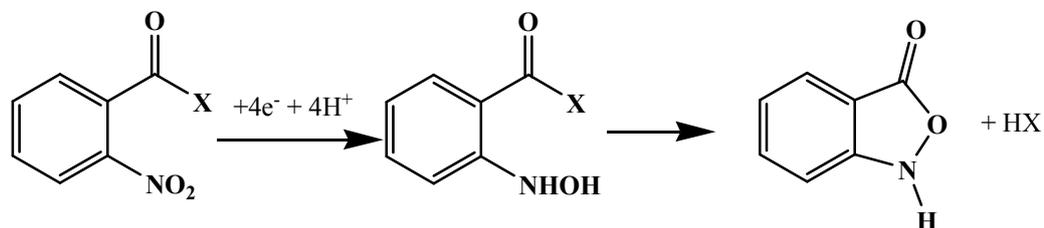
II.6.3- L'électroréduction des dérivés nitrés :

II.6.3.1- Synthèse des dérivés d'indoles et anthraniles :

1°/La réduction électrochimique du N-nitroso-2-méthylindoline conduit à la N-amino-2-méthylindoline, substance utilisée pour la préparation de produits pharmaceutiques⁵⁷.



2°/Condensation intramoléculaire :

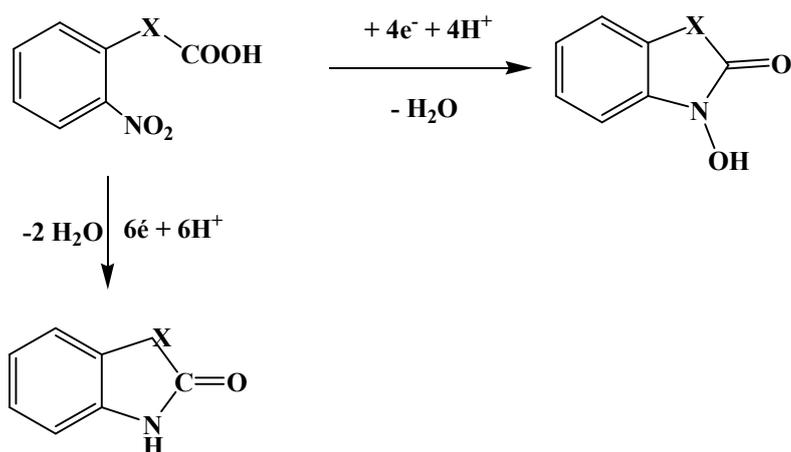


X= OH, OR, NH₂⁵⁸.

⁵⁶ A.A. Isse, A. Gennaro, J. Electrochem. Soc. 149, D113, 2002.

⁵⁷ K.L. Weise, G. Valentin, A. storck, R. mauge, A. Cohen, J. Appl. Electrochem., 16, 836, 1986.

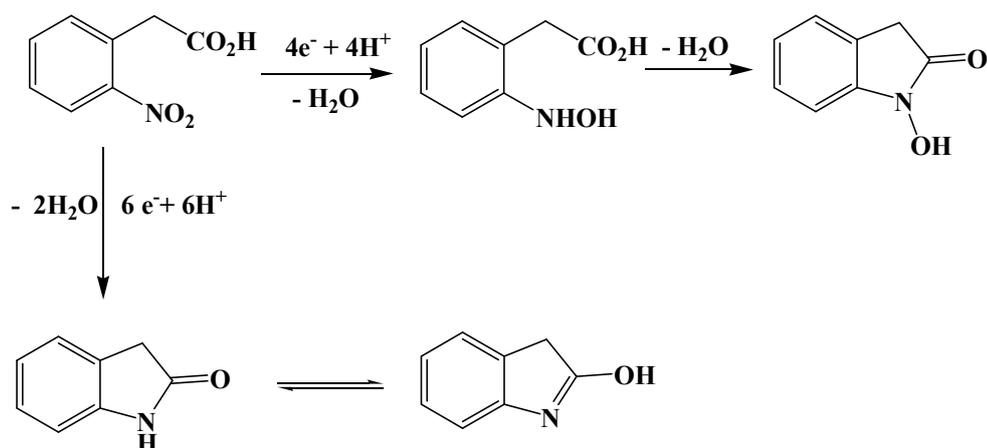
⁵⁸ R. Hazard et A. Tallec, Bull. Chim. Fr. 121, 1974.



X=CH₂, CHOH, CO⁵⁹.

Le milieu le plus favorable est constitué par un mélange de H₂SO₄ 1N+ éthanol (1/1). L'électrolyse à potentiel moins négatif conduit aux composés à l'état pur avec des rendements supérieurs à 90%.

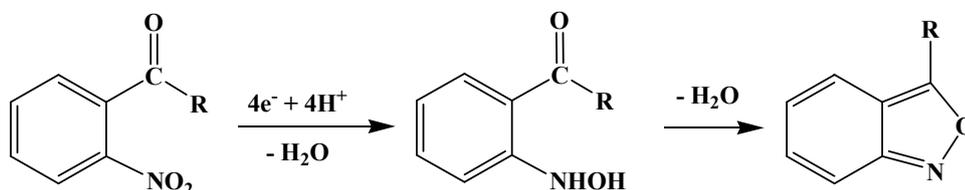
A potentiel très négatif ces mêmes composés sont obtenus mélangés aux Lactames, la proportion de ces derniers excède rarement 20%⁶⁰.



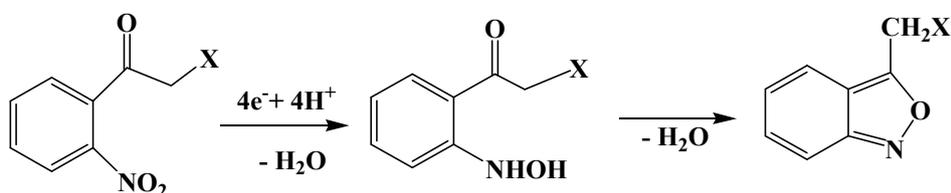
⁵⁹ R.Hazard, M.Jubault, C.Mouats, A.Tallec, *Electrochimica Acta*, N^o4, **31**, 489, 1986.

⁶⁰ R.Hazard, A.Tallec, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3040, 1973.

Dans le cas d'un substituant carbonylé juxta-nucléaire, il y a la formation de l'antranile⁶¹.

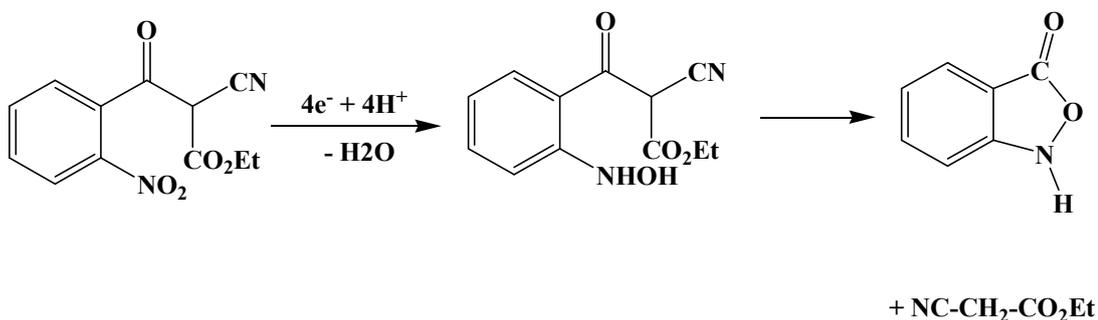


R= H, CH₃, C₆H₅.



X=CO₂H, CO₂Me, CN, COCH₃.

En milieu nettement acide, il y a formation des dérivés de l'antranile dans le cas de l'o-nitrobenzoylaétate de méthyle et de l'o-nitrobenzoylacétonitrile. Mais dans le cas de l'acide o-nitrobenzoylacétone l'antranile a été obtenu en milieu basique⁶².

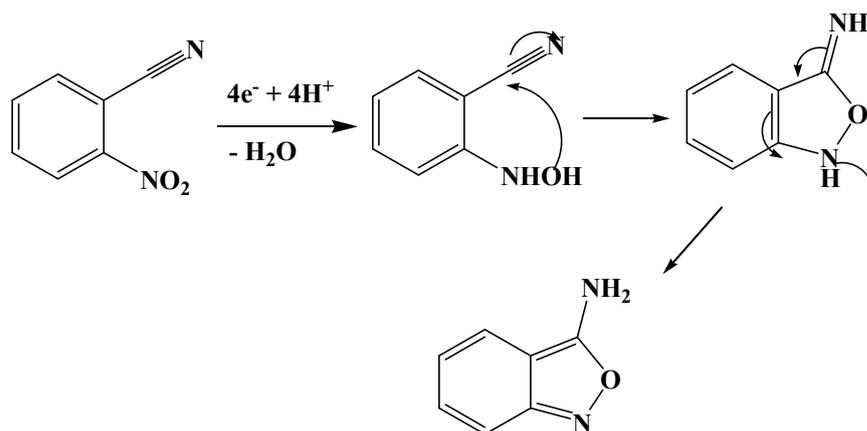


⁶¹ R.Hazard, M.Jubault, C.Mouats, A.Talleg, *Electrochimica Acta*, N^o4, **33**, p. 1335, **1988**.

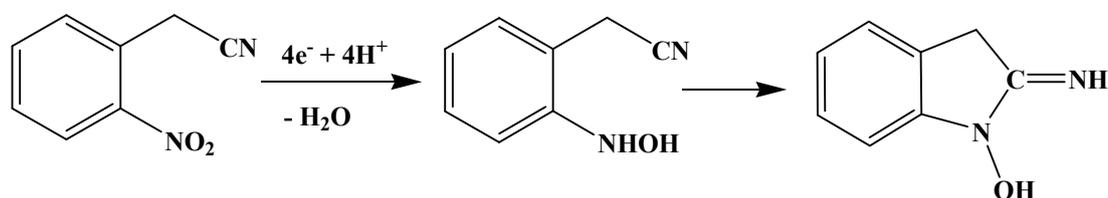
⁶² M.Jubault et al, D.Peltier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2365, **1972**.

Le dernier hétérocycle est obtenu avec de petites quantités lors de l'électrolyse de l'o-nitrobenzoylcianoacetate d'éthyle dans un milieu basique⁶³.

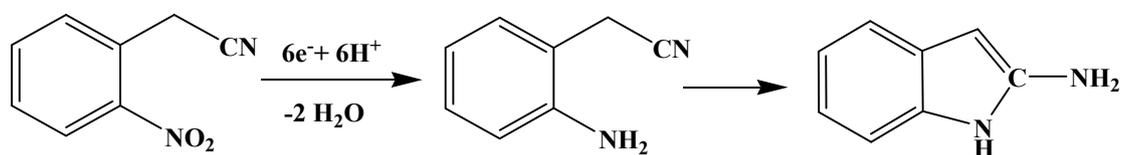
Dans le cas de 2-nitrobenzonitrile l'électro-réduction peut conduire à un 3-amino anthranile⁶⁴.



La réduction sur la première vague polarographique de 2-nitrophénylacetonitrile donne :



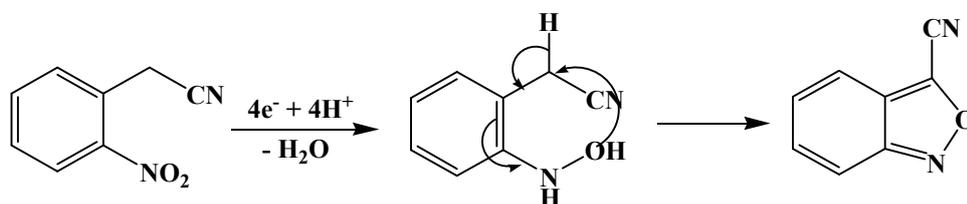
Et sur la deuxième vague:



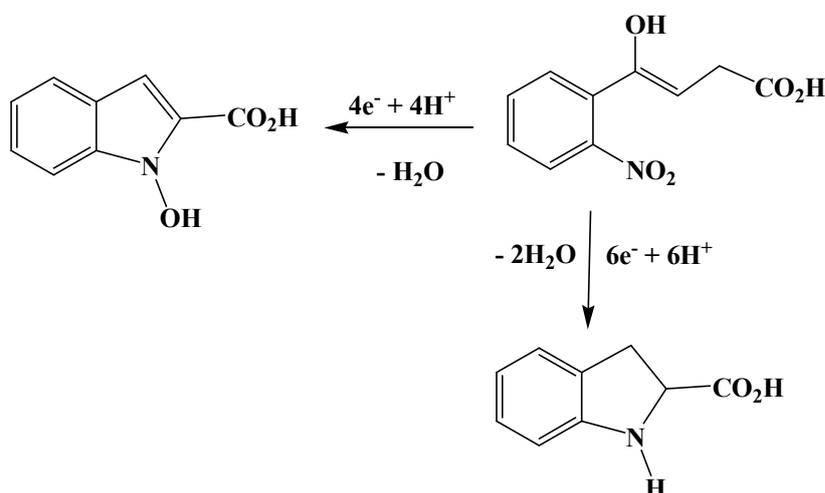
⁶³ A.Chibani, R. Hazard, M.Jubault ET A.Talleg, Bull. Soc. Chim. Fr., 795, 1987.

⁶⁴ C.Mouats, R.Hazard, E.Raoult, A.Talleg, Bull. Soc. Chim. Fr., 71, 131, 1994.

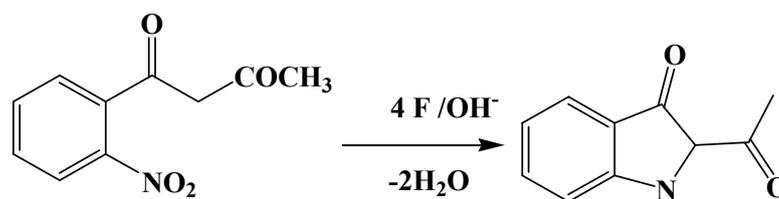
La réduction dans un tampon acétique donne le produit correspondant à l'antranile:



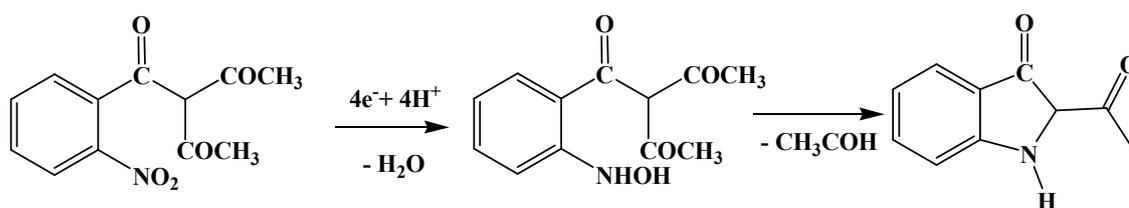
Dans le cas particulier de l'acide 2-Nitrophénylpyruvique, la déshydratation conduit à l'un ou l'autre des hétérocycles faisant intervenir la forme énolique de l'hydroxyle, tautomère de l'acide α -cétonique⁶⁵:



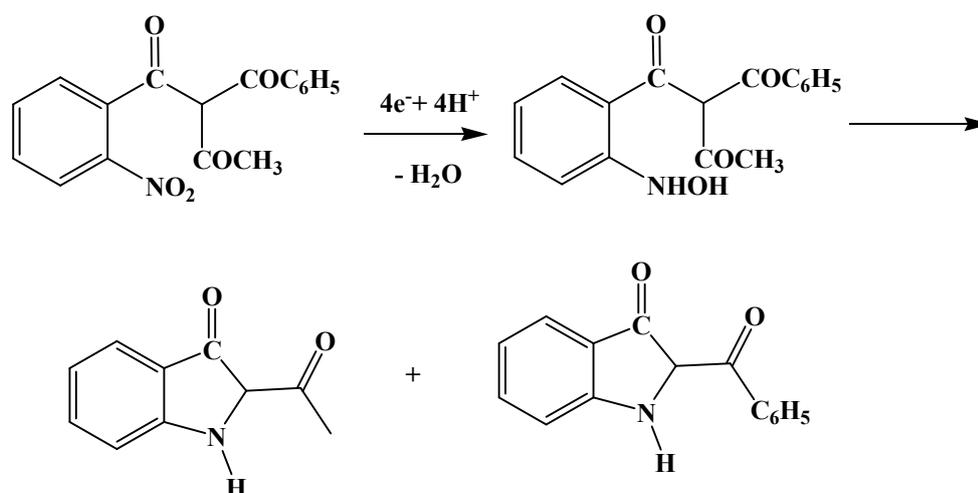
La réduction en milieu basique de 2-nitrobenzoylacétone conduit à un 2-aceto-3-indolinone avec 40-45% de rendement (ref.32).



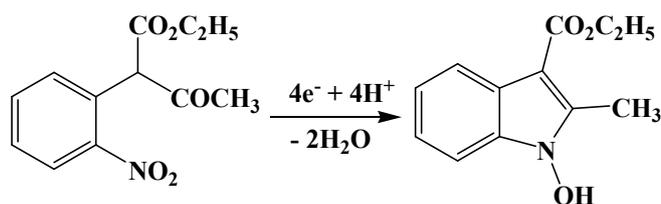
⁶⁵ G. Mennerau, G. Robic et M. M. A. Tallec, C. R. Acad. Paris, t. 273, Serie C, 1378, 1971.



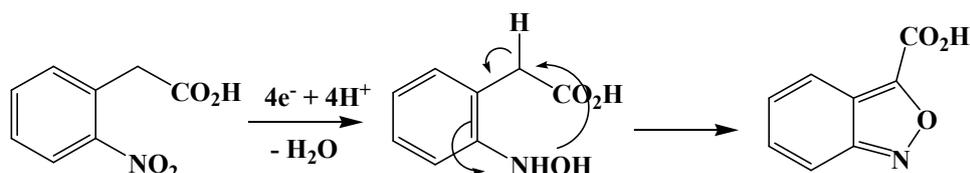
Mais la réduction de (2-nitro benzoyl) benzoylacetone conduit à un mélange :



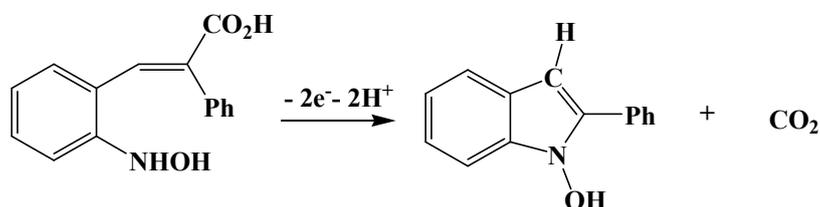
La réduction de 2-nitrophenylacetylacetate d'éthyle conduit sélectivement à N-hydroxyindole (ref. 31):



L'électrolyse de l'acide 2-nitrophenylacétique dans le tampon acétique conduit à l'antranile (ref. 30) selon :

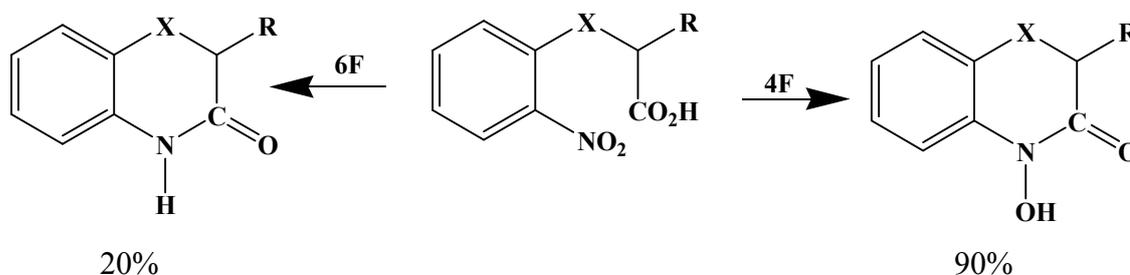


L'oxydation à l'air de l'hydroxylamine α -phénylcinnamique acide permet d'isoler de faible quantité de 1-hydroxy-2-phénylindole (**ref.28**)



II.6.3.1- Synthèse des dérivés de quinoléine :

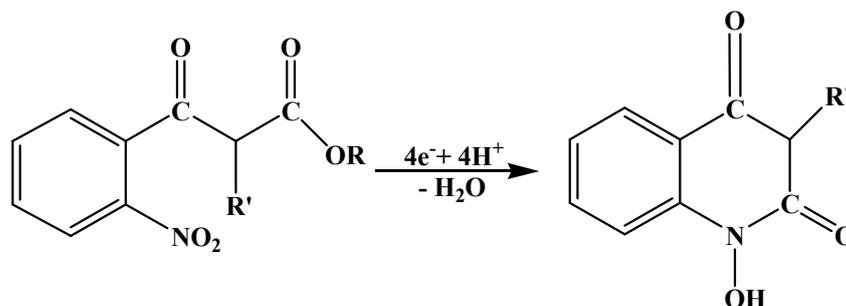
1°/Condensation intramoléculaire :



X=O, S, CO.

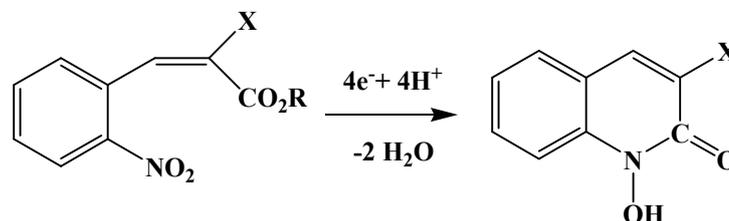
L'électrolyse à potentiel très négatif montre qu'il existe au niveau du stade phénylhydroxylamine, une compétition entre cyclisation et réduction (**ref. 36**).

La réduction des dérivés de l'acide 2-nitrobenzoylacétique donne des résultats similaires (N-hydroxyquinoléine).



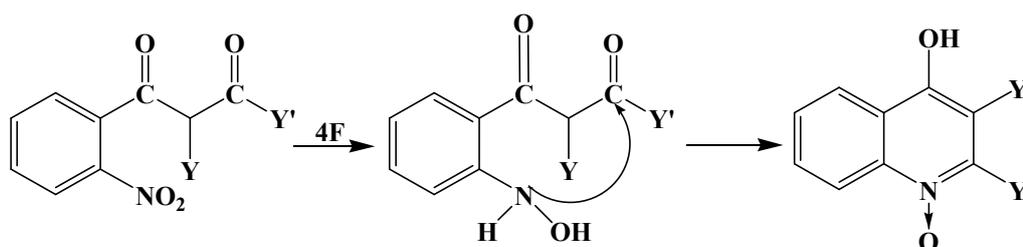
R=H ou CH₃ et R'=H, COCH₃ ou CN.

Nous obtenons également des N-hydroxyquinoléines lors de la réduction de l'acide cinnamique et ses dérivés :



X= H, CO₂H, CO₂Et. Et R= H, Et⁶⁶.

La réduction des composés 2-nitrobenzoylés donne de bons résultats pour la préparation de quinoléines N-oxyde.



Y=H , Y'=CH₃.

Y=CO₂CH , Y'=CH₃.

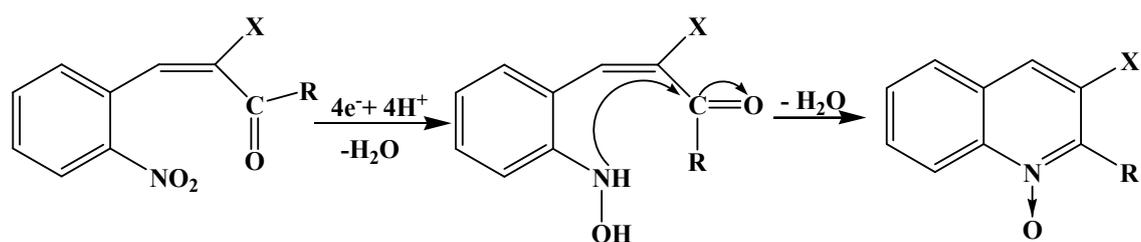
Y=COPh , Y'=CH₃.

Y=CN , Y'= Ph.

Y=COCH₃ , Y'=Ph.

Nous obtenons également des N-hydroxyquinoléines et des résultats identiques en ce qui concerne la réduction de 2-nitrobenzylidène du malonate d'éthyle :

⁶⁶ J.Siecker, C.Mouats, R.Hazard, A.Tallec, *Electrochimica. Acta.* **40**, 1669, **1995**.

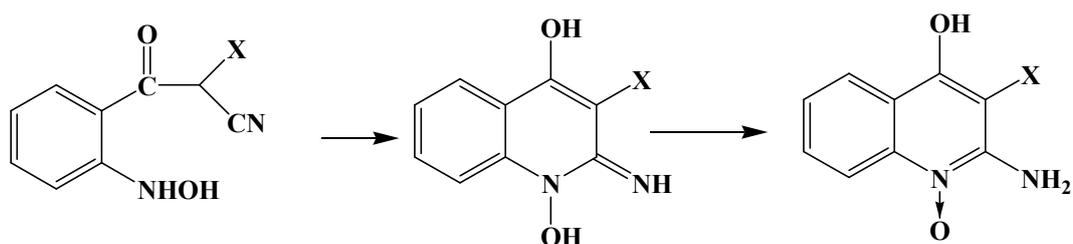


X=COCH₃. Et R=CH₃⁶⁷.

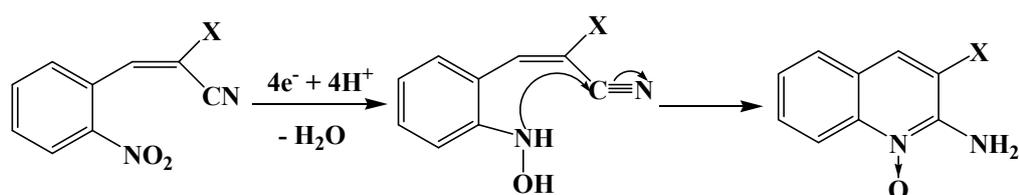
X=CO₂Et, et R=Ph.

X=CN , et R=Ph⁶⁸.

Les composés obtenus par la condensation sur la fonction nitrile se trouvent en général mélangés avec d'autres types de produits issus d'autre processus de cyclisation.



X=H, X=CO₂H.



X= CN, CPh, CONH₂⁶⁹.

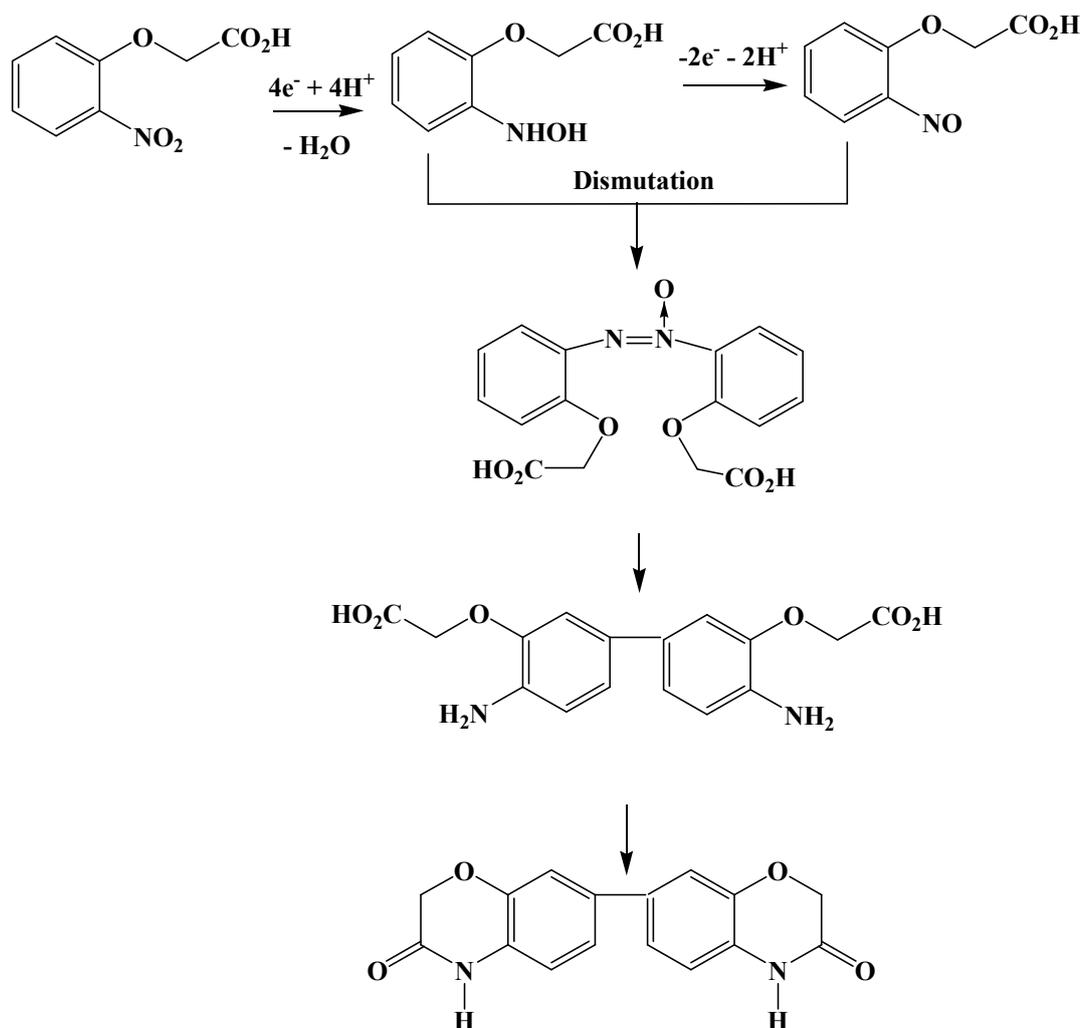
⁶⁷ H. Lund et X. Feoktistov, Acta. Chem. Scand. 23, 2482, 1969.

⁶⁸ R.Hazard, A.Tallec, Bull. Soc. Chim. Fr., 679, 1975.

⁶⁹ A. Chibani, R. Hazaed, M. Jubault et A. Tallec, Bull. Soc. Chim. Fr. 131, 1994.

2°/ Autre type de cyclisation :

Dans le tampon ammoniacal, l'électroréduction de l'acide 2-nitrophenoxyacétique et l'acide 2-nitrothiophenoxyacétique donne un autre type de cyclisation par l'effet de dismutation (ref. 35):



CHAPITRE III

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES FAMILLES DES COMPOSES OBTENUS

III- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES FAMILLES DES COMPOSES OBTENUS

III.1- LES DERIVES DE LA QUINOLEINE :

III.1.1- Introduction :

Les composés de la famille de quinoléine sont largement utilisés comme composé de base pour faire des drogues (particulièrement médecines antimalariques), des fongicides, des biocides, des alcaloïdes, des colorants, des produits chimiques en caoutchouc et des aromatisants. Ils sont également employés comme catalyseurs, inhibiteurs de corrosion, préservatifs du bois, et comme dissolvants pour des résines et des terpènes. Ils sont employés dans la chimie de complexe comme catalyseurs. Ils sont aussi employés en tant qu'agent antimousse dans le domaine de raffinage du pétrole.

Tetrahydroquinoline contenant des substituants simples ou complexes sont utilisés en tant que médicament⁷⁰ (Les activités antibactériennes in vitro ont prouvé qu'aucun composé n'a eu un plus large spectre d'activité que le 1,2-dihydro-1-hydroxy-2-oxoquinoline⁷¹), pesticides, antioxydants et inhibiteurs à la corrosion⁷². Par exemple : l'oxamnique ; un schistosomicide, nicainoprol (un drogue antiarrhythmique)⁷³ et virantmycine (un antibiotique antiviral)⁷⁴ sont bien connus. La quinaldine est employé dans la préparation des drogues d'anti-malaria. 2-méthylquinoline est employé dans les colorants solubles d'huile de fabrication, les colorants de nourriture, les pharmaceutiques, les indicateurs de pH et d'autres composés organiques.

L'acide Quinaldique est un quinoline substituée par un acide carboxylique à la position 2, un catabolite de tryptophane (acide aminé aromatique de chaîne latérale).

⁷⁰J.V.Johnson, S. Rauckman, P. D. Baccanari et B. Roth, J. Med. Chem., 32, 1942, **1989**.

⁷¹ G. Savitha et P.T. Perumal Tetrahedron Lett. 47, 3589, **2006**.

⁷² R.W.Carling, P. D. Leeson, A. M. Moseley, R.Baker, A. C. Foster, S. Grimwood, J. A. Kemp et G. R. Marshall, J. Med. Chem. 35, 1942, **1992**.

⁷³ G. O. Kokwaro et G. Taylor, Drug Chem. Toxicol. 13, 347, **1990**.

⁷⁴ T. Kimura, S. Imanishi et M. Arita, J. Cardiovasc. Pharmacol. 13, 767, **1989**.

La quinazolinediazanaphthalène en positions 1 et 3, est employée comme intermédiaire de produit chimique pour faire des médicaments et d'autres composés organiques.

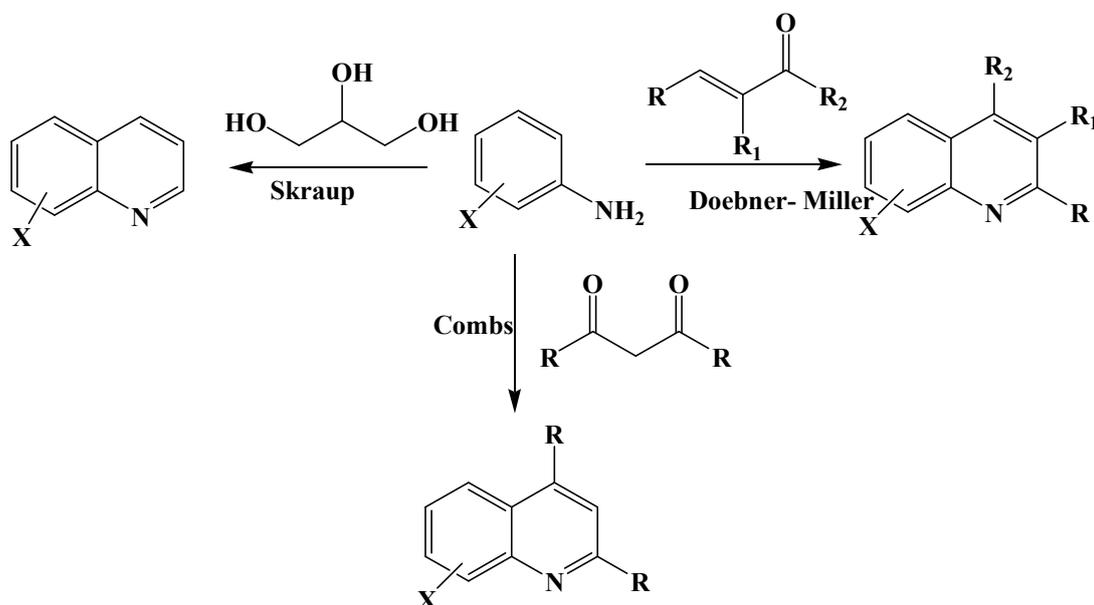
C'est une structure fondamentale dans certains agents d'anti hypertensifs tels que le prazosin et le doxazosin qui sont vaso-dilatateur périphérique. Quinoxalinediazanaphthalene en positions 1 et 4, est employée comme intermédiaire de produit chimique pour faire des fongicides et d'autres composés organiques⁷⁵.

En raison de leur importance médicale, variétés de dérivés de tétrahydroquinoléine ont été synthétisés par différentes méthodes.

III.1.2- Synthèse à partir des dérivés de l'aniline :

III.1.2.1- Réaction de Skraup, Miller et Combs:

Les synthèses classiques⁷⁶ de Skraup et Doebner-von Miller sont très semblables, implique de chauffage anilines avec glycérol et acroléine en présence d'un acide fort, avec les deux méthodes également nécessitant un oxydant. La méthode de Combs comporte de chauffage anilines avec acétylacétone.



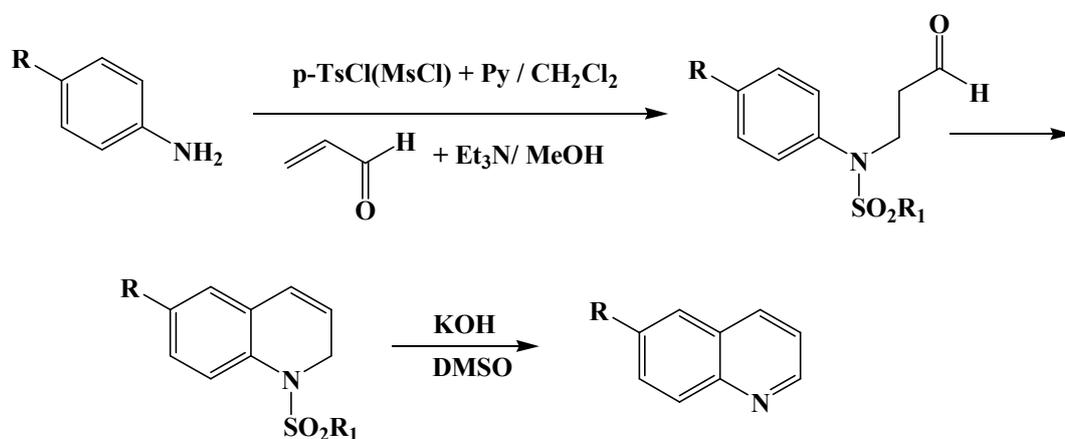
⁷⁵ J. L. Stanton, N. Gruenfeld et J. E. Babiarz, J. Med. Chem., 26, 9, 1983.

⁷⁶ V.V. Konznetozov, L.V. Vargas Méndez et C.M. Meléndez Gomez, Current Organic Chemistry, 9, 141, 2005.

Ces synthèses présentent des inconvénients considérables tels que, le milieu est fortement acide, ce qui rend difficile d'isoler le produit à partir du mélange brut. En outre, des réactions de anilines méta-ou 3,4-disubstitués normalement donner un mélange de régioisomères, qui sont également difficiles à séparer. En cas de la synthèse Combes, l'utilisation d'asymétrique 1,3-dicétones complique le procédé de séparation.

III.1.2.2- Réaction de Fukuyama :

Fukuyama⁷⁷ et ses collègues décrit une nouvelle voie de synthétisé des quinoléines substituées à partir des anilines par la cyclisations de 3 - (N-aryl-N-sulfonylamino)propionaldehydes, qui à leur tour sont préparés de façon simple par un traitement de p-substitués anilines avec le p-TsCl (chlorure de *p*-toluenesulfonyl) ou MsCl (chlorure de méthanesulfonyl) et de pyridine dans CH₂Cl₂ (dichlorométhane) à température ambiante, suivie d'une addition de Michael de l'acroléine en présence triéthylamine et méthanol.



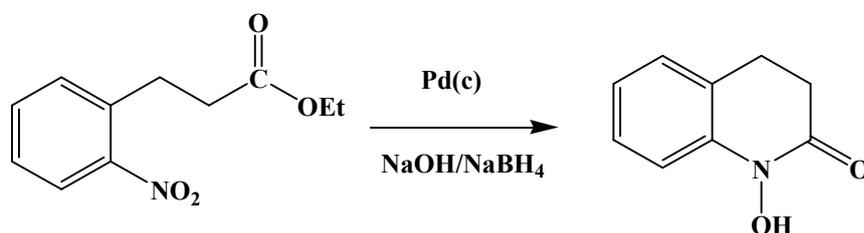
III.1.3- Synthèse à partir des dérivés de nitré :

III.1.3.1- Synthèse du 3,4-dihydro-1-hydroxy-2-oxoquinoléine :

Une solution de 3-(2-nitrophényl) propionate d'éthyle (0.1 moles) dans le dioxane est ajoutée pendant 5 min à une suspension de palladium sur charbon dans 20

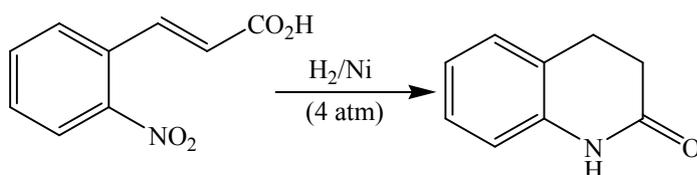
⁷⁷ T. Fukuyama, H. Tokuyama, M. Sato, T. Ueda, *Heterocycles*, , 54, 105, 2000.

ml d'hydroxyde de sodium (2%) contenant du sodium borohydrure (0.025 mole). Un courant d'azote passe par le mélange pendant 15 min.



L'extraction par le chloroforme donne 75% du composé (des plaques incolores) dans l'éthanol. F=117-118°C⁷⁸.

III.1.3.2- Synthèse du 1.2.3.4-tetrahydro-2-oxoquinoléine :



L'hydrogénation de l'acide o-nitrocinnamique dans l'éthanol en présence du Nickel de Raney et sous une pression de 4 atmosphères, donne la 1, 2, 3,4-tetrahydro -2-quinolone avec un rendement de 95%, F=167°C, le chauffage de ce composé dans l'eau de baryte sous pression 140-150°C donne le sel de baryum de l'acide 2-aminohydrocinnamique qui est transformé ultérieurement en sel de sodium suivant le procédé de Mayer⁷⁹.

⁷⁸ R.T.Coutts, D.Noble, D.G.Wibberley, J. Pharm. Pharmacol., 16, 773, **1964**.

⁷⁹ J.L.Guthrie, N.Robfohm, Org. Synth. Coll. 4, 513, **1963**.

III.2- LES DERIVES D'INDOLINE :

III.2.1- Introduction :

Indolines et leurs dérivés oxydés (compris dans la famille des indoles et oxindoles) ont un intérêt pharmaceutique très important, qui apparait dans de nombreux produits naturels biologiquement actifs⁸⁰.

Les composés de type indoline constituent les blocs de base des alcaloïdes de type tryptamine comme la sérotonine (un neurotransmetteur), la mélatonine, la psilocybine (une substance hallucinogène), la diméthyltryptamine (5-MeO-DMT) ou encore le LSD (l'acide diéthylamide lysergique).

Parmi les autres composés dérivés de l'indoline, on peut citer l'auxine (une hormone des plantes), l'indométacine (un anti-inflammatoire) ou le pindolol (un bêtabloquant)⁸¹.

Une gamme des procédures utilisant des métaux de transition tels que Pd⁸², Ni⁸³ et Rh⁸⁴ ont été publiée, Malgré ce progrès, il reste encore un grand besoin de développer des systèmes plus pratiques et orientée vers la diversité catalytique qui peuvent accueillir ces caractéristiques attractifs comme matières premières facilement accessibles, des conditions réactionnelles douces et des produits secondaires non toxiques^{85,86}.

⁸⁰ I. W. Southon, D. J. Buchingham, Dictionary of Alkaoids, G. A. Cordell, J. E. Saxton, M. Shmma, Eds.; Chapman and Hall: New York, **1989**.

⁸¹ J. Chang, H. Heieh, C. Chang, K. Hsu, Y. Chiang, C. Chen, C. Kuo, J. Liou, J. Med. Chem., 49, 6656, **2006**.

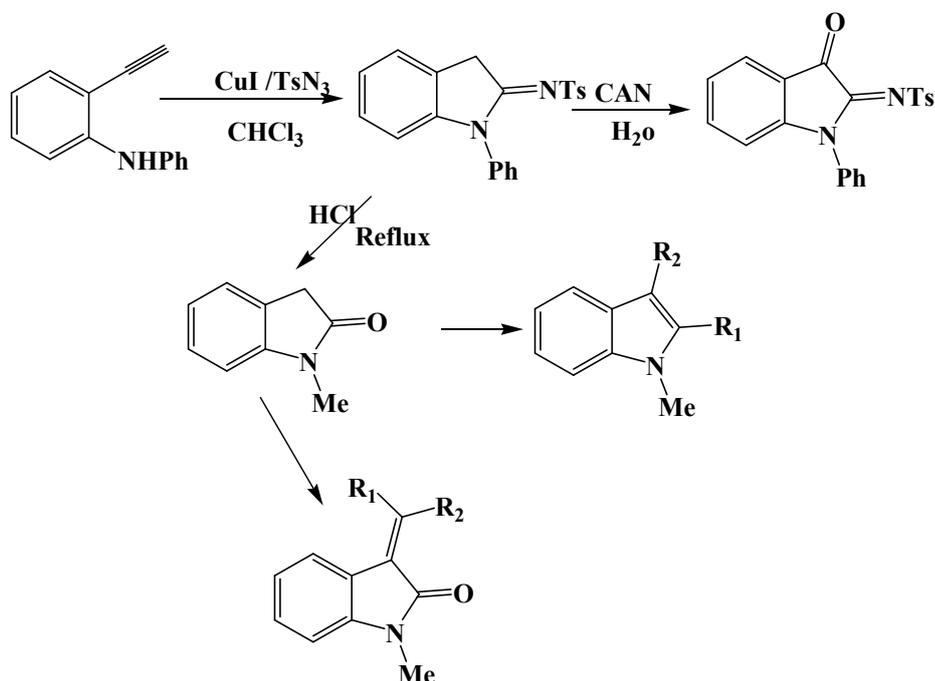
⁸² R. Omar-Amrani, A. Thomas, E. Brenner, R. Schneider, Y. Fort, Org. Lett., 5, 2311, **2003**.

⁸³ R. Shintani, T. Yamagami, T. Hayashi, Org. Lett., 8, 4799, **2006**.

⁸⁴ R. Lira, J. P. Wolfe, J. Am. Chem. Soc., 126, 13906, **2004**.

⁸⁵ R. R. Poondra, N. J. Tumer, Org. Lett., 7, 863, **2005**.

⁸⁶ D. G. Michael, M. A. Kerr, Org. Lett., 7, 4777, **2005**.

III.2.2- Synthèse du l'indoline substitué :

Cette réaction est appliquée à grande échelle⁸⁷. Le traitement d'un mélange de 1.0 g de 2-éthynyl-N-phénylaniline et du p-toluènesulfonylazide (TsN) par l'iodure de cuivre (CuI, 20mole) donne le dérivé indoline correspondant avec un rendement de 72%. Les composés indoliniques obtenus est oxydé lors du traitement de 2-sulfonyliminoindolines avec du nitrate d'ammonium et de cérium (IV) (CAN)⁸⁸ (le produit obtenu est appelé isatine, qui présente la base des produits qui ont une bioactivités très intéressante⁸⁹). L'hydrolyse de 2-sulfonyliminoindoline en milieu acide dans certaines conditions, donne le dérivé 1-méthylloxindole avec un bon rendement (les espèces oxindoles sont considérées comme des éléments constitutifs importants dans la synthèse organique et la chimie pharmaceutique⁹⁰).

⁸⁷ J.Y. Eun, C. Sukbok, *Org. Lett.*, 10, 1163, 2008.

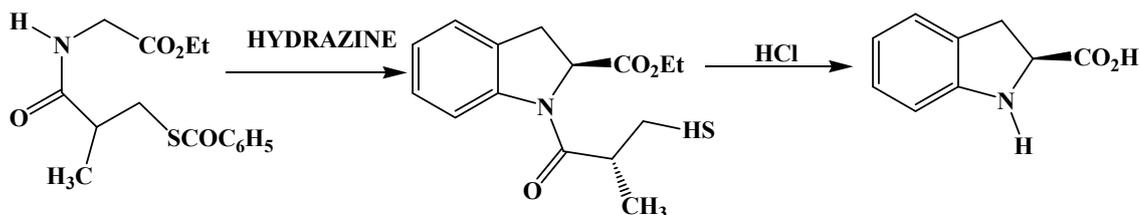
⁸⁸ C. Escolano, L. Vallverdu', K. Jones, *Tetrahedron*, 58, 9541, 2002.

⁸⁹ (a) J. L. Hyatt, et al, *J. Med. Chem.*, 50, 1876, 2007. (b) W. Chu, et al, *J. Med. Chem.* 50, 3751, 2007. (c) K. L. Vine, J. M. Locke, M. Ranson, S. G. Pyne, J. B. Bremner, *J. Med. Chem.*, 50, 5109, 2007.

⁹⁰ (a) M. Inoue, H. Furuyama, H. Sakazaki, M. Hiram, *Org. Lett.*, 3, 2863, 2001. (b) M. Kaiser, M. Groll, C. Renner, R. Huber, L. Moroder, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 780, 2002. (c) B. K. Albrecht, R. M. Williams, *Org. Lett.*, 5, 197, 2003. (d) S. Lin, Z-Q. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 6347, 2004. (e) T. Miura, Y. Takshashi, M. Murakami, *Org. Lett.*, 9, 5075, 2007.

En effet, il est connu que les oxindoles sont facilement traités pour donner des dérivés indoles 2,3-disubstitués⁹¹ ou 3-alkylideneoxindoles⁹², qui sont des intermédiaires métaboliques intéressants⁹³.

III.2.3- Synthèse du l'acide indolinecarboxylique-2 :



La réaction du 2-(3-(benzoylthio)-2-méthyl propanamide) acétate d'éthyle par l'hydrazine, donne ((R) du propanoyl de -3- mercapto-2-méthyl) indoline-2-carboxylate d'éthyle (S) 1.

1.5g (0.005 mole) du produit **1** est dissout dans 30ml de MeOH. 5.5 ml de KOH (2N) préalablement désoxygénés par un courant l'azote pendant 5 minutes, sont ajoutés à la solution. Le mélange est abandonné à température ambiante pendant 2 heures sous courant d'azote. La solution est diluée avec 70 ml de H₂O, extraite par 2 fois 50 ml d'éther.

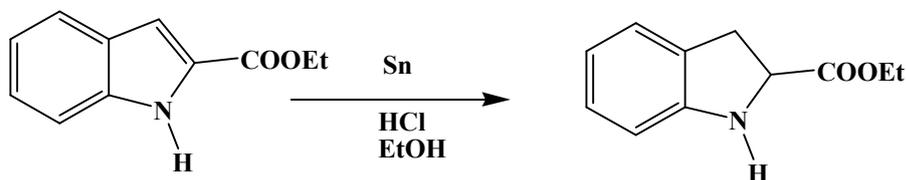
La phase aqueuse est acidifiée avec l'acide chlorhydrique concentré, est réextraite par 3 fois 40 ml de CH₂Cl₂. Les phases organiques sont réunies, séchées sur Na₂SO₄, le solvant est éliminé sous vide, le produit obtenu est le carboxylate d'éthyl de l'indoline de propionyl 1-(3-mercapto-2(s)-méthyl)-2(s). Ce produit a été hydrolysé dans l'acide HCl 1N; il donne l'acide (S)-indoline -2-carboxylique. F=120-130°C⁹⁴.

⁹¹ (a) M. Mohanmmadi, G. McMahon, L.Sun, C. Tang, P. Hirth, B. K. Yeh, S. R.Hubbard, J. Schlessinger, *Science*, 276, 955, **1997**.(b) M. E. M. Noble, J. A. Endicott, L. N. Johnson, *Science*, 303,1800, **2004**. (c) R. Yanada, S. Obika, Y. Kobayashi, T. Inokuma, M. Oyama, K. Yanada, Y. Takemoto, *AdV. Synth. Catal.*, 347, 1632, **2005**.

⁹² (a) A. Deberly, D. Abenheim, J. Bourdais, *J. Heterocycl. Chem.*, 12, 1087, **1975**. (b) J. Bergman, R. Carlsson, B. Sjöberg, *J.Heterocycl. Chem.*, 14, 1123, **1977**.

⁹³ (a) W Roy. Daisley, J. Walker, *Eur. J. Med. Chem.*, 47, **1979**.(b) P. Bruni, L. Cardellini, B. Cardillo, G. Tosi, *J. Heterocycl. Chem.*, 19, 211, **1982**. (c) J. R. Suresh, U. K. Syam Kumar, H. Ila, H. Junjappa, *Tetrahedron*, 57, 781, **2001**.

⁹⁴ G.Tsatsas, N.Vassiliadou et N.Choulis, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 2617, **1964**.

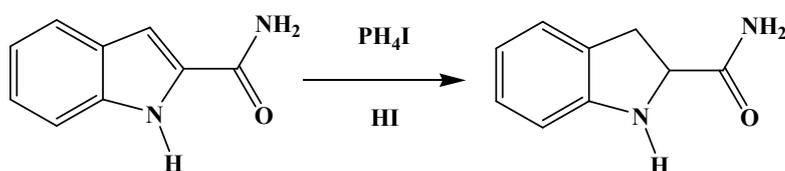
III.2.4- Synthèse de l'indoline-2-Carboxylate d'éthyle :

Dans un récipient contenant 450 ml d'éthanol absolu, on dissout 45.2 g (0.238 mole) de l'indole-2-Carboxylate d'éthyle. La solution est refroidie dans un bain (éthanol + glace) puis saturée avec du chlorure d'hydrogène sec. Le métal granulaire de Sn (84.2 g. 0.710 mole) est ajouté. Le récipient est scellé dans un autoclave de capacité 1.4 l, refroidi à l'avance, dont toutes les surface sont enduites d'huile de silicone. Le mélange est agité à la température ambiante pendant 36 heures, le contenu est filtré et abandonné à une température de -15°C pendant une nuit.

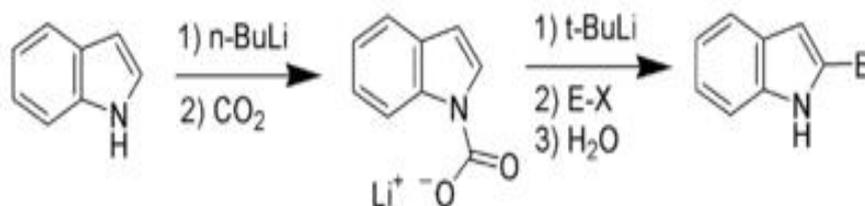
Le complexe cristallin jaune de Sn, (73.6 g) F = 108-117°C, dissout dans 750 ml d'éthanol absolu est traité avec un courant d'ammoniaque anhydre jusqu'à pH=8. Le résidu cristallin, obtenu par l'évaporation de l'éthanol, est trituré dans 700ml d'éther, filtré et lavé avec l'éther. Le filtra étheré est extrait par 300 ml d'eau.

Les sels basiques de Sn sont éliminés dans l'eau. La phase étherée est séchée sur sulfate de magnésium, puis évaporée, 33.82 g d'huile sont obtenus, une solidification spontanée est observée. Le 2- indolinecarboxylate d'éthyl obtenu est recristallisé dans 15 ml d'hexane, m=28.5 g (62.5%), F=54.1-56.9°C⁹⁵.

⁹⁵ J.L.Staton, J. Med. Chem. 26, 1267, 1983.

III.2.5- Synthèse de l'indoline carboxamide-2:

L'indole -2-carboxamide est réduit en présence de PH_4 et l'acide HI concentré en DL- indoline-2-carboxamide, l'hydrolyse de ce dernier donne aisément l'acide-2-indole carboxylique⁹⁶.

III.2.6- Synthèse de 2-alkyl indole :

E : électrophile.

À condition d'effectuer en premier lieu une protection de la fonction azotée, il est donc possible de déprotoner le carbone en position 2, en utilisant par exemple du butyllithium ou du diisopropylamide lithium (LDA). Le carbanion résultant est un nucléophile très puissant, qui peut donc réagir avec des composés électrophiles⁹⁷.

III.4- LES DERIVES AZOXY :

Le groupe fonctionnelle azoxy, bien que relativement rare, se retrouve dans plusieurs produits naturels et composés cristallins liquides. Les arènes d'Azoxy sont les matériels de base pour les dispositifs électroniques dus à leurs propriétés cristallines liquides⁹⁸, ils sont également utilisés comme des produits thérapeutiques, des inhibiteurs de

⁹⁶ E.J.C. Ronald, J. Mc. Canelly, S. Sachdev, J. Am. Chem. Soc., **22**, 2480, **1970**.

⁹⁷ J. Bergman et L. Venemalm, J. Org. Chem. **57**, 2495, **1992**.

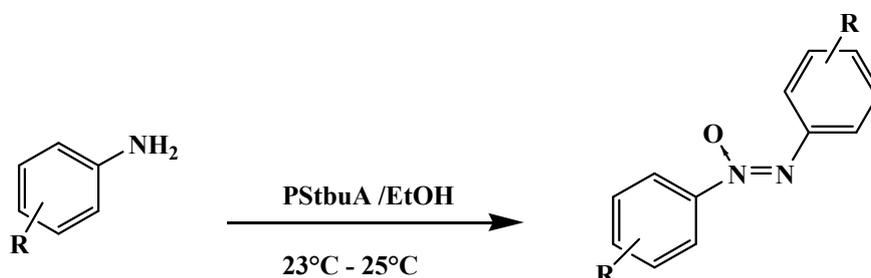
⁹⁸ A.B.E. Vix, P. Muller-Buschbaum, W. Stocker, M. Stamm et J.P. Rabe, Langmuir, **16**, 10456, **2000**.

polymères, des stabilisateurs, des colorants, des agents réducteurs et des réactifs analytiques^{99,100}.

Les Azoxyarènes ($\text{ArN}=\text{N}(\text{O})\text{-Ar}'$) sont parmi les composés organiques contenant de l'azote les moins fréquents. En termes d'oxydo-réduction, ils sont en équilibre avec les hydrazines ($\text{ArNH-NHAr}'$), azoarènes ($\text{ArN}=\text{N-Ar}'$), hydrazones ($\text{ArAr}'\text{C}=\text{N-NH-Ar}''$) et diazoxy composés ($\text{RN}(\text{O})=\text{N}(\text{O})\text{-R}'$)¹⁰¹. Les dérivés azoxybenzène présentent des propriétés des liquides cristallins et ont été utilisés dans la synthèse des polymères¹⁰², les composés contenant le groupe azoxy méthylène sont des produits cancérigènes, car ils peuvent être métabolisés en carbocations qui attaque l'ADN¹⁰³.

La plupart des hydrazines 1,2-disubstitués et azoarènes sont métabolisés chez l'homme par l'intermédiaire azoxy¹⁰⁴. Nous présentons deux exemples de synthèse des azoxy.

III.4.1- A partir des dérivés aminés :



Le peroxymonosulfate de tetrabutylammonium (PStbuA) (17.5g) a été ajouté à une solution d'éthanol absolu (125 ml) contenant une aryle amine (0.025 mole) (fraîchement préparée). La réaction a été mélangée sous l'air libre (23–25°C).

⁹⁹ M. Gamberini, M.R. Cidade, L.A. Valotta, M.C.S. Armelin et L.C.C. Leite, *Carcinogenesis*, 19, 147, **1998**.

¹⁰⁰ J.M. Huang, J.F. Kuo et C.Y. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* 55, 1217, **1995**.

¹⁰¹ P. A. S. Smith, *Derivatives of Hydrazine and Other Hydronitrogens Having N-N Bonds*; Benjamin/Cummings: Reading, Mass., **1983**.

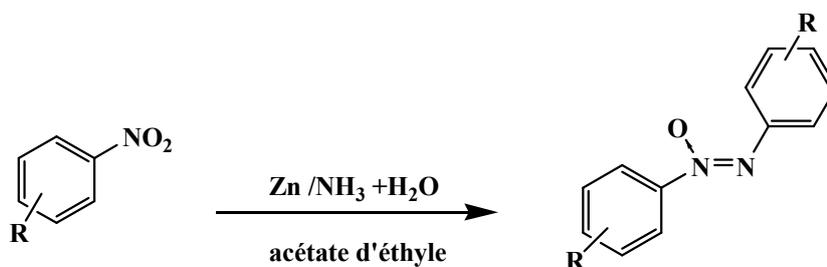
¹⁰² J. M. Huang, J. F. Kuo, C. Y. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 1217, **1995**.

¹⁰³ W. Lijinsky, J. E. Saavedra, M. D. Reuber, *Cancer Research*, 45, 76, **1985**.

¹⁰⁴ M. Gamberini, M. R. Cidade, L. A. Valotta, M. C. S. Armelin, L. C. C. Leite, *Carcinogenesis*, 19, 147, **1998**.

L'éthanol a été évaporé sous vide et le produit a été extrait par l'addition de l'acétate éthylique anhydre suivi de filtration simple. L'évaporation du dissolvant a donné l'aryle azoxy (rendement 94.5%)¹⁰⁵.

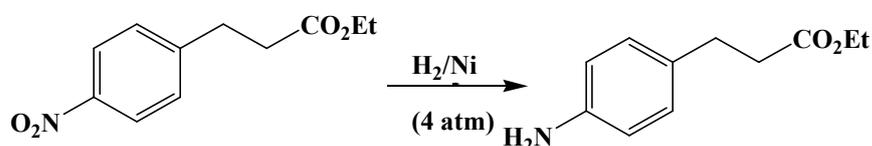
III.3.1- A partir des dérivés nitrés :



À une solution de nitro-arène (0.5 mmol) dans 1 ml de BF₄, du zinc (2 mmol) NH₃ (1.5 mmol) et l'eau (0.1 ml) ont été ajoutés puis laissés à la température ambiante et à l'air libre pendant 15-20 heures avec une agitation régulière. Une solution de (3×5 ml) acétate d'éthyle en hexane (30 –50%) a été ajoutée au mélange avec une agitation vigoureuse pendant 5 minutes. Les extraits organiques combinés ont été concentrés à sec. Le produit brut a été encore purifié en passant par une petite colonne de gel de silice¹⁰⁶.

III.3- LES DERIVES AMINES :

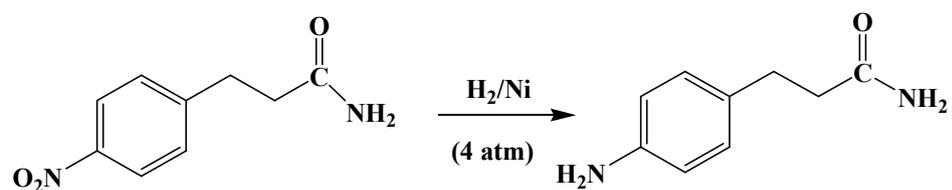
III.3.1-Synthèse du 4-aminohydrocinnamate d'éthyle :



Par hydrogénation catalytique du 4-nitro hydrocinnamate d'éthyle dans l'éthanol et en présence de Nickel de Raney et sous pression de 4 atm., le filtrat, après addition de l'eau, laisse déposer des cristaux de p-aminohydrocinnamate d'éthyle F= 34°C (25% de rendement) après recristallisation dans l'éther de pétrole.

¹⁰⁵ A.R. Rezaeifard, M.Tafarpour, M.A. Naseri et R.Shariati, Dyes and Pigment 76, 3, 840, 2008.

¹⁰⁶ F.A. Khan et Ch.Sudheer. Teterahedron Lett.. 50, 26, 3394, 2009.

III.3.2--Synthèse de 4-aminohydrocinnamide :

Il est obtenu par l'hydrogénation en présence de Nickel de Raney dans l'éthanol et sous pression de 4 atmosphères du dérivé nitré. Après l'élimination du catalyseur et la concentration du filtrat, l'amide précipite par addition d'eau F=143°C¹⁰⁷.

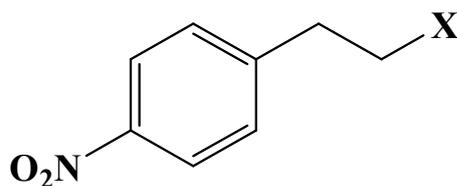
¹⁰⁷ CW Shopee, J. Chem. Soc. 968, **1930**.

CHAPITRE IV

REDUCTION DES DERIVES DE L'ACIDE *P*- NITROHYDROCINNAMIQUES

IV- REDUCTION DES DERIVES DE L'ACIDE

4-NITROHYDROCINNAMIQUE:



I : X= COOH.

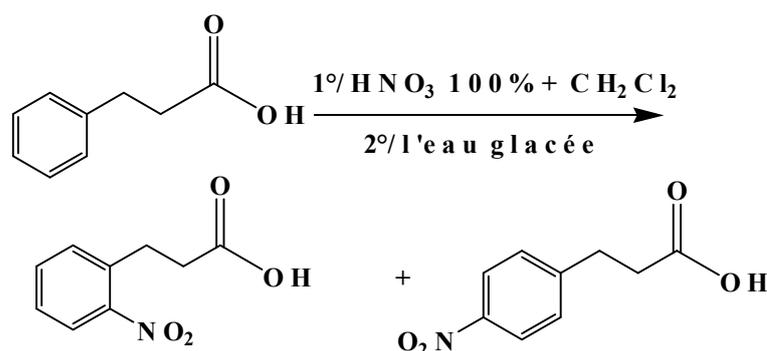
II: X= COOC₂H₅.

III: X= CONH₂.

IV: X= CN.

IV.1-SYNTHESE DES PRODUITS DE DEPART:

IV.1.1- La synthèse de l'acide 4-nitrohydrocinnamique :



Un mélange de l'acide nitrique concentré (100% ; d=1.42) et dichlorométhane (3ml/10ml) a été ajouté goutte à goutte à une solution de l'acide 3-phenylpropanoïque

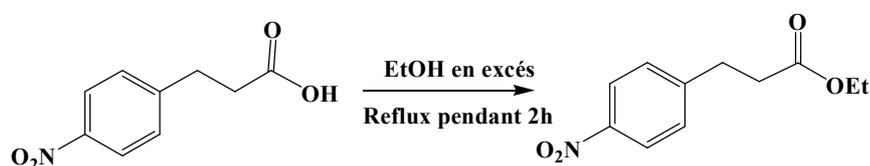
(7.5g ; 0.05mole) dissout dans 20ml de CH₂Cl₂ à 0°C. Le mélange réactionnel a été mélangé pendant une heure¹⁰⁸.

CHAPITRE IV

On a ajouté 20ml d'eau glacée et on a mélangé pendant une demi-heure à la température ambiante. La solution obtenue laisse séparer deux phases :

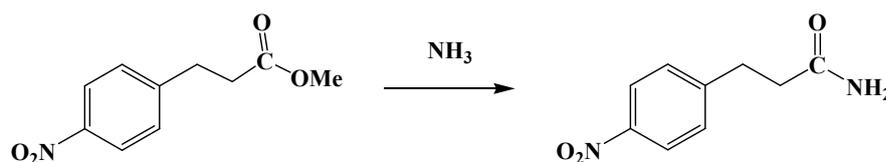
La phase aqueuse donne des aiguilles jaunes fondant à 162°C (isomère para¹⁰⁹ 69%). La phase organique donne une poudre jaune pale fondant à 112°C (isomère ortho¹¹⁰ 25%).

IV.1.2- Préparation de l'ester 4-nitro-hydrocinnamate d'éthyle:



Selon la méthode décrite dans la littérature¹¹¹, à 2g d'acide 4-nitro hydrocinnamique, nous ajoutons 24 ml d'éthanol absolu avec 1 ml d'acide sulfurique concentré. On chauffe le mélange à reflux pendant deux heures, l'extraction à l'éther donne des cristaux jaunes fondant à 31°C (eau, litt. F=32°C³).

IV.1.3- La synthèse du 4-nitrohydrocinnamide:



Le produit a été synthétisé selon la littérature¹¹²: On mélange 2.5g de l'ester

¹⁰⁸ R. J. Lewis et R.B. Moodie, J. Chem. Soc. Perkin. Trans., 2, 563, 1997.

¹⁰⁹ F.Beilestein, Annalen, 163, 132, 1872.

¹¹⁰ V. Hach, M. Protiva, Organic chemistry, 5309, 1958.

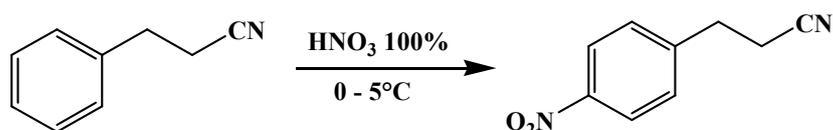
¹¹¹ C.A. Grobet et O.Weissbhch, Heltivica, Chemica. Acta. 44, 1748, 1967.

¹¹² B.S. Furniss, A. J. Hannaford, P.W. G. Smith, Ar. Tatchell, Vogel's, Practical Organic Chemistry, 5th edition, 710, 1989.

4-nitrohydrocinnamate de méthyle avec 10 ml d'ammoniaque concentré (d= 0.88). Le mélange est agité pendant quelques minutes, on laisse le mélange réactionnel pendant 24 heures; des cristaux de couleur jaune pale précipitent, F= 122°C (eau ; litt. 124°C³).

CHAPITRE IV

IV.1.4- La synthèse du 4-nitrohydrocinnamonitrile:



Dans un ballon placé dans un bain de glace, on introduit (en agitant) 2.5g (0.013mole) de l' hydrocinnamonitrile et 12 ml d'anhydride acétique, quand la température devient 0°C, une solution de 0.5ml d'acide nitrique concentré (d=1.42) dissout dans 5ml d'acide acétique glacial, est ajoutée goutte par goutte pendant un quart d'heure (la température ne doit pas dépasser 5°C pendant l'addition). La réaction est laissée pour une nuit à température ambiante^{113,114}.

La précipité obtenu est filtré et recristallisé dans l'éthanol et donne des aiguilles jaunes fondant à 79°C.

IV.2-REDUCTION DANS LE MILIEU ACIDE SULFURIQUE (pH=0):

IV.2.1- Etude polarographique:

En milieu acide sulfurique (0.5 mol.L⁻¹. pH=0), le polarogramme des composés présente deux vagues successives (fig.1) ; la première est à 4 électrons. La seconde est à 2 électrons; correspondants successivement à la réduction de la fonction nitro en hydroxylamine puis en amine¹¹⁵.

¹¹³ R. E. Buckles, M. P. Bellis, Org. Synth, 33, 60, 1953.

¹¹⁴ Mills, Evans, J. Chem. Soc. 117, 1035, 1920.

¹¹⁵ M. Heyrovsky, S. Vavricka, J. Electroanal. Chem., 28, 409, 1970.

Comme dans l'éthanol, nous avons étudié l'effet du méthanol et de l'acétonitrile sur le déplacement des potentiels de demi-vague. Ceux-ci sont rassemblés dans le tableau 1.

CHAPITRE IV

Tableau 1 : Différents potentiels de demi-vague dans les trois solvants

H₂SO₄ 0.5mol.L ⁻¹ (pH=0)	ETHANOL		METHANOL		ACETONITRILE	
	E₁	E₂	E₁	E₂	E₁	E₂
	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>
acide 4-nitrohydrocinnamique	-0.19	-0.8	-0.1	-0.4	-0.16	-0.54
4-nitrohydrocinnamate d'éthyle	-0.38	-0.65	-0.21	-0.41	-0.23	-0.65
4-nitrohydrocinnamide	-0.17	-0.82	-0.18	-0.62	-0.22	-0.89
4-nitrohydrocinnamonitrile	-0.27	-1.00	-0.3	-0.92	-0.32	-0.83

Nous constatons que l'éthanol est le meilleur solvant dans le cas de l'acide et du nitrile (les deux vagues sont mieux séparées); mais avec l'ester et l'amide, l'acétonitrile est le meilleur.

IV.1.2- Réductions préparatives :

a- Les électrolyses effectuées à un potentiel variant entre - 0.2 et - 0.5 V/ECS, correspondant au palier de la première vague polarographique, consomme environ 5 moles d'électrons par mole de substrat (fig.2).

En fin de réduction la solution ne contient plus de produit réductible, même à potentiel plus négatif, dans les conditions utilisées.

L'évaporation du solvant et le traitement de la solution permet d'isoler les dérivés du **di-acide 3,3'-(4,4'-diphénylhydrazine) di-propanoïque**.

CHAPITRE IV

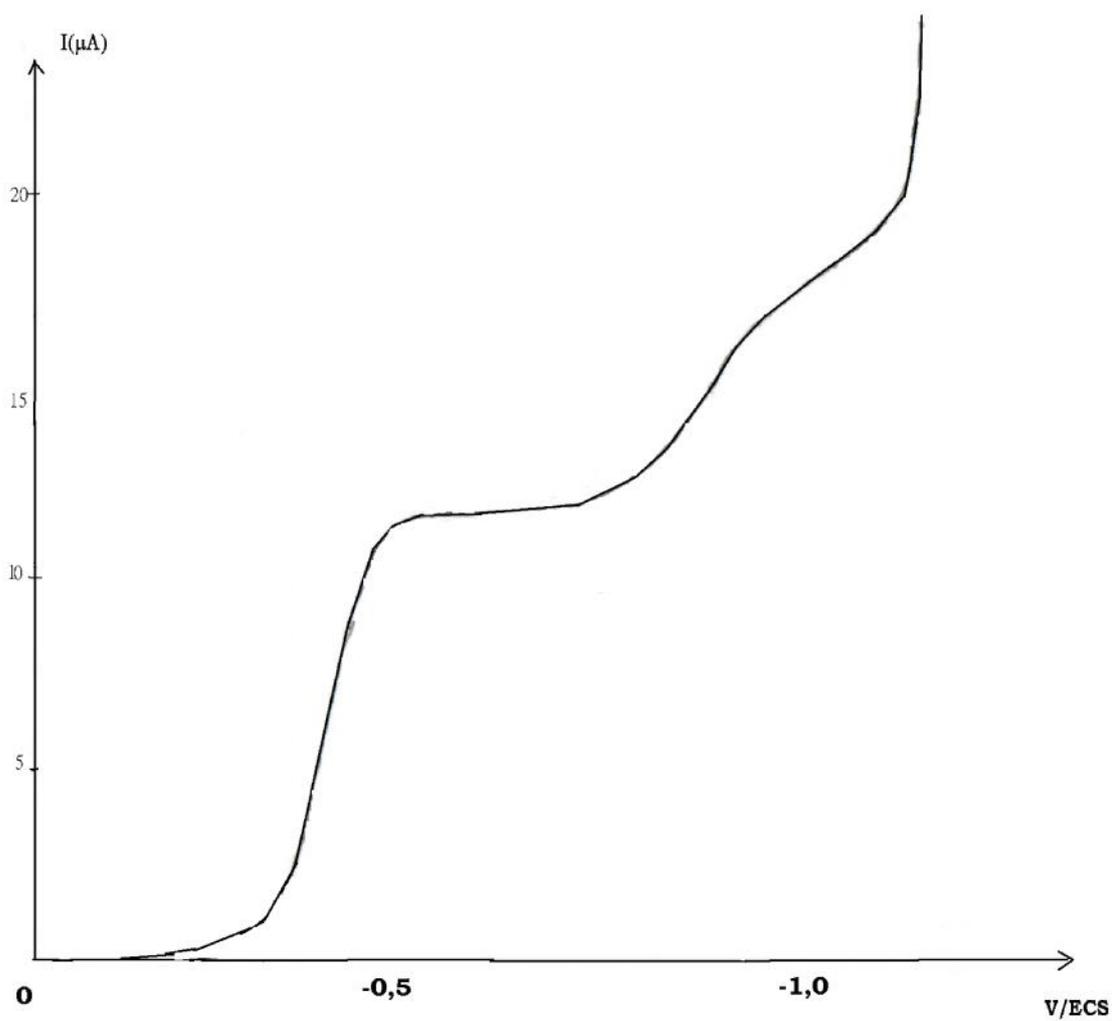


Figure 1 : Polarogramme de l'acide 4-nitrohydrocinnamique ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)
dans H_2SO_4 (0.5 mol.L^{-1}) + éthanol (1/1).

CHAPITRE IV

A. DARCHEN et C. MOINET^{116,117,118} ont trouvé que la réduction en milieu très acide (pH= 0-2) des nitroaryles contenant des fonctions électro-attracteur permet d'obtenir les dérivés hydrazine (schéma-1):

¹¹⁶ A. Darchen et C. Moinet, J. Electroanal. Chem. ,61, 373, **1975**.

¹¹⁷ A. Darchen et C. Moinet, J. Chem. Soc. Commun., 820, **1976**.

¹¹⁸ A. Darchen et C. Moinet, J. Electroanal. Chem. , 78, 81, **1977**.

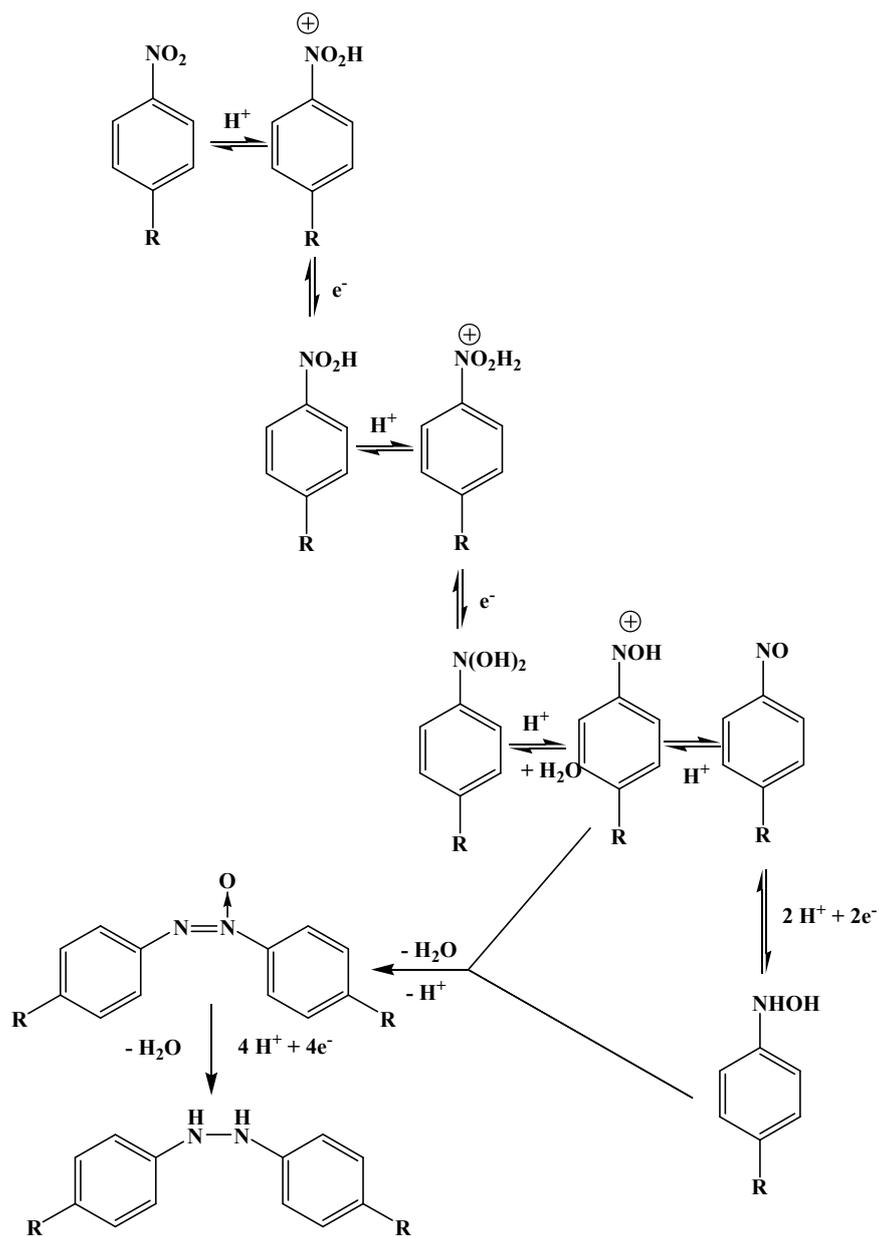


Schéma-1 : réduction de dérivés de l'acide 4-nitrohydrocinnamique en milieu acide sulfurique.

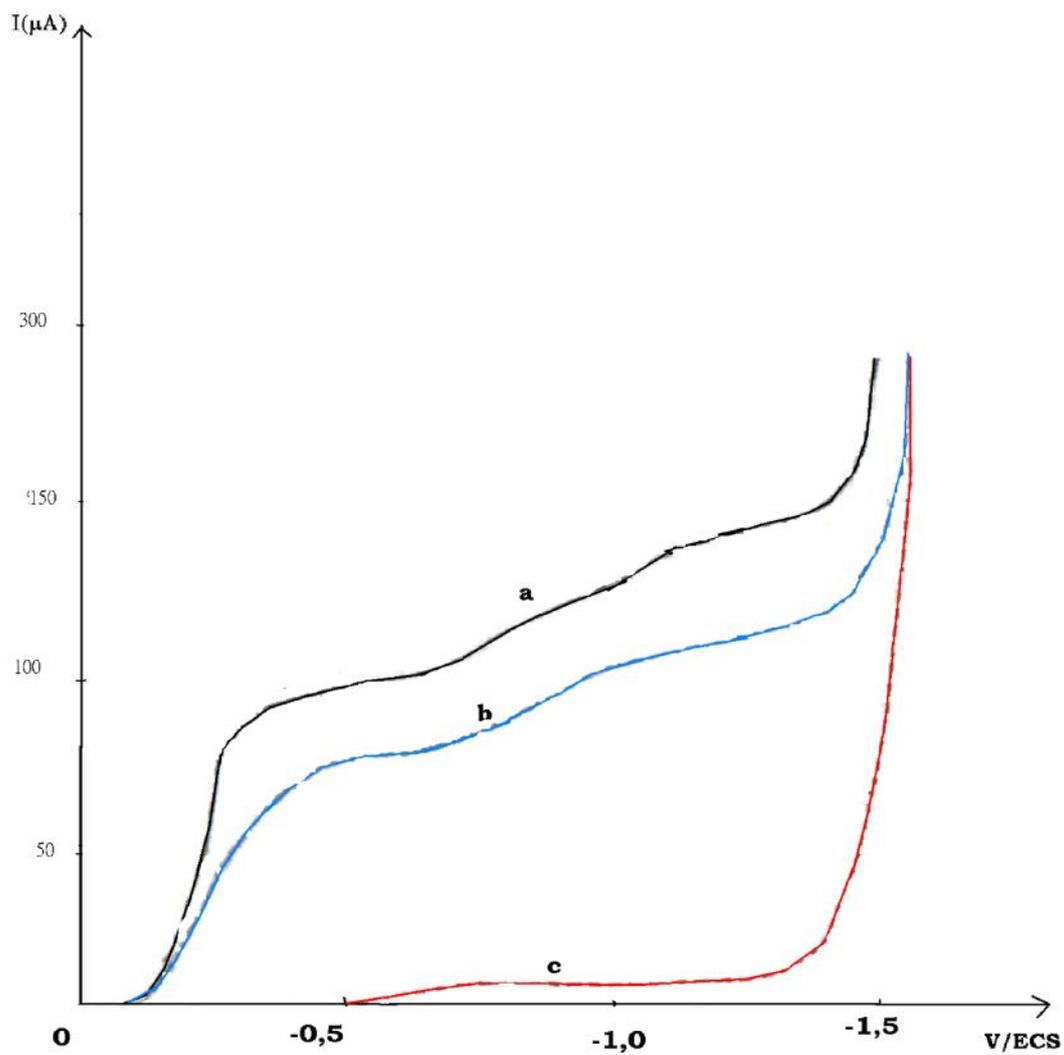


Figure 2 : Réduction de 4-nitrohydrocinnamique en milieu H_2SO_4 (0.5 mol.L^{-1}) + éthanol (1/1) à $E_T = -0.23 \text{ V/ECS}$.

a- Avant réduction.

b- Après passage de 0.9 mole d'électrons par mole de substrat.

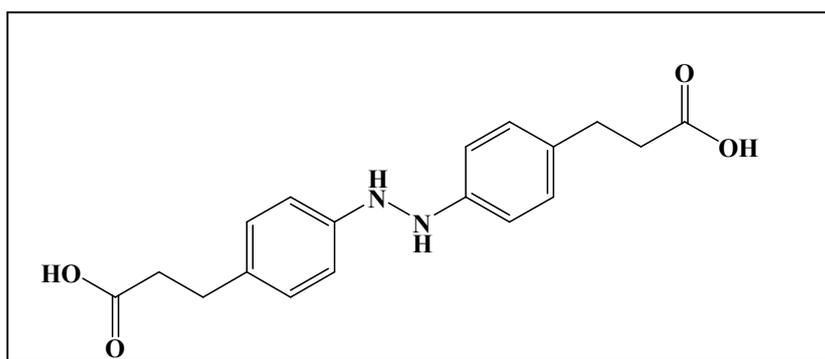
c- Après passage de 4.8 moles d'électrons.

b- les réductions est réalisée à un potentiel correspondant au palier de la deuxième vague polarographique, consomme 6 moles d'électrons par mole de substrat.

L'évaporation du solvant permet d'isoler des produits non réductibles même à des potentiels très négatifs, l'analyse spectrale montre qu'ils s'agissent des dérivés amino correspondant à la réduction du groupement nitro en amine.

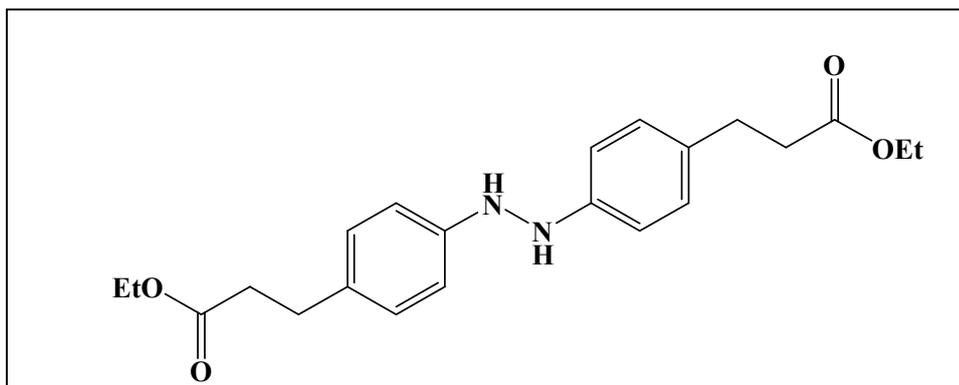
IV.1.3-Caractéristiques des produits obtenus:

1/ di-acide 3,3'-(4,4'-diphénylhydrazine) di-propanoïque ($C_{18}H_{20}N_2O_4$):



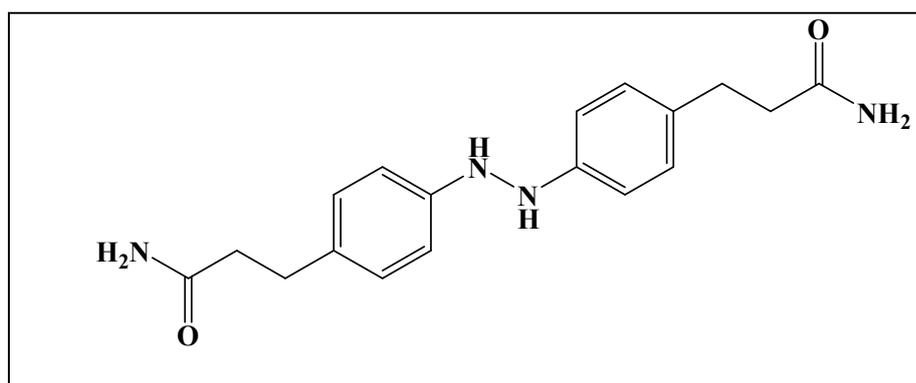
- $E_T = -0.23V/ECS$ dans l'éthanol.
- **Rendement : 76% (plaques blanches)**
- **Point de fusion: 280°C (éthanol)**
- **RMN 1H CD_3COCD_3 (250MHz):** 2.20ppm (2H hydrazine; d; J= 3.52), 2.69ppm (2H; t; J=7.499), 2.72ppm (2H; t; J=7.481), 3.11ppm (2H; m), 7.6ppm (4H; m), 8.20ppm (2H; d; J= 8.90, 2.03), 8.25ppm (2H; d; J= 8.85, 2.11), 11(2H ; COOH).

2/ 3,3'-(4,4'-diphénylhydrazine) di-propionate de di-éthyle (C₂₂H₂₈N₂O₄):



- E_T = -0.5V/ECS dans l'acétonitrile.
- Rendement: 65% (aiguilles jaunes)
- Point de fusion: 79°C (méthanol)
- RMN ¹H CDCl₃ (250MHz): 1.25ppm (6H; t; J= 7.15), 2.25ppm(2H hydrazine; d; J= 3.18), 2.73ppm (4 H; td ou 2t ; J=6.31), 3.06ppm (4H; q ou 2 t ; J= 7.7); 4.17ppm (4H; q; J= 6.26), 7.36ppm (4H; m), 8.13ppm (2H; d; J= 8.48), 8.24(2H; dd; J=8.63, 1.8).
- RMN ¹³C CDCl₃ (250MHz): 14.183, 30.845, 60.593, 116.948, 128.704, 134.043, 146.756, 206.44.

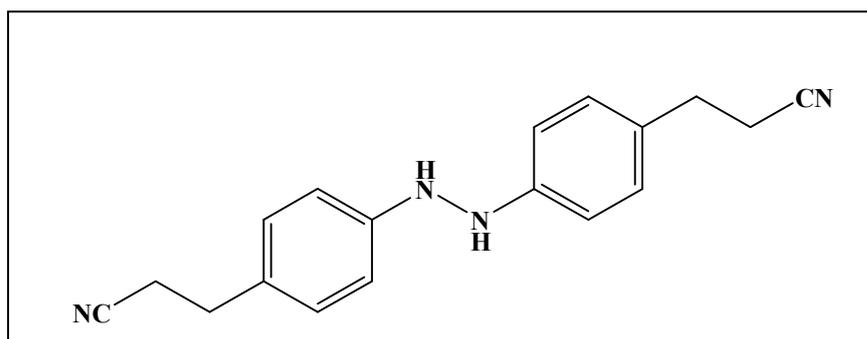
3/ 3,3'-(4,4'-diphénylhydrazine) di-propionamide (C₁₈H₂₂N₄O₂):



- E_T = -0.45V/ECS dans l'acétonitrile.
- Rendement : 80% (poudre jaune verte)
- Point de fusion: 285°C (éthanol).

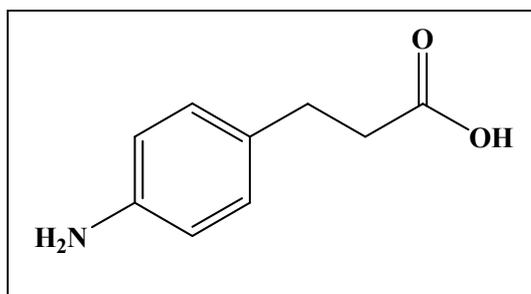
- **RMN ^1H *DMSO*** (250MHz): 2.4 ppm (4H;m), 2.5ppm (2H hydrazine; d; J= 3.65), 2.92ppm (4H; m), 6.95ppm (2H; NH_2), 7.32ppm (6H; m; 2H aromatiques + 2H de NH_2), 8.11(2H; d; J= 8.58), 8.20(2H; d; J= 8.72)
- **RMN ^{13}C *DMSO*** (250MHz): 31.164, 40.789, 122.339, 125.608, 129.479, 144.208,155.845.

4/ **3,3'-(4,4'-diphénylhydrazine) di-propionitrile ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4$):**



- $E_T = -0.4\text{V/ECS}$ dans l'éthanol.
- **Rendement : 80% (aiguilles orange)**
- **Point de fusion: 140°C (éthanol).**
- **RMN ^1H CDCl_3** (250MHz): 1.25ppm (2H hydrazine; d; J= 3.25), 2.71ppm (2H; t; J=7.47), 2.72ppm (2H; t; J=7.22), 3.06ppm (2H; t; J=7.44), 3.09ppm (2H; t; J=7.47), 7.38ppm (4H; m), 8.20ppm (2H; dd; J= 9.04 , 1.93), 8.30ppm (2H; dd; J= 8.63, 1.82).
- **RMN ^{13}C CDCl_3** (250MHz): 19.131, 29.695, 118.885, 122.924, 126.151, 139.692, 147.379.

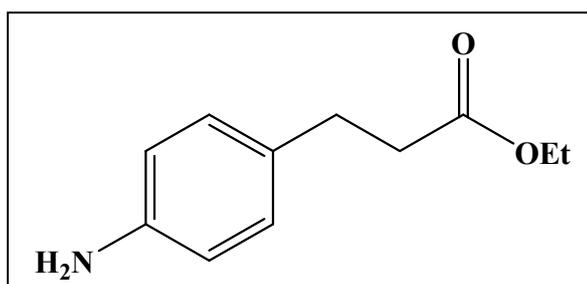
5/ **L'acide 3-(4-aminophényl) propanoïque ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$):**



- $E_T = -1\text{ V/ECS}$ dans l'éthanol.

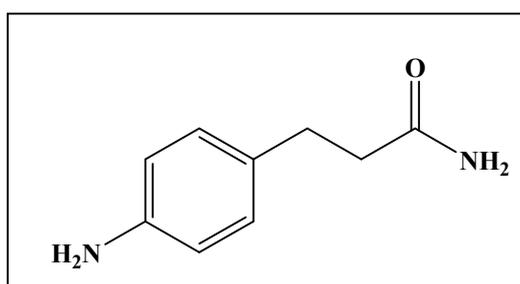
- **Rendement** : 94% (poudre blanche)
- **Point de fusion**: 135°C (eau) litt. 132°C¹¹⁹.
- **RMN ¹H CD₃COCD₃** (250MHz): 2.73 ppm (2H ; t ; J=7.499), 3.06 ppm (2H ; t ; J=7.441), 5.02 (2H ; NH₂), 7.6 ppm (2H ; dd ; J=8.85 , 2.03), 8.19 ppm (2H ; dd ; J=8.85 , 2.03), 10.5 (H ; COOH).

6/ 3-(4-aminophenyl) propionate d'éthyle (C₁₁H₁₅NO₂):



- **E_T** = -1 V/ECS dans l'éthanol.
- **Rendement** : 92% (cristaux jaunes)
- **Point de fusion**: 34°C¹²⁰ (éthanol).
- **RMN ¹H CDCl₃** (250MHz): 1.25 ppm (3H ; t ; J=7.51), 2.69 ppm (2H ; t ; J=7.50), 3.10 ppm (2H ; t ; J=7.51), 4.25 ppm (2H ; q ; J=7.14), 4.96 (2H; NH₂), 7.4 ppm (2H ; dd ; J= 6.79, 2.02), 8.16 ppm (2H ; dd ; J=6.77, 2.39).

7/ 3-(4-aminophenyl) propionamide (C₉H₁₂N₂O):



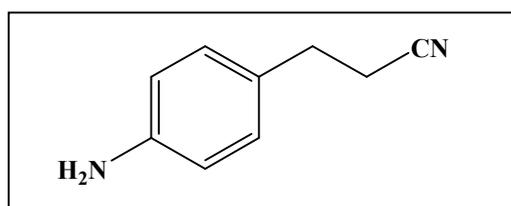
- **E_T** = -1 V/ECS dans l'éthanol.

¹¹⁹ H. Budzikiewicz, Monatsh. Chem., 95, 1396, 1964.

¹²⁰ C. W. Shoppe, J. C. S., 968, 1930.

- **Rendement** : 90% (**cristaux jaunes**)
- **Point de fusion**: 143°C (**éthanol**).
- **RMN-¹H** CD_3COCD_3 (250MHz): 2.89ppm (2H ; t ; J=7.50); 3.15ppm (2H ; t ; J=7.51); 4.89(2H, NH₂); 6.50ppm (2H, CONH₂); 7.15ppm (2H ; d-d ; J=8.88, 2.02); 8.17 ppm (2H ; dd ; J=8.83, 2.39).

8/ 3-(4-aminophenyl) propionitrile (C₉H₁₀N₂):



- $E_T = -1$ V/ECS dans l'éthanol.
- **Rendement** : 89% (**cristaux jaunes**)
- **Point de fusion**: 134°C (**éthanol**).
- **RMN ¹H** CD_3COCD_3 (250MHz): 2.75ppm (2H ; t ; J=7.51), 3.05ppm (2H ; t ; J=7.50), 4.90 (2H, NH₂), 7.25ppm (2H ; d-d ; J=9.04, 1.93), 8.20 ppm (2H ; dd ; J=8.63, 1.82).

IV.3- REDUCTION DANS LE MILIEU TEMPON ACETIQUE (pH=4.75):

IV.3.1- Etude polarographique :

Dans une solution diluée ($2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹), le polarogramme enregistré montre que la première vague est à 4 électrons quelque soit le substrat étudié.

Comme en milieu acide sulfurique, nous avons étudié l'effet du méthanol et de l'acetonitrile sur le déplacement des potentiels de demi-vague. Ceux-ci sont rassemblés dans le tableau 2.

En comparant les valeurs des $E_{1/2}$ des différentes vagues, nous constatons que l'éthanol est encore le meilleur solvant vu que les deux vagues sont mieux séparées

pour les dérivés acide et nitrile. Cependant; pour les dérivés ester et amide, le méthanol et l'acétonitrile sont les meilleurs.

Tableau 2 : Différents potentiels de demi-vague dans les trois solvants.

Tampon acétique 0.5mol.L ⁻¹ (pH= 4.75)	ETHANOL		METHANOL		ACETONITRILE	
	<i>E</i>₁	<i>E</i>₂	<i>E</i>₁	<i>E</i>₂	<i>E</i>₁	<i>E</i>₂
	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>
acide 4-nitrohydrocinnamique	-0.59	-1.47	-0.3	-0.9	-0.51	-1.04
4-nitrohydrocinnamate d'éthyle	-0.47	-1.25	-0.42	-1.3	-0.59	-1.48
4-nitro hydrocinnamide	-0.51	-1.3	-0.44	-1.32	-0.55	-1.44
4-nitro hydrocinnamonitrile	-0.72	-1.7	-0.56	-1.45	-0.70	- 1.52

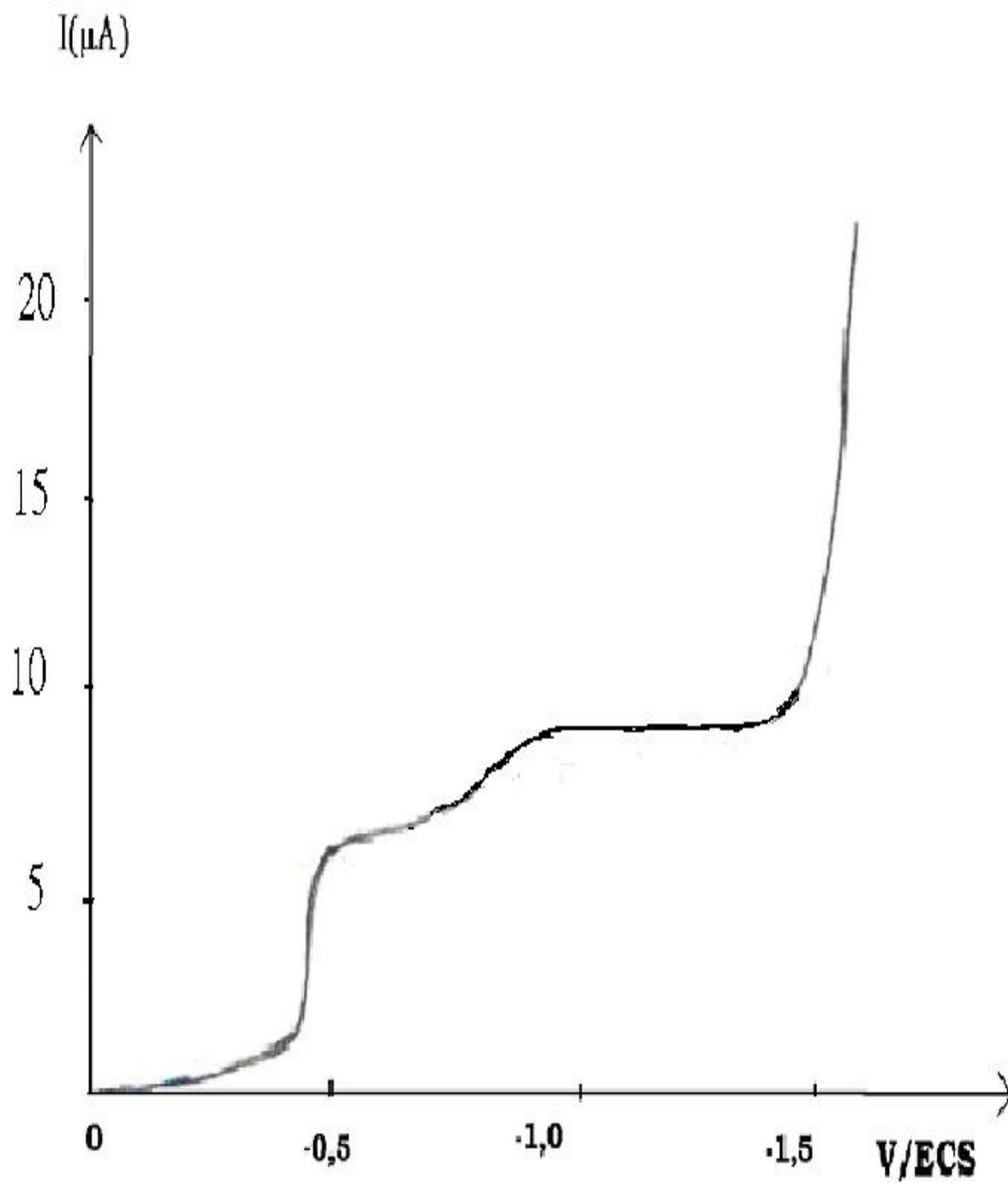


Figure 3 : polarogramme de l'ester 4-nitrohydrocinnamate d'éthyle ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans le milieu Tampon acétique (0.5 mol.L^{-1}) + éthanol (1/1).

V.3.2- Réductions préparatives :

a-1/ La réduction du dérivé ester: L'électrolyse effectuée à un potentiel correspondant au palier de la première vague polarographique ($E_T = -0.8V/ECS$), consomme environ 4 moles d'électrons par mole de substrat. Au cours de l'électrolyse nous avons remarqué le dégagement d'un gaz.

En fin d'électrolyse on remarque la présence de deux vagues de réduction ($E_{1/2}$: -0.47 et -1.40 V/ECS respectivement).

L'évaporation de l'acétonitrile laisse précipiter deux produits ; le premier produit est soluble dans l'éthanol, sa recristallisation dans l'eau donne une poudre blanche de point de fusion $F = 156^\circ C$ cette valeur correspond au point de fusion du composé **6-hydroxy-2,3-dihydroindénone-1**.

Le deuxième produit est soluble dans l'acide acétique, sa recristallisation dans un mélange d'acide acétique et d'eau donne un produit sous forme d'aiguilles jaunes, fondant à $110^\circ C$. L'analyse spectrale montre qu'il s'agit du **1-(3-(4-nitrophényl) propanoyl) urée**¹²¹. La réduction des produits se passe selon le mécanisme suivant:

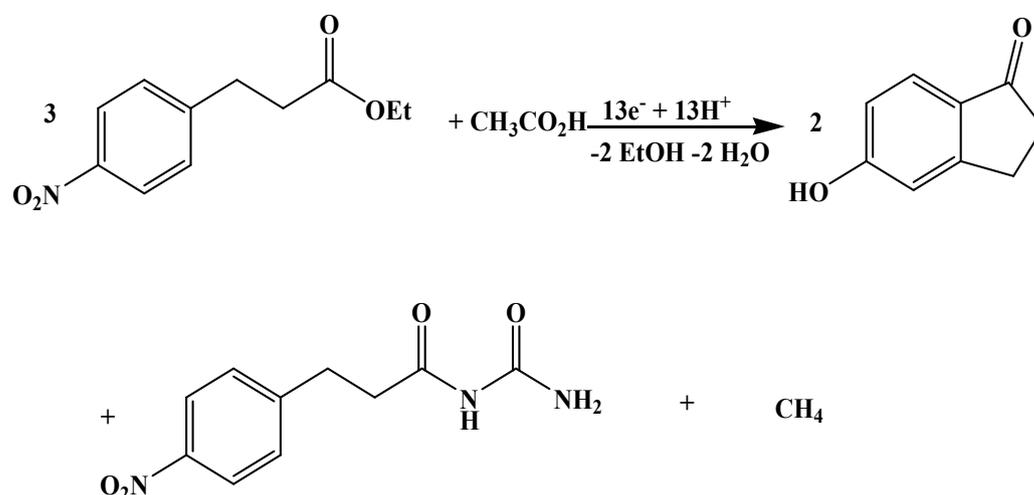


Schéma-2 : réduction de dérivés de 4-nitrohydrocinnamate d'éthyle en milieu tampon acétique.

¹²¹ S. Merzouki, C. Mouats, E. E. Bendeif, S. Pillet et K. Bouchouit, Acta. Cryst. E67, 02892, **2011**.

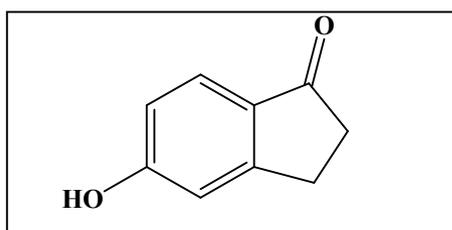
a-2/ La réduction des dérivés acide, amide et nitrile: L'électrolyse réalisée correspondant au palier de la première vague polarographique, consomme environ 5 moles d'électrons par mole de substrat, en fin d'électrolyse la solution ne contient plus de produits de réduction même pour des potentiels plus négatifs.

L'évaporation du solvant et la recristallisation des produits obtenus donne **les dérivés hydrazine correspondant** (les mêmes dérivés obtenus lors de la réduction en milieu acide sulfurique).

b- La réduction sur la deuxième vague polarographique donne toujours les dérivés amino correspondants.

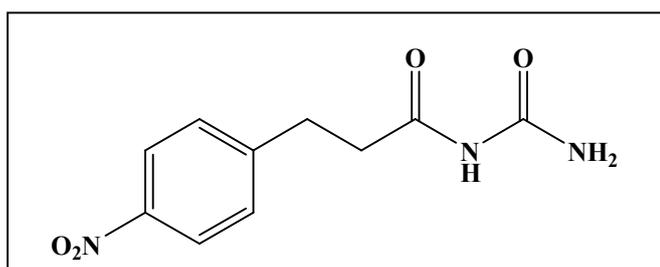
IV.3.3- Caractéristiques des produits obtenus:

9/ 6-hydroxy-2,3-dihydroindénone-1 (C₉H₈O₂):



- $E_T = -0.6$ /ECS dans l'acétonitrile.
- **Rendement** : 61% (**poudre blanche**)
- **Point de fusion**: 156°C (éthanol/eau)
- **RMN ¹H DMSO** (250MHz): 2.24ppm (2H; m), 2.9 (2H; t ; J= 7.34), 6.8ppm (OH phényle), 7.38ppm (H; d; J=8.54), 7.45ppm (H; d; J= 8.74), 8.24(H; s).
- **RMN ¹³C DMSO** (250MHz): 30.825, 39.560, 71.593, 116.948, 128.704, 131.043, 156.756 , 162 , 202.

10/ 1-(3-(4-nitrophényl) propanoyl) urée (C₁₀H₁₁N₃O₄):



- $E_T = -0.6$ V/ECS dans l'acétonitrile.
- **Rendement : 29 % (poudre blanche)**
- **Point de fusion: 110°C (acide acétique/ eau)**
- **RMN ^1H CDCl_3 (250MHz):** 2.10ppm (3H; s; du l'acide acétique), 2.49 (2H;t ; $J= 7.42$), 2.95ppm (2H;t ; $J= 7.67$), 7.10ppm (2H; NH_2), 7.50ppm (2H; dd; $J=8.86$; 2.53), 8.15ppm (2H; dd; $J= 8.81$; 2.53), 9.5ppm (1H; NH).
- **RMN ^{13}C CDCl_3 (250MHz):** 31.127, 36.176, 123.817, 130.025, 146.295, 150.420, 173.415, 213.289.
- **RX:**

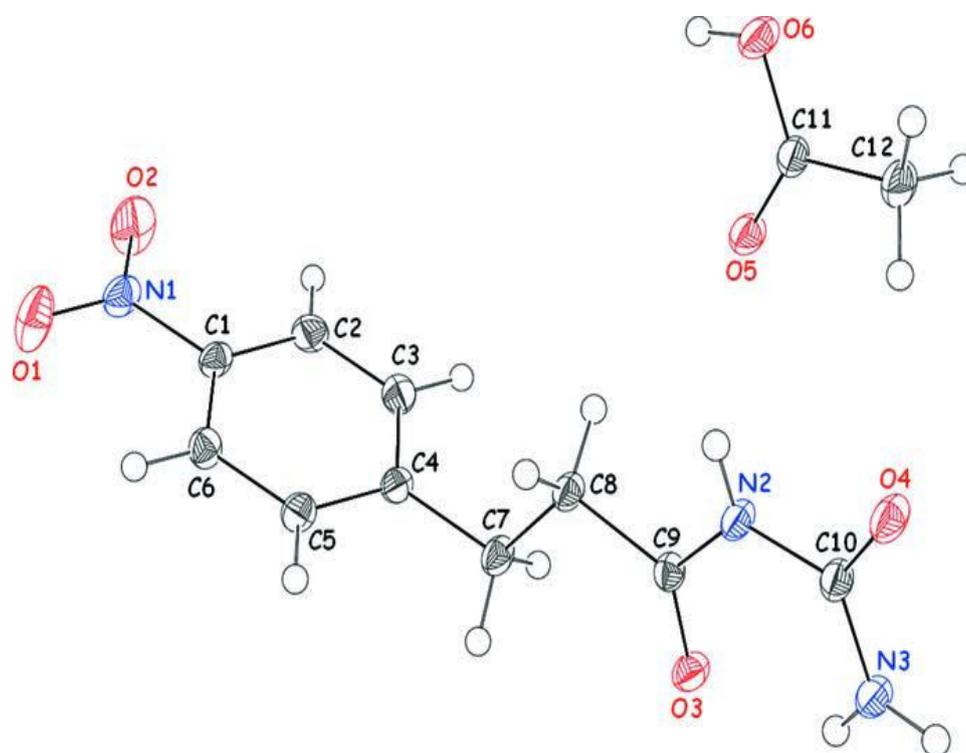


Figure 4 : Orteps d'une molécule de 1-(3-(4-nitrophényl) propanoyl) urée avec une molécule d'acide acétique

Formule empirique	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
Masse molaire	297.27
Température	100K
System cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$

Dimensions de la cellule	$a = 7.4252(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 92.736(3)^\circ$. $b = 7.9601(3) \text{ \AA}$ $\beta = 92.939(3)^\circ$. $c = 11.4375(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 91.091^\circ$.
Volume	$674.20(4) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densité (calculée)	1.464 g/cm^3
Coefficient d'absorption	$\mu = 0.12 \text{ mm}^{-1}$
Taille du Crystal	$0.40 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}$

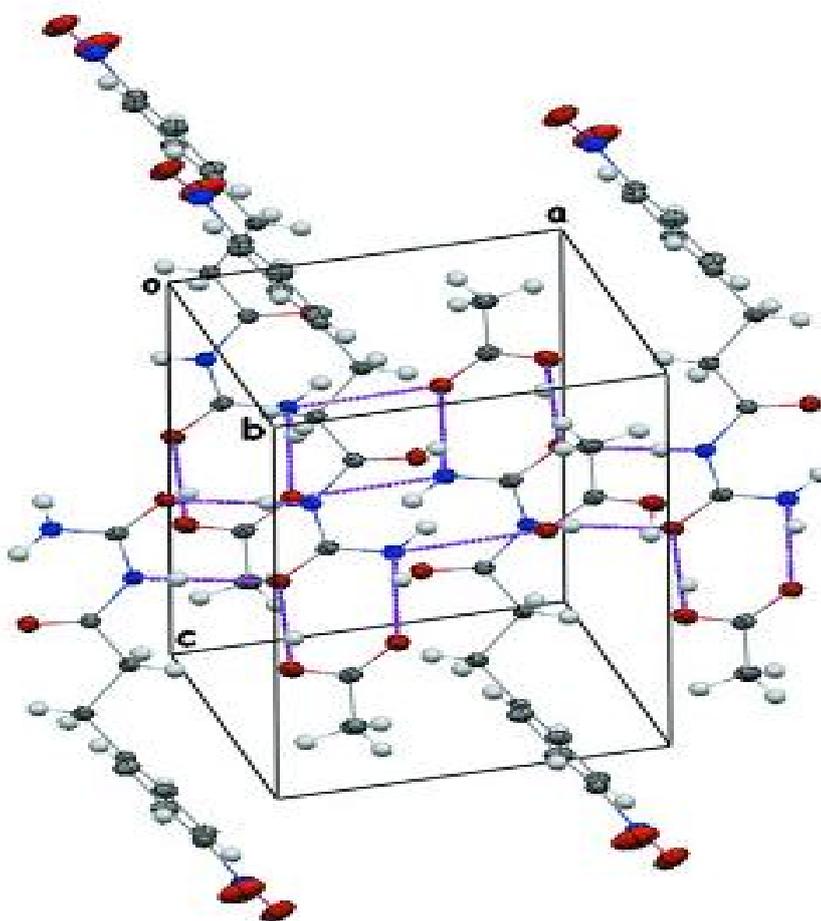


Figure 5 : l'empilement des molécules dans la maille.

IV.4- REDUCTION DANS LE MILIEU TAMPON AMMONIACAL :**IV.4.1- Etude polarographique :**

En solution diluée ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) avec l'éthanol, ces composés présentent une vague à 4 électrons correspondant à la réduction du groupement nitré en hydroxylamine (fig.6). En milieu tampon ammoniacal, on n'observe pas de deuxième vague.

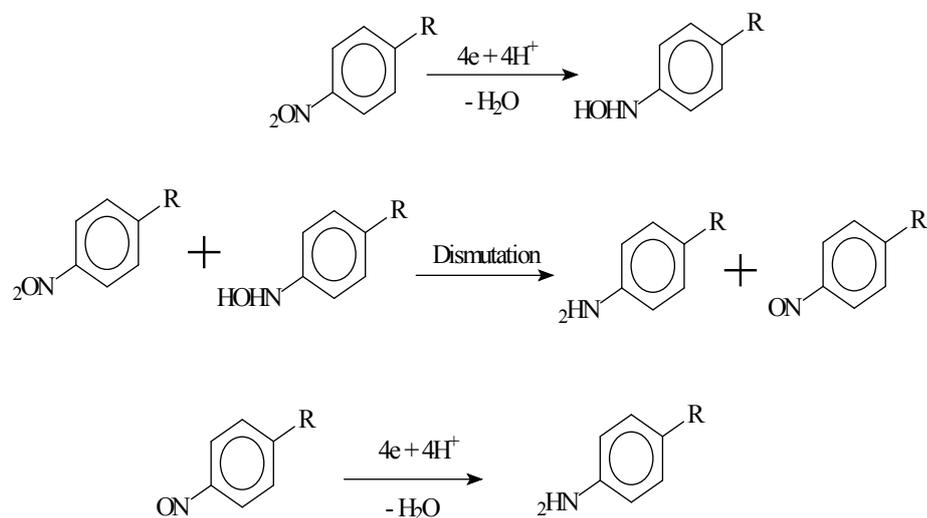
Comme pour les deux milieux précédents, nous avons étudié l'effet du méthanol et de l'acétonitrile sur le déplacement des potentiels de demi-vague. Ceux-ci sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Différents potentiels de demi-vague dans les trois solvants.

Tampon ammoniacal 0.5mol.L ⁻¹ (pH= 9.25)	<i>ETHANOL</i>		<i>METHANOL</i>		<i>ACETONITRILE</i>	
	<i>E₁</i>	<i>E₂</i>	<i>E₁</i>	<i>E₂</i>	<i>E₁</i>	<i>E₂</i>
	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>
acide 4-nitrohydrocinnamique	-0.80	-	-0.5	-	-0.5	-0.73
4-nitrohydrocinnamate d'éthyle	-0.70	-	-0.64	-	-0.62	-
4-nitro hydrocinnamide	-0.72	-	-0.65	-	-0.75	-
4-nitro hydrocinnamonitrile	-0.92	-	-0.86	-	-0.90	-

On a remarqué la présence de deux vagues de même hauteur dans le milieu basique (Tampon Ammoniacal 0.5 mol.L⁻¹) avec l'acétonitrile (fig.7). On peut dire que l'hydroxylamine formée par réduction directe du dérivé nitro en milieu basique subit

une dismutation, et donne les dérivés amine et nitroso, ce dernier est réductible en amine et sa réduction nécessite 4e selon le mécanisme suivant^{122,123}:



Bilan total=4, 4.

Schéma-4 : Réduction de l'acide 4-nitrohydrocinnamique en milieu tampon ammoniacal + acétonitrile.

¹²² P.Ruggli, E.Iselin, Helv. Chim. Acta. 733, **1947**.

¹²³ D.Peltier, A.Darchen, Bull. Soc. Chim. Fr., 1608, **1973**.

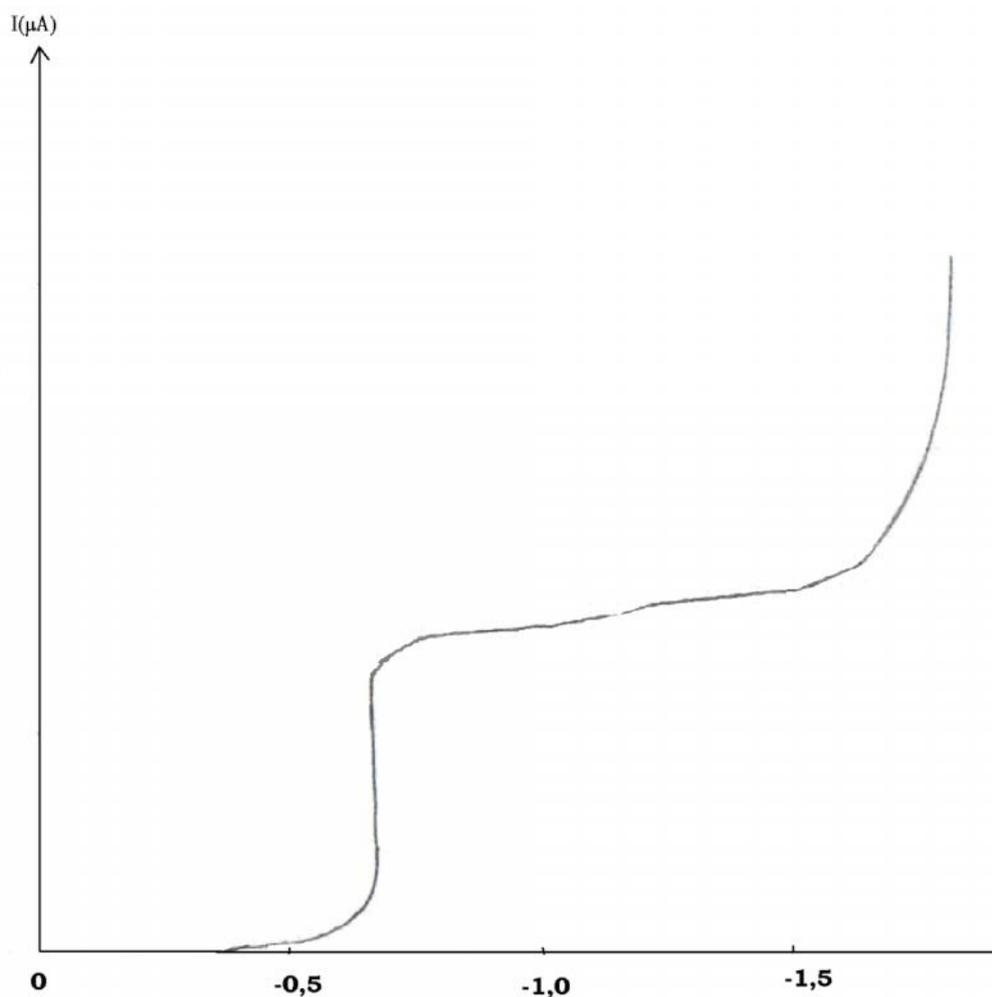


Figure 6: Polarogramme de l'amide 4-nitrohydrocinnamide ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$) dans le milieu tampon ammoniacal (0.5 mol.L^{-1}) + éthanol (1/1).

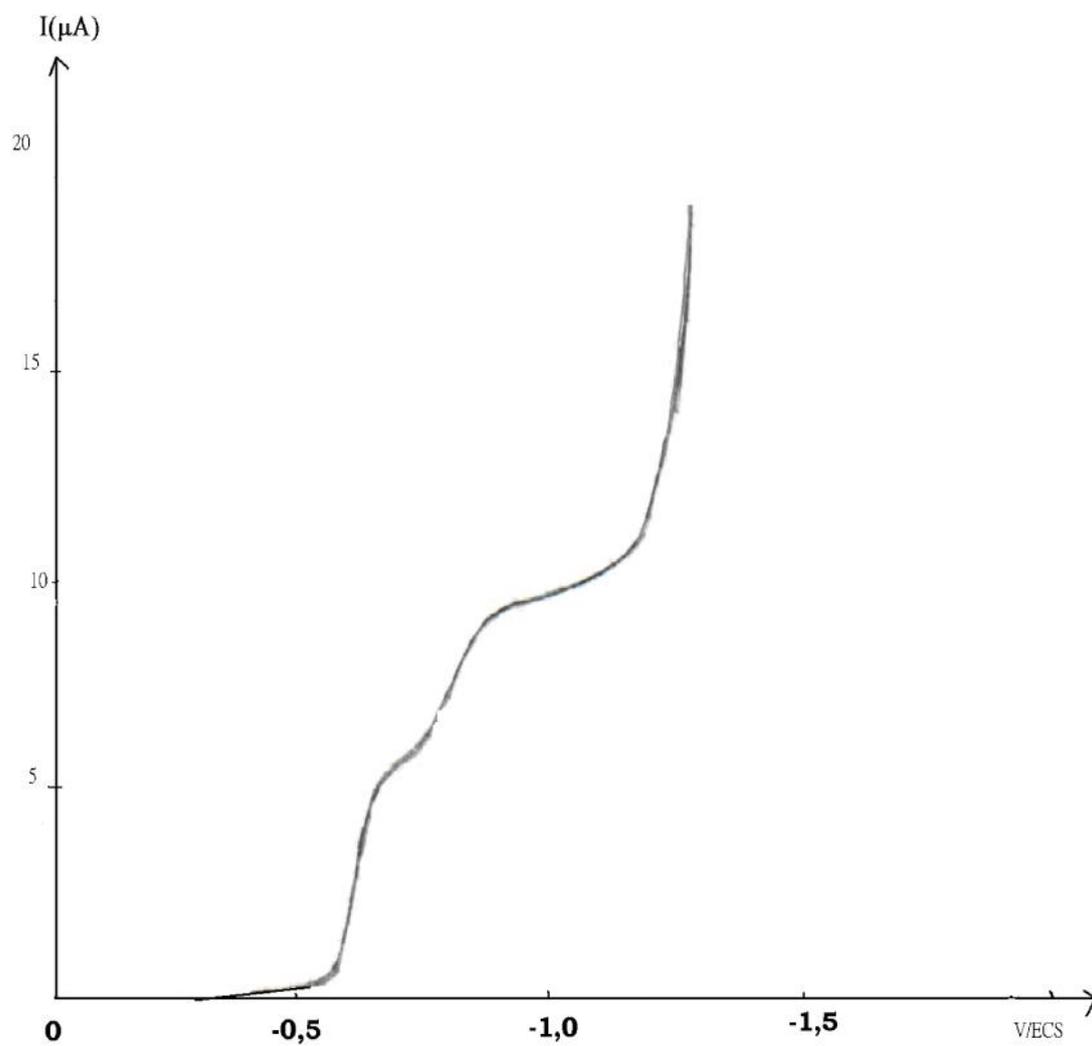


Figure 7: polarogramme de l'acide 4-nitrohydrocinnamique ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$) dans le milieu tampon ammoniacal (0.5 mol.L^{-1}) + acétonitrile (1/1)

IV.4.2- Etude voltamétriques:

Les voltamogrammes, enregistrés en milieu tampon ammoniacal à partir d'une solution de $2 \cdot 10^{-3}$ M du substrat avec l'éthanol pour une vitesse de balayage de $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ (fig. 8), montrent :

1. Au 1^{er} balayage cathodique, un pic A situé entre - 0.85 et - 0.95 V/ECS correspondant à la réduction du groupement nitro en phénylhydroxylamine.
2. Au balayage retour, apparaît un pic B situé à + 0.1V/ECS correspondant à l'oxydation de l'hydroxylamine intermédiaire en dérivé nitroso.
3. Après une nouvelle inversion du sens de balayage le groupement nitroso obtenu est réduit en phénylhydroxylamine (pic C; - 0.4V/ECS).
4. La hauteur du pic de l'hydroxylamine diminue lors du second balayage, ce qui prouve que le composé réduit évolue.

IV.3.3- Réductions préparatives :

Les réductions effectuées à des potentiels de travail varient entre -0.7V/ECS et -1V/ECS consomme 4 moles d'électrons par mole de substrat, et donne à la fin de l'électrolyse deux vagues de réduction ($E_{1/21} = -1.05 \text{ V/ECS}$ et $E_{1/22} = -1.2 \text{ V/ECS}$).

Le traitement de la solution obtenue permet d'isoler des produits qui, après l'analyse spectrale, montrent qu'il s'agit des dérivés azoxy correspondants selon le mécanisme suivant:

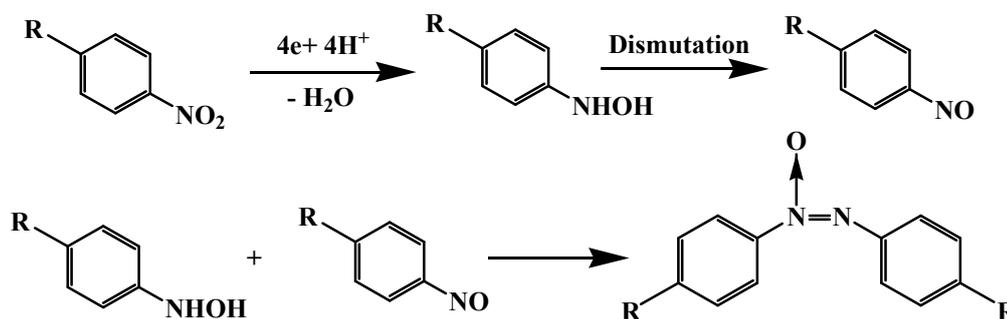


Schéma-5 : Réduction de dérivés de l'acide 4-nitrohydrocinnamique en milieu tampon ammoniacal

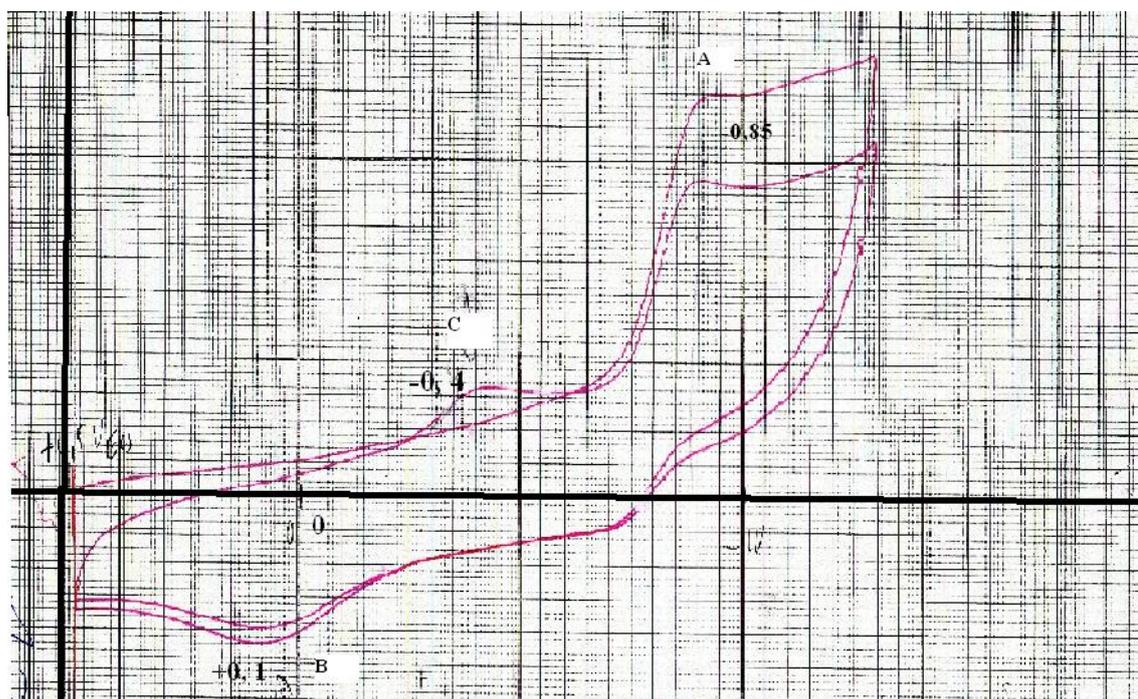


Figure 8: Voltamogramme de l'acide 4-nitrohydrocinnamique ($2 \cdot 10^{-3}$ mol. L⁻¹) dans le milieu tampon ammoniacal (0.5 mol.L⁻¹) + éthanol

La réduction des dérivés azoxy donne les dérivés azo puis les dérivés hydrazine selon:

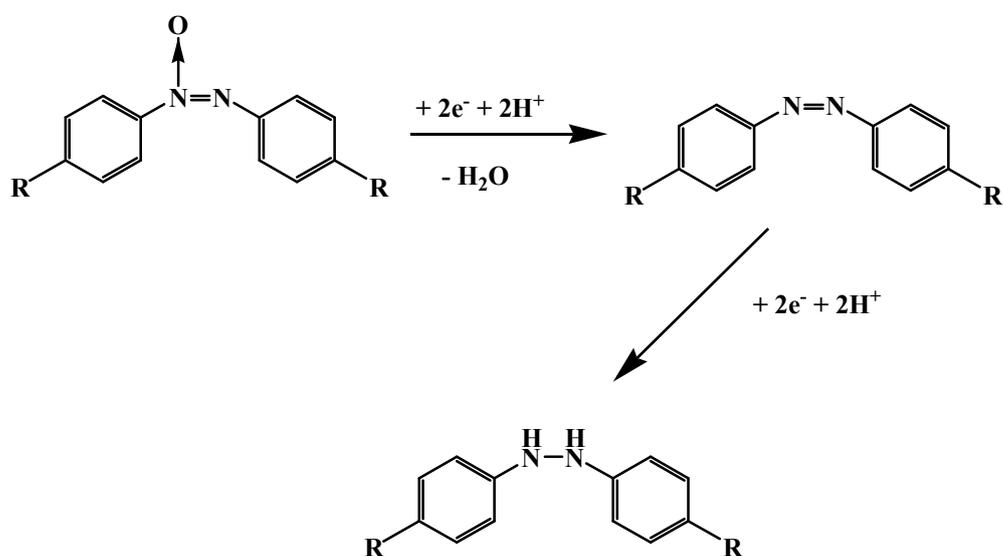
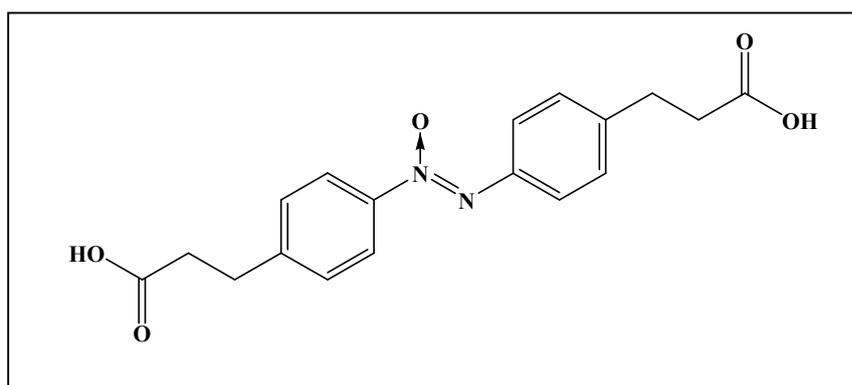


Schéma-6 : Réduction de dérivés azoxy en dérivés azo puis en hydrazine dérivés

IV.4.4- Caractéristiques des produits obtenus:

11/ di-acide 3,3'-(4,4'-azoxybiphenyl)dipropanoïque (C₁₈H₁₈N₂O₅):



- $E_T = -1$ V/ECS dans l'éthanol.
- **Rendement : 98 % (cristaux marron)**
- **Point de fusion: 290°C (éthanol)**

- **RMN ^1H DMSO** (300MHz): 2.73 (4H ; t ; J=7.39), 3.06 (4H ; t ; J=7.71), 7.6 (4H ; dd ; J=8.85, 2.03), 8.18 (4H ; dd ; J=8.85, 2.03), 11(2H ; COOH).
- **RMN- C^{13} DMSO** (300MHz): 38.7, 41.6, 121.4, 133.8, 134.7, 150.8, 177.8.
- **IR:** (KBr) (cm^{-1}): O-H: 3000-3650, C=O: 1725.7, azoxy: 1496.3- 1229.7 et 1209.
- **RX :**

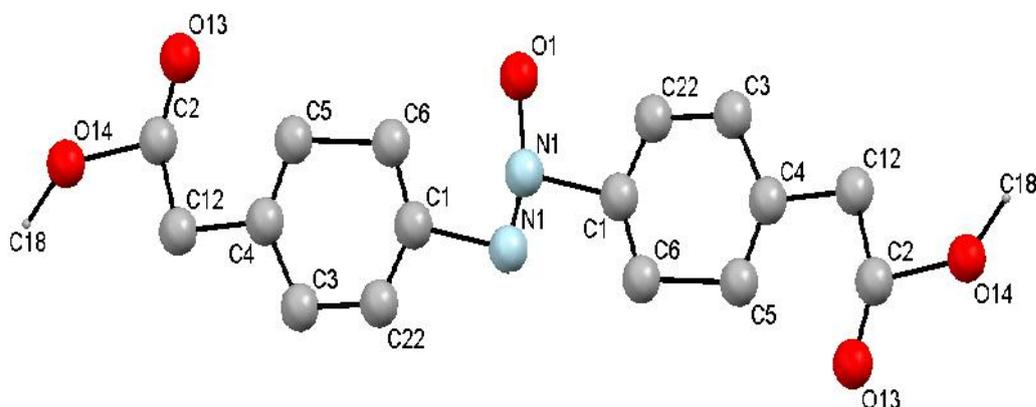


Figure 9 : orteps d'une molécule di-acide 3,3'-(4,4'-azoxybiphenyl)dipropionique.

Formule empirique	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$	
Masse molaire	342.34	
Température	150K	
Longueur d'onde	1.54178 Å	
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	P21/c	
Dimension de la cellule	$a = 15.4500(6)$ Å $b = 10.9310(4)$ Å $c = 10.7835(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$. $\beta = 101.777(2)^\circ$. $\gamma = 90^\circ$.
Volume	$1782.82(11)$ Å ⁻³	
Z	4	

Densité (calculée)	1.275 g/cm ⁻³
Coefficient d'absorption	0.784 mm ⁻¹
Taille du cristal	0.24 x 0.24 x 0.04 mm

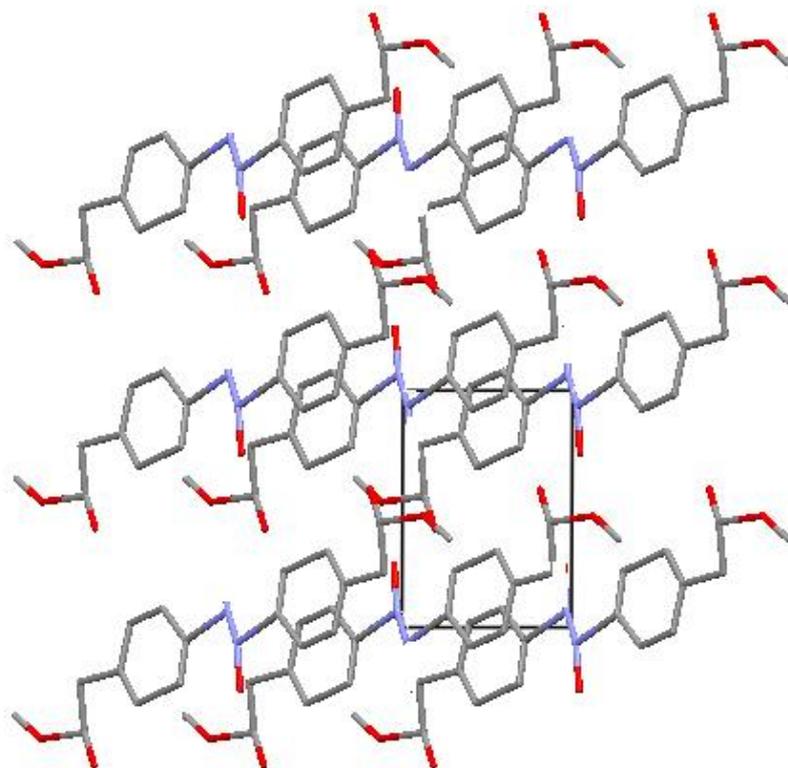
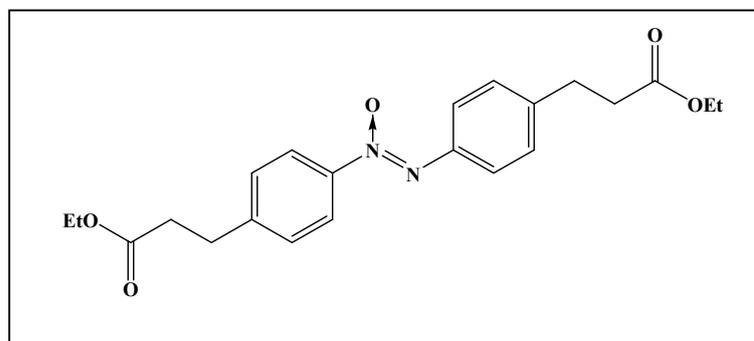


Figure 10: empilement selon l'axe xôy de di-acide 3,3'-(4,4'-azoxybiphenyl)dipropanoïque.

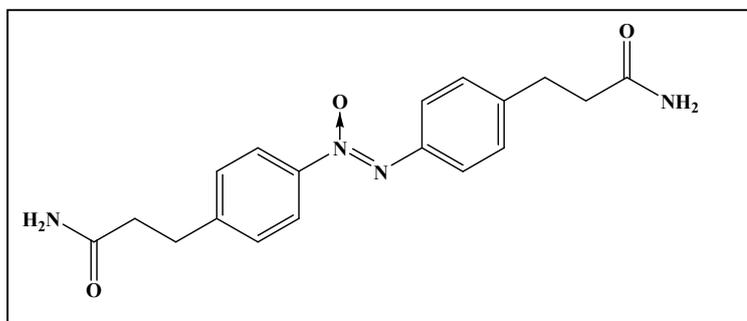
12/ 3,3'-(4,4'-azoxybiphenyl)dipropanoate d'éthyle (C₂₂H₂₆N₂O₅):



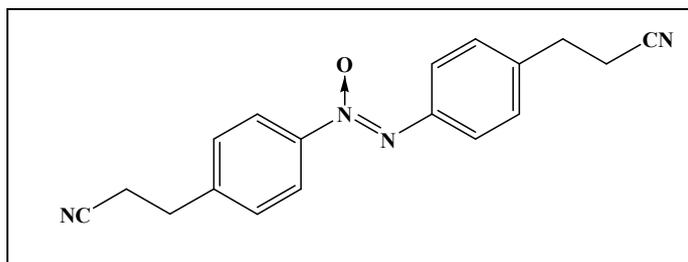
- E_T = -0.8 V/ECS dans l'éthanol.
- Rendement : 98 % (cristaux marron)

- **Point de fusion:** 93,5°C (éthanol)
- **RMN ^1H CDCl_3** (300MHz): 1.25 (6H ; t ; J=5.02), 2.6 (4H ; t ; J= 7.41), 3.1 (4H ; q ; J=7.75), 4.05(4H ; q ; J=7.15), 7.40(6H ; m), 8.15 (1H ; t.d ; J=8.48, 1.79), 8.25 (1H ; t.d ; J=8.78, 2.33).
- **RMN ^{13}C CDCl_3** (300MHz): 14.171, 30.822, 60.569, 77.231, 125.792, 128.696, 142.0, 146.708, 172.646, 183.236, 207.001.
- **IR:** KBr (cm^{-1}): C=O: 1732, C-O: 1461.9, azoxy: 1379.0-1271.0-1222.6.

13/ 3,3'-(4,4'-azoxybiphenyl) dipropionamide ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$):



-
- $E_T = -0.7$ V/ECS dans l'éthanol.
- **Rendement :** 97 % (poudre jaune)
- **Point de fusion:** 305°C (éthanol)
- **RMN ^1H DMSO** (300MHz): 2.4 (4H ; m), 2.90 (4H ; q ou 2t ; J=8.37), 6.79 (2H ; NH_2), 6.82 (2H ; NH_2), 7.55 (4H ; d.d ; J=8.68, 1.98), 8.18 (4H ; d ; J=8.83, 2.03).
- **RMN ^{13}C DMSO** (300MHz): 26.7, 29.4, 121.5, 124.3, 126.5, 128, 131.1, 156.1, 175.2.
- **IR:** KBr (cm^{-1}): C=O: 1662.5, C-O: 1458, azoxy: 1344.3-1274.9-1166.9.

14/ 3,3'-(4,4'-azoxybiphenyl) dipropionitrile (C₁₈H₁₆N₄O):

- $E_T = -0.7$ V/ECS dans l'éthanol.
- **Rendement** : 97 % (**aiguilles orange**)
- **Point de fusion**: 145°C (**éthanol**)
- **RMN ¹H CDCl₃** (250MHz): 2.7 (4H ; t ; J=8.39), 3.06 (4H ; q ; J=7.71), 7.45 (2H ; d ; J=8.23), 7.95 (2H ; d ; J=8.24), 8.20 (2H ; d.d ; J=8.23, 2.18); 8.31 (2H ; dd ; J=8.45, 2.38).
- **RMN-C¹³ CDCl₃** (250MHz): 5.046, 19.183, 31.140, 77.019, 123.381, 126.143, 128.804, 141.868, 166.821.
- **IR**: KBr (cm⁻¹): C-N: 2650, azoxy: 1496. 3- 1229.7-1209.

IV.5- CONCLUSION:

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement électrochimique de dérivés de l'acide 4-nitrohydrocinnamique.

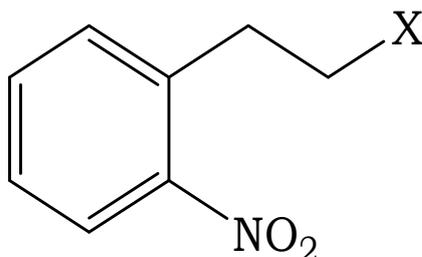
Les dérivés hydroxylamine obtenus par l'électroréduction des produits sur un potentiel contrôlé correspondant au palier de la première vague polarographique dans les milieux acide et peu acide donne directement les dérivés **hydrazine** correspondant, sans passé par l'étape azoxy. Par contre l'électrolyse en milieu basique des produits étudiés s'arrête à l'étape **azoxy**.

Cependant, l'électrolyse du 4-nitrohydrocinnamate d'éthyle dans le milieu tampon acétique donne un mélange de deux nouveaux produits qui sont : **6-hydroxy-2,3-dihydroindénone-1** et **1-(3-(4-nitrophényl) propanoyle)urée**.

CHAPITRE V

REDUCTION DES DERIVES DE L'ACIDE O- NITROHYDROCINNAMIQUES

V-ELECTROREDUCTION DES DERIVES DE L'ACIDE 2-NITRO HYDROCINNAMIQUES :



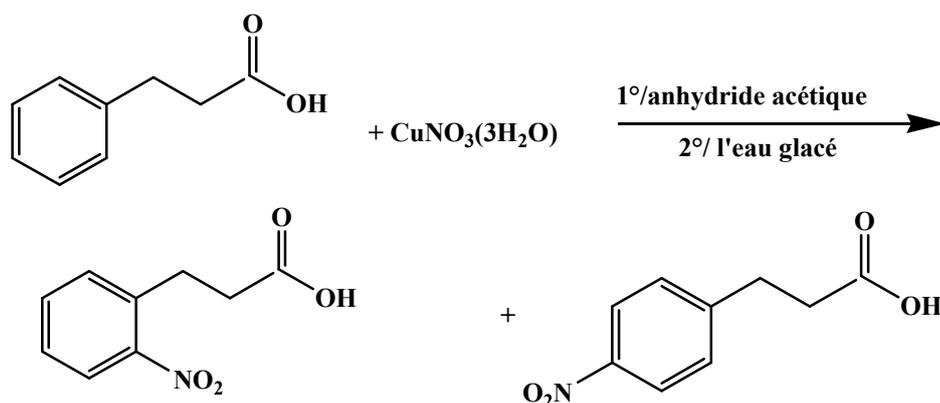
I: X= COOH.

II: X= COOC₂H₅.

III: X= CONH₂.

V.1-SYNTHESE DES PRODUITS DE DEPART:

V.1.1-la synthèse de l'acide 2-nitrohydrocinnamique:



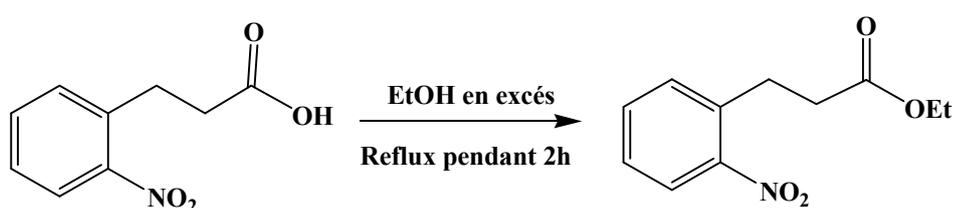
Selon la littérature¹²⁴; 6.17g de Cu (NO₃)₂·3H₂O (0.025 mole) sont ajoutés par petites quantités pendant une heure à un mélange de 3g d'acide hydrocinnamique et 50 ml d'anhydride acétique à 0°C. Après une heure d'agitation on lave avec 150 ml d'eau glacée et on laisse reposer le mélange pendant quatre heures.

¹²⁴ D.Hurd et W.Jenkins, J. Org. Chem. 22, 142, 1957.

On récupère un précipité jaune qui est recristallisé dans l'éthanol. Le produit est sous forme d'aiguilles blanches (environ 35%) F=162°C (isomère *para*) conforme à la littérature¹²⁵.

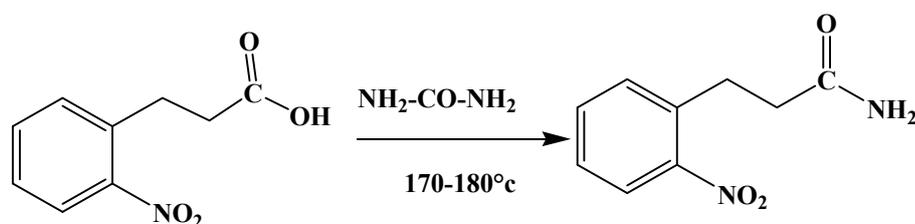
Le filtrat est extrait avec l'éther éthylique, la phase étherée est séchée sur MgSO₄, on obtient une poudre jaune (environ 60%) F= 110°C (brut) qui est recristallisée dans l'eau. F=112-113°C (isomère *ortho*) conforme à la littérature¹²⁶.

V.1.2- Préparation de l'ester 2-nitro-hydrocinnamate d'éthyle:



Selon la méthode décrite dans la littérature¹²⁷. À 2g d'acide 2-nitrohydrocinnamique, Nous ajoutons 24ml d'éthanol absolu avec 1ml d'acide sulfurique concentré. On chauffe le mélange à reflux pendant deux heures, l'extraction à l'éther donne une huile jaune.

V.1.3- La synthèse du 2-nitrohydrocinnamide:



Le produit a été synthétisé selon la littérature¹²⁸: On prend 2g d'acide 2-nitrohydrocinnamique avec 1.23g d'urée dans un ballon. Le mélange est chauffé dans un bain d'huile entre 170-180°C pendant 4 heures .puis on ajoute 50 ml du carbonate de sodium NaCO₃ (5%) ; on obtient un précipité de couleur crème. On filtre le produit obtenu et on le recristallise dans l'eau F=173°C (litt. F=175°C²).

¹²⁵ F.Beilestein, Annalen, 163, 132, 1872.

¹²⁶ A. Jaenich, Ber. 56, 2448, 1923.

¹²⁷ C.A. Grobet et O.Weissbhch, Heltivica, Chemica. Acta. 44, 1748, 1967.

¹²⁸ J.L.Guthrie et N.Robfohm, Org. Synth. Coll. 4, 513, 1963.

V.2-REDUCTION DANS LE MILIEU ACIDE SULFURIQUE (pH=0):**V.2.1- Etude polarographique:**

Les polarogrammes enregistrés en milieu acide sulfurique (0.5mol.L^{-1} ; pH=0), sur des solutions diluées ($2 \cdot 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$) montrent la présence de deux vagues, la première vague est à 4 électrons, elle correspond à la réduction du groupement nitré en hydroxylamine. La deuxième vague est à 2 électrons et peut être attribuée à la réduction de l'hydroxylamine en amine (fig. 1).

Afin d'étudier l'effet du solvant sur le déplacement des potentiels de $\frac{1}{2}$ vagues, nous avons utilisé l'éthanol, le méthanol et l'acétonitrile. En comparant les valeurs des différents $E_{1/2}$ (tableau1), nous constatons que l'éthanol est le meilleur solvant vu que les deux vagues sont mieux séparées, sauf avec le dérivé ester le méthanol est le meilleur.

Tableau 1 : Différents potentiels de demi-vague dans les trois solvants.

H₂SO₄ 0.5mol.L⁻¹(pH=0)	ETHANOL		METHANOL		ACETONITRILE	
	E₁	E₂	E₁	E₂	E₁	E₂
	V/ECS	V/ECS	V/ECS	V/ECS	V/ECS	V/ECS
acide 2-nitrohydrocinnamique	-0.23	-0.72	-0.13	-0.35	-0.17	-0.51
2-nitrohydrocinnamate d'éthyle	-0.16	-0.61	-0.13	-0.66	-0.13	-0.35
2-nitro hydrocinnamide	-0.11	-0.69	-0.14	-0.47	-0.31	-0.75

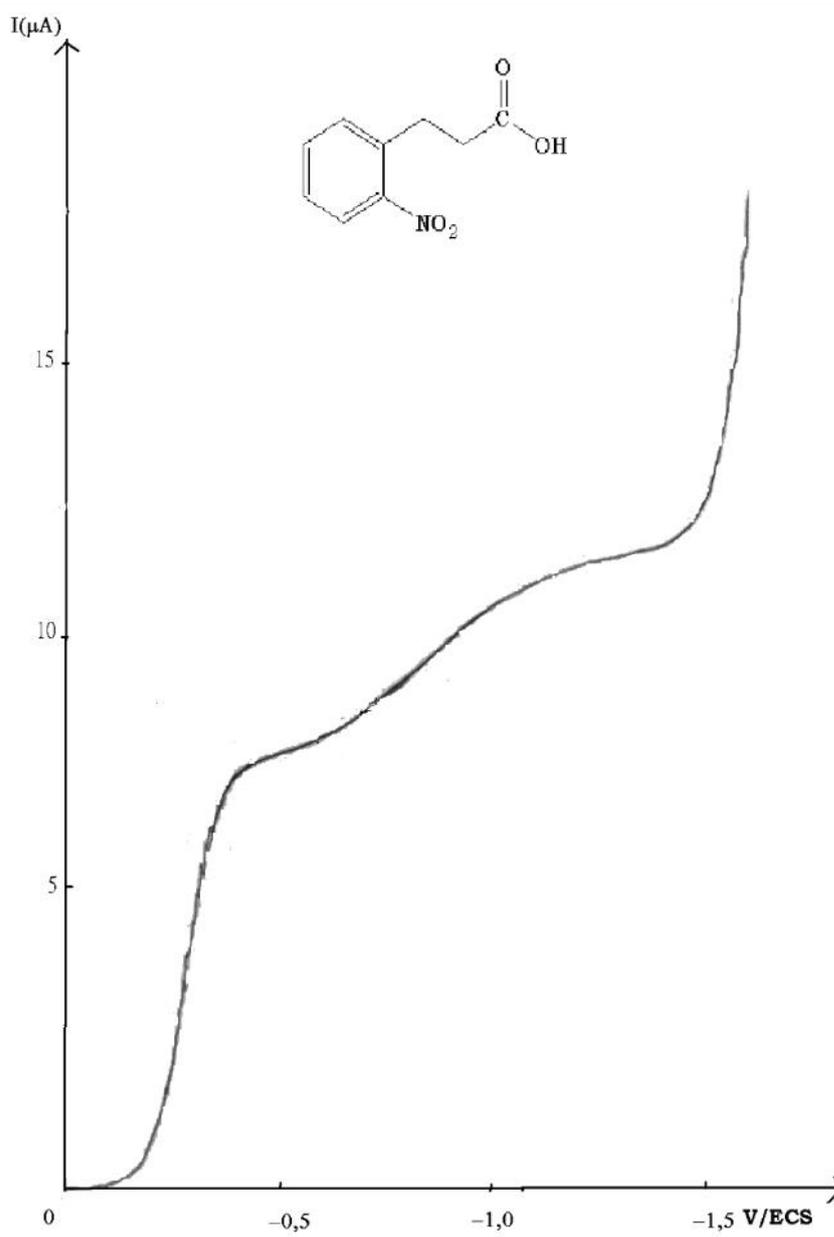


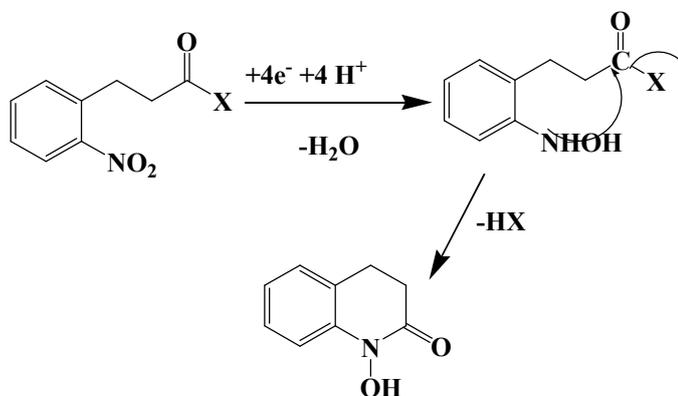
Figure 1: Polarogramme de l'acide 2-nitrohydrocinnamique I ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans H_2SO_4 (0.5 mol.L^{-1}) + éthanol (1/1).

V.2.2- Réductions préparatives :

a)- l'électrolyse effectuée à un potentiel de -0.3 V/ECS correspondant au palier de la première vague polarographique, consomme 4 moles d'électrons par mole de substrat (fig. 2). Le polarogramme enregistré de la solution obtenue contient une vague de réduction à un potentiel varie entre -0.56 et -0.6V/ECS.

Après évaporation du solvant, la solution obtenue par la réduction de l'acide et de son dérivé ester laisse précipiter un seul produit majoritaire (plaques roses claires) qui après recristallisation dans l'eau, fond à 120°C, la littérature^{129,130} donne F=116-118°C L'analyse spectrale montre qu'il s'agit du *N-hydroxy -3,4-dihydro quinolinone-2*. Cependant, le *2-amino, N-hydroxy-3,4-dihydroquinoleine* (des cristaux jaune pale, F= 160C°) est obtenu par l'évaporation de l'éthanol puis une extraction à l'éther éthylique de la solution de réduction de l'amide 2-nitrohydrocinnamide.

La cyclisation de la phénylhydroxylamine formée par l'électro-réduction du dérivé nitré se fait selon le mécanisme suivant¹³¹ :



X : OH et OC₂H₅.

Schéma 1 : réduction de l'acide 2-nitrohydrocinnamique en N-hydroxy -3,4-dihydro quinolinone-2.

¹²⁹ F.R.Blaut, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1442, **1944**.

¹³⁰ R.T.Coutts, D.Noble et D.G.Wibberley, J. Pharm. Pharmacol, 16, 773, **1964**.

¹³¹ G.Mennerau, G. Robic et A. Tallec, C. R. Acad. Paris, T. 273, SERIE C, 1378, **1971**.

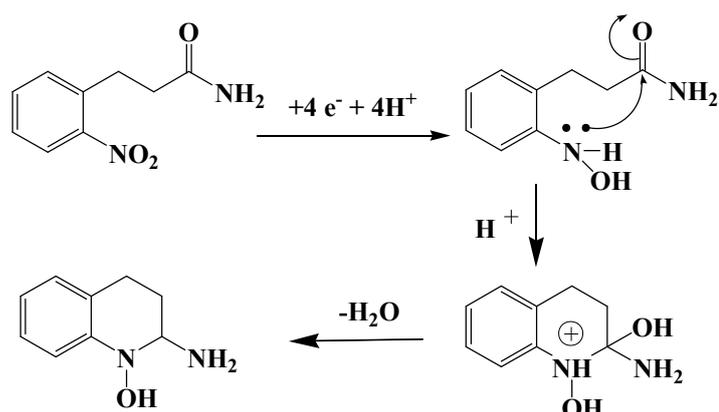


Schéma 2 : réduction 2-nitrohydrocinnamide en 2-amino, N-hydroxy-3,4-dihydroquinoléine.

b)- la réduction à un potentiel plus négatif $E_T = -0.9V/ECS$ correspondant au palier de la seconde vague, consomme 6 moles d'électron par mole de substrat.

Après l'évaporation du solvant, la solution laisse précipiter un composé, qui après recristallisation, fond à $167^\circ C$. La littérature¹³² donne $F=168^\circ C$. L'analyse spectrale montre qu'il s'agit du composé *1,3,4-trihydroquinone-2*, obtenu suivant le mécanisme :

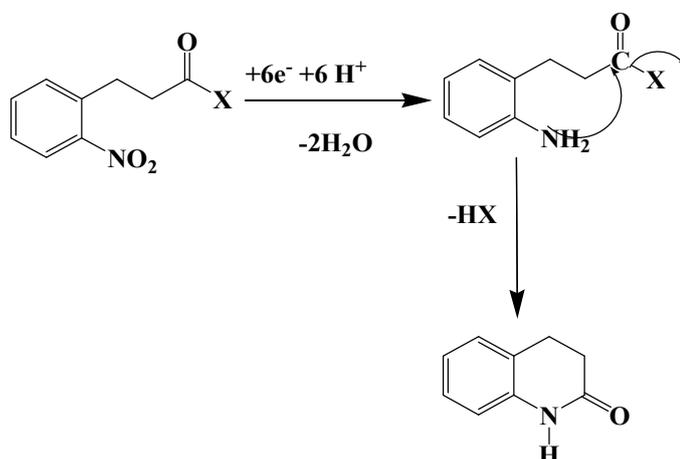
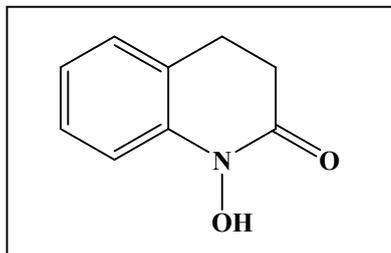


Schéma 3 : réduction des dérivés de l'acide 2-nitrohydrocinnamique en 1,3,4-trihydroquinone-2.

¹³² Y.Ogato, J. Med, Chem. 36, 3975, 1975.

V.2.3-Caractéristiques des produits obtenus:

15/ *N*-hydroxy -3,4-dihydro quinolinone-2 (C₉H₉NO₂):



- $E_T = -0.3V/ECS$ dans l'éthanol.
- **Rendement : 95% (plaques roses)**
- **Point de fusion: 120°C (eau)**
- **RMN ¹H CD₃COCD₃ (250MHz) δ(ppm):** 2.7 (2H; m), 3.10 (3H; m), 7.25(1H; dd; J=8.30, 1.30), 7.5(2H; m), 8.3 (1H; dd; J=8.30, 1.31).
- **RMN ¹³C CD₃COCD₃ (250MHz) δ(ppm):** 26.7, 29.4, 121.5, 124.3, 126.5, 128, 131.1, 156.1, 170.2.
- **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** O-H: 3411, C=O: 1701.1, N-O: 1380.9.
- **RX:**

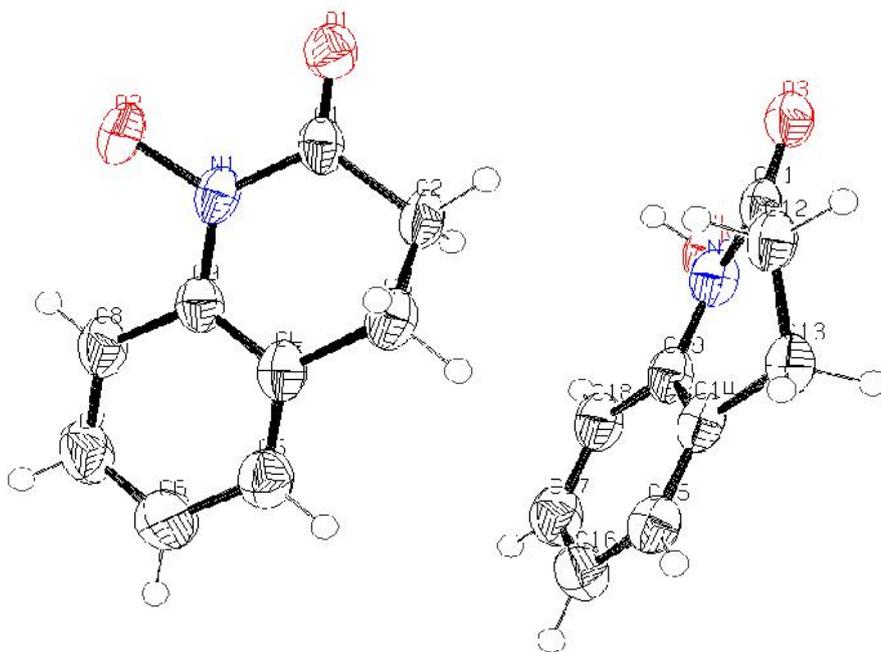


Figure 2: Orteps de deux molécules de *N*-hydroxy-3,4-dihydroquinolinone-2.

Formule empirique	$C_9 H_9 NO_2$
Masse de formule	1305.38
Température	150K
Longueur d'onde	1.54178 Å
System cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P21/c
Dimensions de la cellule	$a = 7.2792(7)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 28.499(3)$ Å $\beta = 90.547(6)^\circ$. $c = 7.3935(8)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	$1533.7(3)$ Å ³
Z	1
Densité (calculée)	1.413 g/cm ³
Coefficient d'absorption	$\mu = 0.832$ mm ⁻¹
Taille du Crystal	0.08 x 0.04 x 0.02 mm

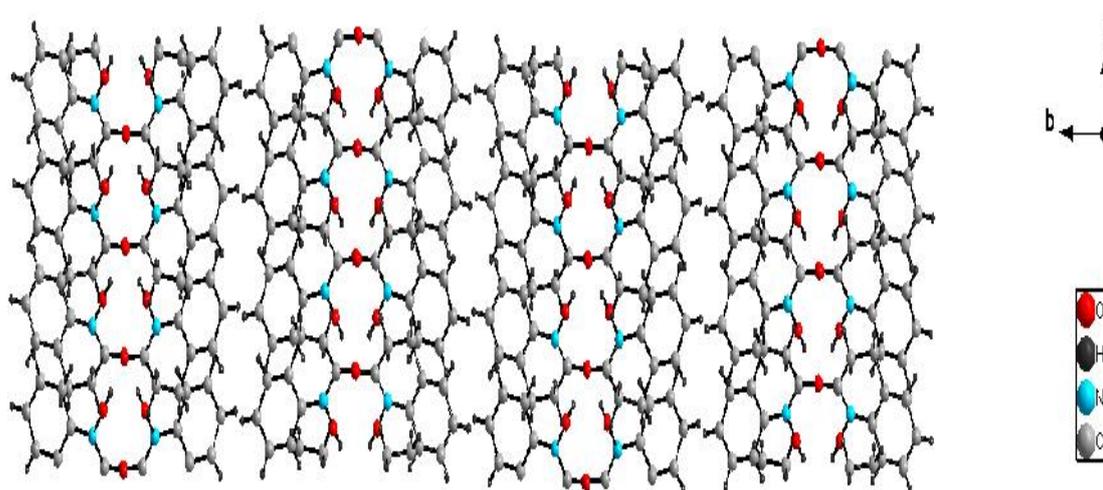
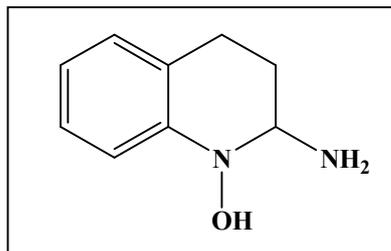
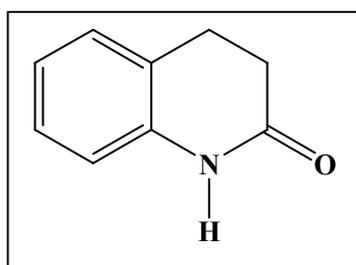


Figure 3: Empilement de N-hydroxy-3,4-dihydroquinolinone-2.

16/ 2-amino, N-hydroxy-3,4-dihydroquinoline (C₉H₁₂NO₂):

- $E_T = -0.3V/ECS$ dans l'éthanol.
- **Rendement : 95% (cristaux jaune pale)**
- **Point de fusion: 160°C (eau)**
- **RMN ¹H CD₃COCD₃ (250MHz) δ (ppm):** 1.25 (2H; t; J=7.13), 2.5 et 2.60 (2H; t; J=8.04), 2.85 (NH₂; bande large), 4.05 (1H; J= 7.14), 6.91 (OH), 7.25 (2H; m), 7.62 (1H; dd; J=8.03, 1.50), 8.20 (1H; dd; J= 8.06, 1.56).
- **RMN ¹³C CD₃COCD₃ (250MHz) δ (ppm):** 26.7, 39.5, 80.2, 121.5, 124.3, 126.5, 128, 131.1, 156.1.
- **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** O-H: 3454.3, N-H: 3411.8-3359.8, N-O: 1380.9.

17/ 1,3,4-trihydroquinone-2 (C₉H₉NO):

- $E_T = -0.9V/ECS$ dans l'éthanol.
- **Rendement : 97% (amide) - 98% (acide et ester) (poudre blanche)**
- **Point de fusion: 160°C (eau).**
- **RMN ¹H CD₃COCD₃ (250MHz) δ(ppm):** 2.7 (2H; t; J=7.1), 3.08 et 3.13 (2H; t; J=7.22), 3.7 (1H;NH), 7.5-7.6 (2H; m), 7.97 (1H; d.d; J=8.09, 1.3), 8.2 (1H; dd; J=8.3, 2.06)
- **RMN ¹³C CD₃COCD₃ (250MHz) δ (ppm):** 27.9, 35.2, 122.04, 124.2, 126.1, 127,136.5, 146, 170.2.
- **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** N-H: 3404.1, C=O: 1685.7, C-N: 1386.7.

V.3-REDUCTION DANS LE MILIEU TAMPON ACETIQUE (pH=4.75):**V.3.1- Etude polarographique:**

Dans des solutions diluées ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l), les polarogrammes enregistrés montrent une première vague à 4 électrons et une deuxième vague à 2 électrons (fig4).

Comme pour le milieu acide sulfurique ; nous avons étudié l'effet de l'éthanol du méthanol et de l'acétonitrile sur le déplacement des potentiels de demi-vague. Ceux-ci sont rassemblés dans le tableau 2. Pour les dérivés acide et ester le méthanol donne deux vagues mieux séparées mais l'acétonitrile est le meilleur solvant avec le dérivé amide.

Tableau 2 : Différents potentiels de demi-vague dans les trois solvants.

TAMPON ACETIQUE 0.5mol.L ⁻¹ (pH=4.75)	<i>ETHANOL</i>		<i>METHANOL</i>		<i>ACETONITRILE</i>	
	<i>E₁</i>	<i>E₂</i>	<i>E₁</i>	<i>E₂</i>	<i>E₁</i>	<i>E₂</i>
	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>
acide 2-nitrohydrocinnamique	-0.56	-1.25	-0.23	-1.25	-0,47	-1.01
<i>2-nitrohydrocinnamate d'éthyle</i>	-0.53	-1.30	-0.47	-1.29	-0,45	-1.22
2-nitro hydrocinnamide	-0.46	-1.21	-0.44	-1.21	-0,64	-1.47

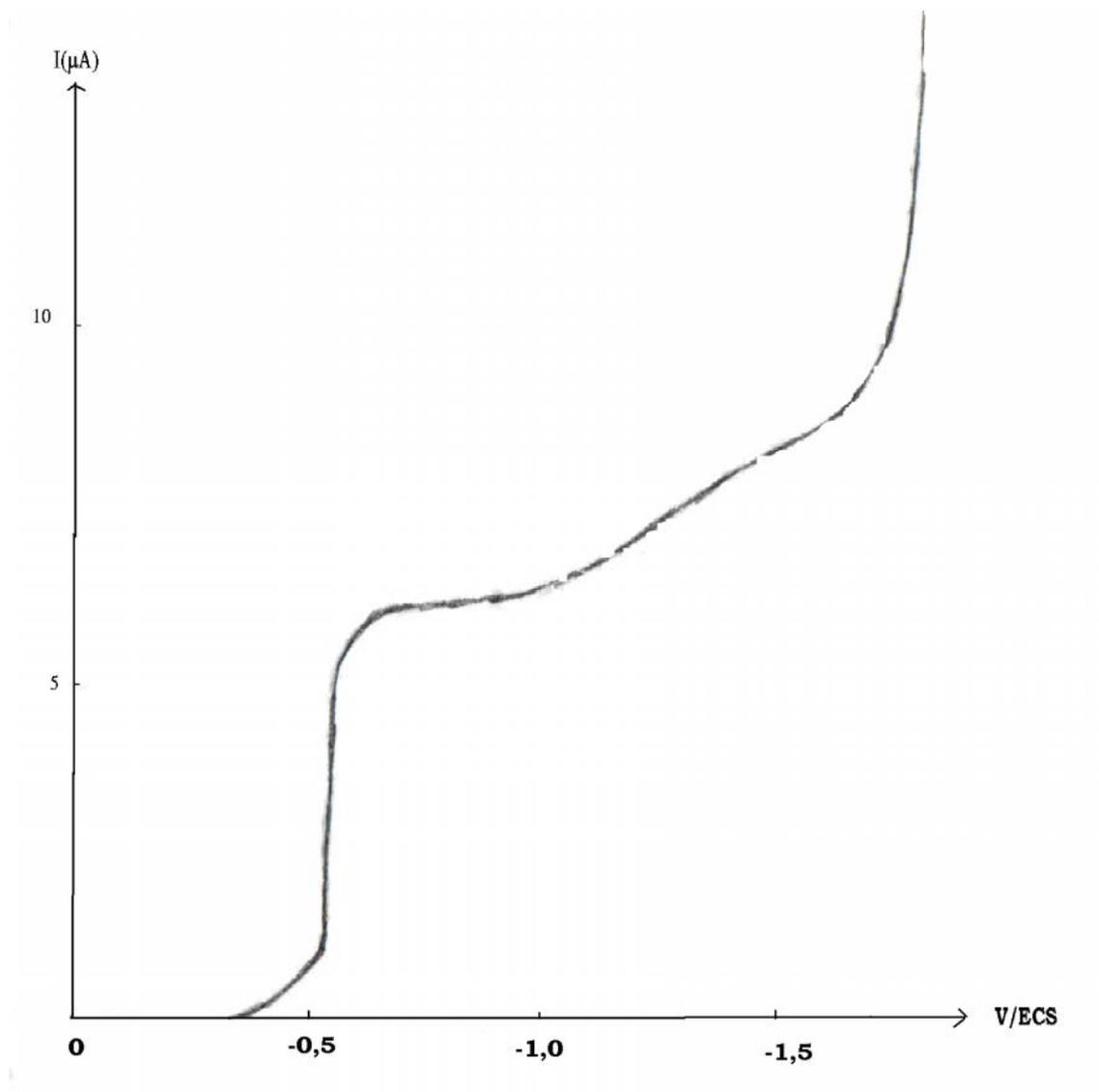


Figure 4: Polarogramme de l'acide 2-nitrohydrocinnamate d'éthyle ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans l'éthanol (1/1) + Tampon Acétique (0.5 mol.L^{-1}).

V.3.2- Etude voltammétrique:

On observe à partir de l'allure des voltamogrammes enregistrés en milieu tampon acétique à partir d'une solution de $2 \cdot 10^{-3}$ M du substrat avec l'éthanol pour une vitesse de balayage de $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ (fig. 5) :

1. Au 1^{er} balayage cathodique, un pic A situé à -0.87 V/ECS correspondant à la réduction de groupement nitro en phénylhydroxylamine.
2. Au balayage retour, apparait un pic B situé à $+0.15 \text{ V/ECS}$ correspondant à l'oxydation de l'hydroxylamine intermédiaire en dérivé nitroso.
3. Après une nouvelle inversion du sens de balayage apparait un pic correspondant à la réduction du groupement nitroso en phénylhydroxylamine (pic C à -0.15 V/ECS).

Les voltamogrammes montrent aussi que la hauteur du pic de la phénylhydroxylamine obtenue diminue lors du second balayage cathodique prouvant ainsi son évolution vers d'autres composés.

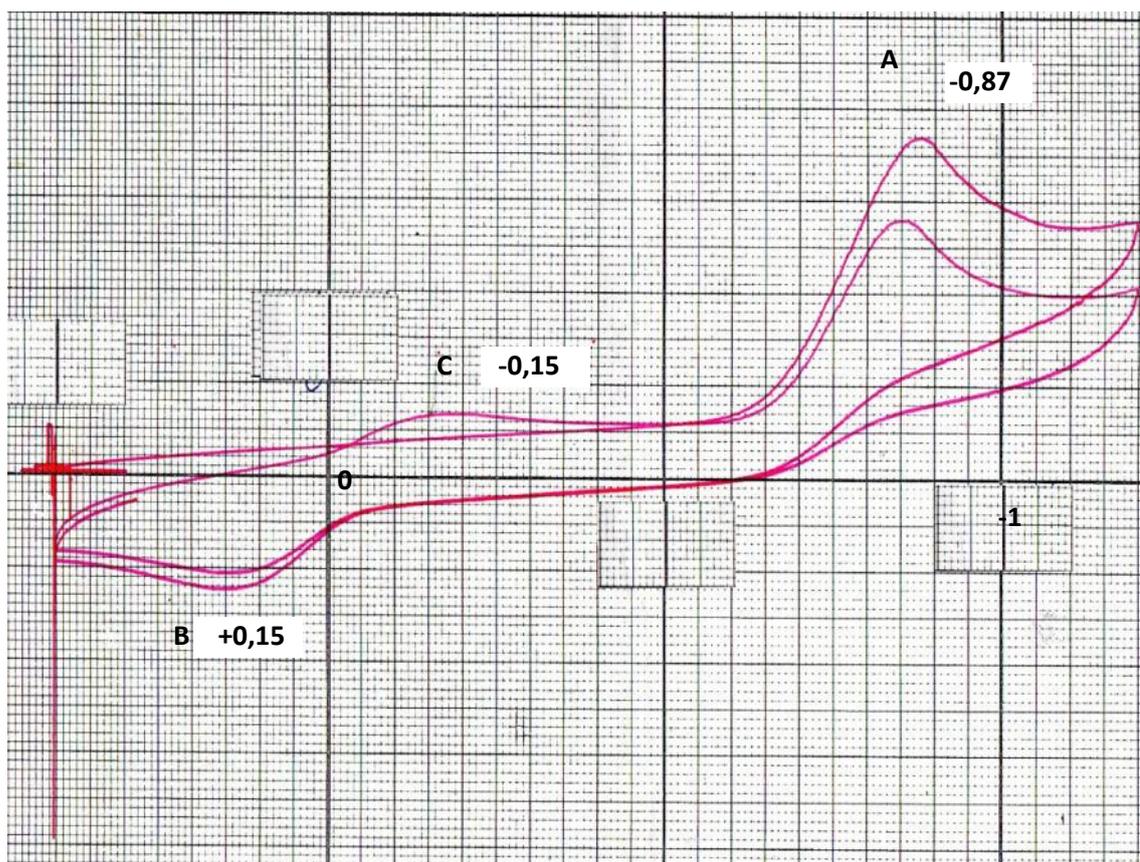


Figure 5: Voltamogramme de l'acide 2-nitrohydrocinnamique ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans l'éthanol (1/1) + tampon acétique (0.5 mol.L^{-1}) avec une vitesse de 100 mV/s .

V.3.3- Réductions préparatives :

a)- L'électrolyse au palier de la première vague polarographique est effectuée à un potentiel de $-0.7V/ECS$ (fig.6).

L'évaporation du méthanol permet d'isoler le *N-hydroxy -3,4-dihydroquinolinone-2* (le dérivé amide donne le *2-amino, N-oxyde-3,4-dihydroquinoleine*).

L'extraction avec l'éther diéthylique de la solution obtenue donne un autre produit qui après l'analyse montre qu'il s'agit le dérivé de l'isomère de l'acide (*S*) **Indoline-2 carboxylique**, dont le mécanisme¹³³ est détaillé comme suit:

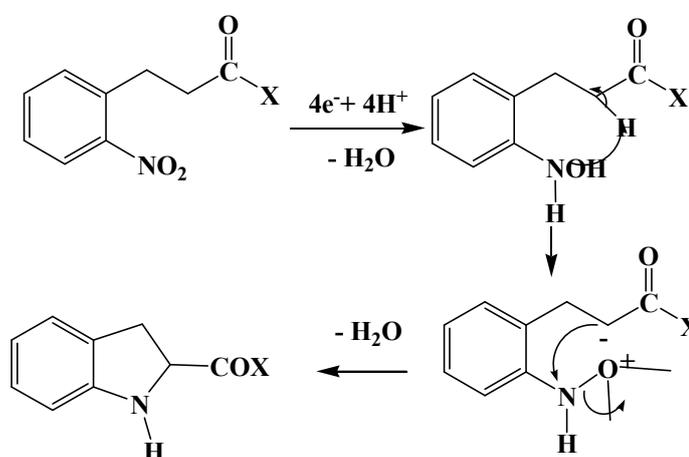


Schéma 4: Réduction des dérivés de l'acide 2-nitrohydrocinnamique en (*S*) Indoline-2 carboxylique.

¹³³ R. Hazard et A. Tallec, Bull. Chim. Fr. 121, 1974.

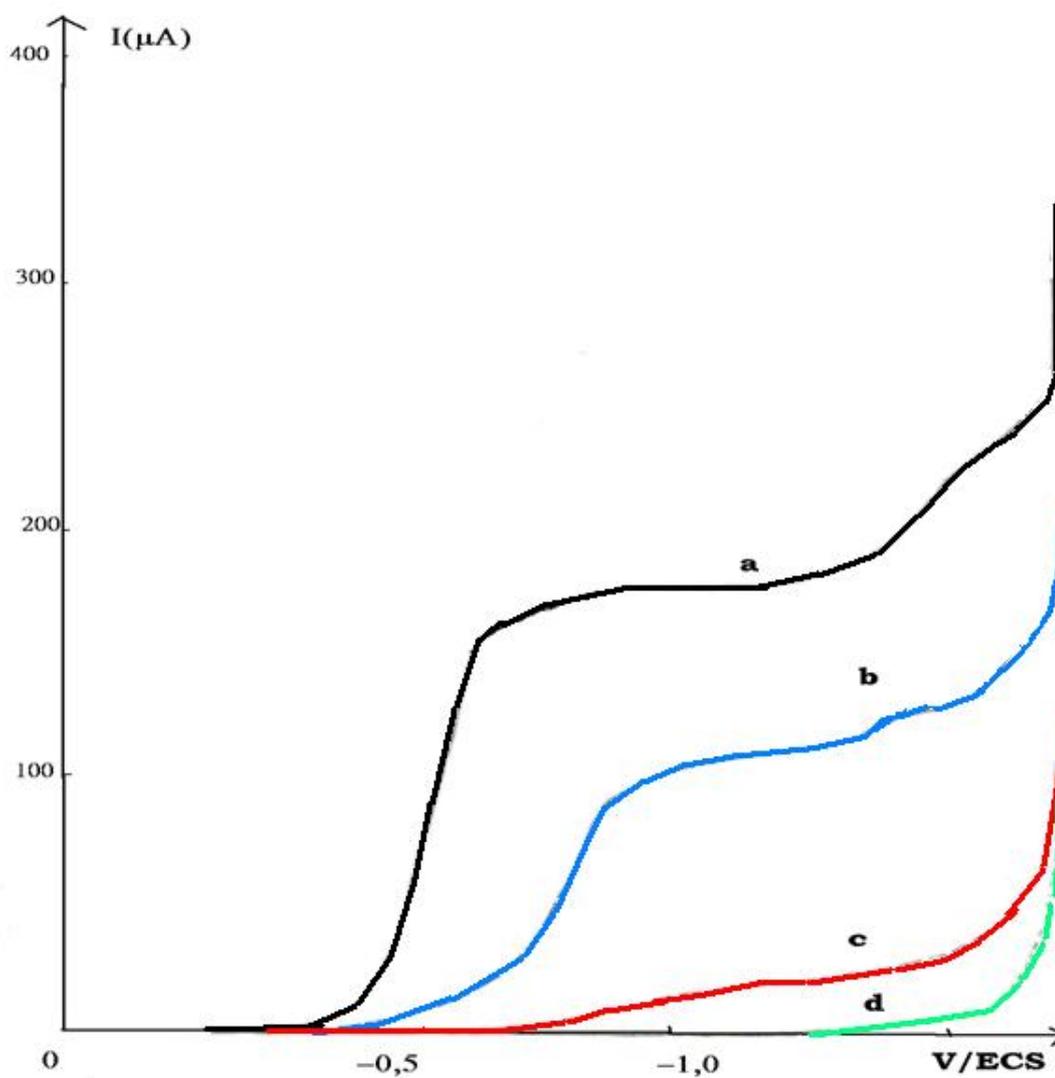


Figure 6 : Réduction de l'ester 2-nitro hydrocinnamate d'éthyle en milieu Tampon acétiqueac (0.5 mol/l) + méthanol à $E_T = -0.7$ V/ECS.

- a- avant réduction.
- b- Passage de $2.3 e^-$.
- c- Passage de $3.4 e^-$.
- d- Fin de réduction.

b)- La réduction à un potentiel plus négatif correspondant au palier de la deuxième vague consomme 6 moles d'électron par mole de substrat.

Après l'évaporation du solvant, la solution laisse précipiter un composé, qui après recristallisation, fond à 167°C. cette valeur correspond à **1,3,4-trihydroquinone-2**. Une extraction à l'éther de la solution permet d'isoler les dérivés de l'acide (R) Indoline-2 carboxylique :

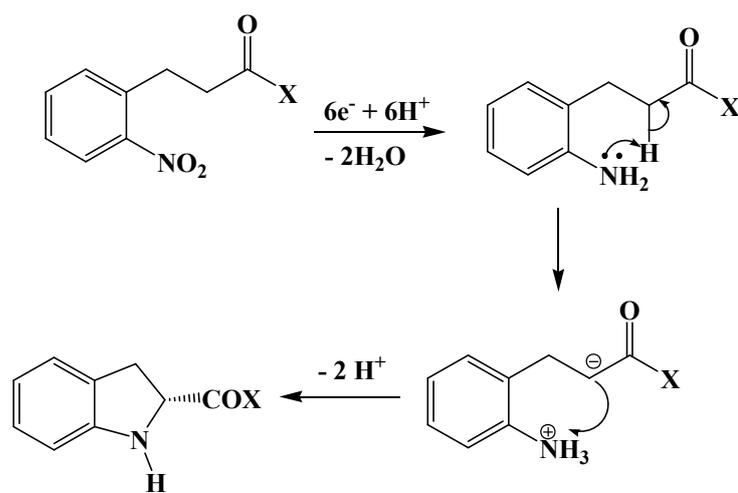
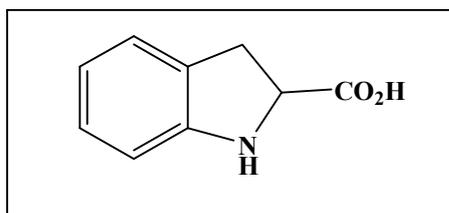


Schéma 5: Réduction des dérivés de l'acide o-nitrohydrocinnamique en (R) Indoline-2 carboxylique.

V.3.4- Caractéristiques des produits obtenus:

18/ l'acide (S) Indoline-2 carboxylique (C₉H₉NO₂):

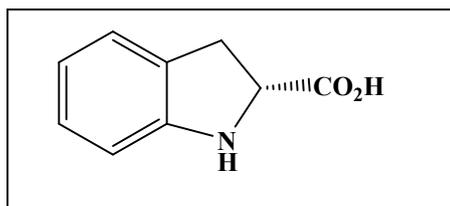


- $E_T = -0.7V/ECS$ dans méthanol.
- **Rendement:** 45% (cristaux blanc)
- **Point de fusion:** 132°C¹³⁴ (éther diéthylique)
- **RMN ¹H CDCl₃-d** (300MHz) δ (ppm) : 3.5 (2H; m), 4 (NH), 4.05 (H; m), 7.44-7.5 (3H; m), 8 (1H; d; J=7.77), 10.05 (H, COOH).

¹³⁴ E Wayland. Organic Syntheses, Coll. Vol. 6,104. New York, 1988.

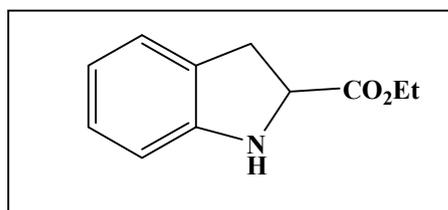
- **RMN ^{13}C CDCl_3 (300MHz) δ (ppm):** 37.5, 60.9, 113.9, 117.2, 127.6, 127.9, 128.5, 150.6, 176.9.
- **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** O-H: 3359.8-3658.8, C=O: 1633.6, N-C: 1380.9, N-H: 3273.0.
-

19/ l'acide (R) Indoline-2 carboxylique ($\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$):



- **$E_T = -1.5\text{V/ECS}$** dans méthanol.
- **Rendement: 45% (poudre jaune)**
- **Point de fusion: 180°C^{135} (Hexane)**
- **RMN ^1H CDCl_3 (300MHz) δ (ppm) :** 2.13 (2H; d; $J=7.53$), 2.88 (H; t; $J=7.40$), 4 (NH), 7.18 (1H; dd; $J=7.26, 2.22$), 7.43-7.68 (2H; m). 8.10 (1H; dd; $J=7.26, 2.21$), 10.12 (H, COOH)..
- **RMN ^{13}C CDCl_3 (300MHz) δ (ppm):** 36.5, 59.9, 114.5, 118.3, 126.8, 128.6, 129.6, 150.1, 176.9.
- **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** O-H: 3192.0-3346.3, C=O: 1662.5, N-C: 1521.7, N-H: 2943.2.

20/ (S) Indoline-2 carboxylate d'éthyle ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$):

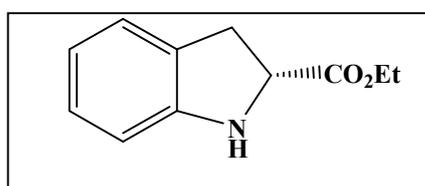


- **$E_T = -0.7\text{V/ECS}$** dans méthanol.
- **Rendement de : 45% (poudre orange)**
- **Point de fusion: 180°C^{136} (éther diéthylique + éthanol)**

¹³⁵ F R.Blaut, A. Ploughshare, J. Amer. Chem. Soc, 66, 1442, 1944.

- **RMN ^1H CDCl_3 (300MHz) δ (ppm) :** 1.30 (3H; t; $J=8.35$), 2.6-2.7 (2H; d; $J=8.50$), 2.95 (1H; m), 4 (2H; q; $J=8.3$), 4.85 (1H; NH), 7.20-7.31 (2H; m), 8.05 (1H; dd ; $J=7.89, 3.02$), 8.15 (1H; dd; $J=7.95, 3.01$).
- **RMN ^{13}C CDCl_3 (300MHz) δ (ppm):** 14.63, 60.95, 77.00, 77.42, 77.63, 77.85, 122.86, 126.24, 127.86, 129.03, 129.14.
- **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** C=O: 1689.5, C-O: 1271.0, N-C: 1344.3, N-H: 3080.5.

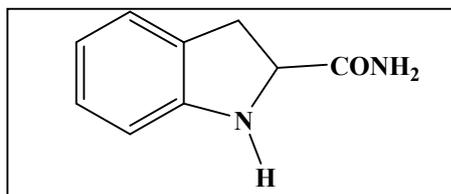
21/ (*R*) Indoline-2 carboxylate d'éthyle ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$):



- $E_T = -1.4\text{V/ECS}$ dans méthanol.
- **Rendement:** 45% (poudre jaune)
- **Point de fusion:** 62°C^{137} (Hexane + éthanol)
- **RMN ^1H CDCl_3 (300MHz) δ (ppm) :** 1.15 (3H; t; $J=8.35$), 2.6 (2H; d.d; $J=8.50$), 2.90 (1H; m), 4.05 (2H; q; $J=8.42$), 4.85 (1H; NH), 7.40 (2H; m), 8.05 (1H; d ; $J=7.89$), 8.10 (1H; d; $J=7.95$).
- **RMN ^{13}C CDCl_3 (300MHz) δ (ppm)** 14.63, 60.95, 77.00, 77.42, 77.63, 77.85, 122.86, 126.24, 127.86, 129.03, 129.14.
- **IR (KBr) ν (cm^{-1}):** O-H: C=O: 1687.6, C-O: 1517.9, N-C: 1338.5, N-H: 2888.1.

¹³⁶ J.L.Stanton, J. Med. Chem. 26, 1267, **1983**.

¹³⁷ E.J.Corey, J.Ronald, J.Mc.Caully, J. Amer. Chem., Soc, 22, 2475, **1970**.

22/ (S) Indoline-2 carboxylamide (C₉H₁₀N₂O):

- $E_T = -0.7V/ECS$ dans l'acétonitrile.
- **Rendement:** 45% (**poudre jaune pale**)
- **Point de fusion:** 210°C^{138,139} (**éthanol**)
- **RMN ¹H MeOD (300MHz)** δ (ppm) : 2.55 (2H; m), 3.25 (1H; m), 5.05 (1H; NH), 6.75 (2H; NH₂), 7.45 (1H; d; J=8.01), 7.67 (2H; m), 8.25 (1H; d; J= 8.00).
- **RMN ¹³C MeOD (300MHz)** δ (ppm): 42.05, 68.4, 118.9, 122.6, 132.3, 133.2, 134.1, 156.1, 172.9.
- **IR (KBr)** ν (cm⁻¹): C=O: 1685.7, N-C: 1383.7, N-H (amide):33450.4-3404.1, N-H (amine): 3195.8.

V.4-REDUCTION DANS LE MILIEU TAMPON AMMONIACAL (pH=9.25):**V.4.1- Etude polarographique:**

En solution diluée ($2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) avec l'éthanol, ces composés présentent une seule vague à 4 électrons correspondant à la réduction du groupement nitré en hydroxylamine (fig.7).

Comme pour les deux milieux précédents, nous avons étudié l'effet du méthanol et de l'acétonitrile sur le déplacement des potentiels de demi-vague.

¹³⁸J.Bergman; L.Venemalm, J Org. Chem.57, 2495, **1992**.

¹³⁹ S. M. Lynch, S. K Bur, A. Padwa, Org. Lett., 4, 4643, **2002**.

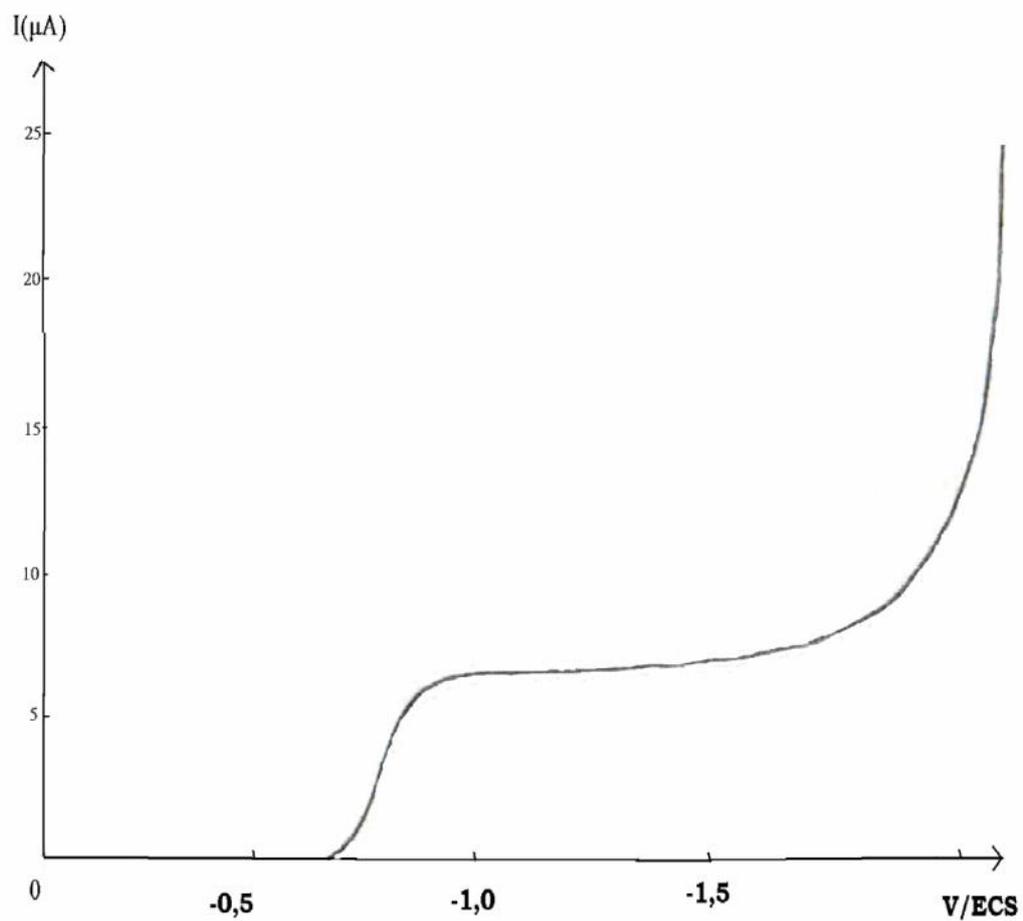


Figure 7: Polarogramme de l'acide 2-nitrohydrocinnamide ($2 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) dans l'éthanol (1/1) + Tampon Ammoniacal ($0,5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Ceux-ci sont rassemblés dans le tableau 3. Ici, les trois solvants donnent les mêmes résultats avec une petite différence de déplacement de potentiel de demi-vague, cependant le méthanol donne une deuxième vague mal définie avec le dérivé amide.

Tableau 3 : Différents potentiels de demi-vague dans les trois solvants.

TAMPON AMMONIACAL 0.5 mol.L ⁻¹ (pH=9.25)	<i>ETHANOL</i>		<i>METHANOL</i>		<i>ACETONITRILE</i>	
	<i>E₁</i>	<i>E₂</i>	<i>E₁</i>	<i>E₂</i>	<i>E₁</i>	<i>E₂</i>
	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>
acide 2-nitrohydrocinnamique	-0.62	-	-0.53	-	-0.62	-
2-nitrohydrocinnamate d'éthyle	-0.74	-	-0.68	-	-0.62	-
2-nitro hydrocinnamide	-0.67	-	-0.68	-1.72	-0.82	-

V.4.2- Etude voltammétrique:

L'allure des voltamogrammes enregistrés en milieu tampon ammoniacal des solutions de $2 \cdot 10^{-3}$ M du substrat avec l'éthanol pour une vitesse de balayage de $0.05V \cdot s^{-1}$ (fig. 8) :

1. Au 1^{er} balayage cathodique, un pic A situé à $-1.21V/ECS$ correspondant à la réduction du groupement nitro en phénylhydroxylamine.
2. Au balayage retour, apparait un pic B situé à $+0.02V/ECS$ correspondant l'oxydation de l'hydroxylamine intermédiaire en dérivé nitroso.
3. Après une nouvelle inversion du sens de balayage, le groupement nitroso donne le pic de la phénylhydroxylamine (pic C à $-0.02 V/ECS$).

V.3.3- Réductions préparatives :

Pour un potentiel cathodique de -1.15 V/ECS, les résultats coulométriques sont de 4 moles d'électrons par mole de substrat.

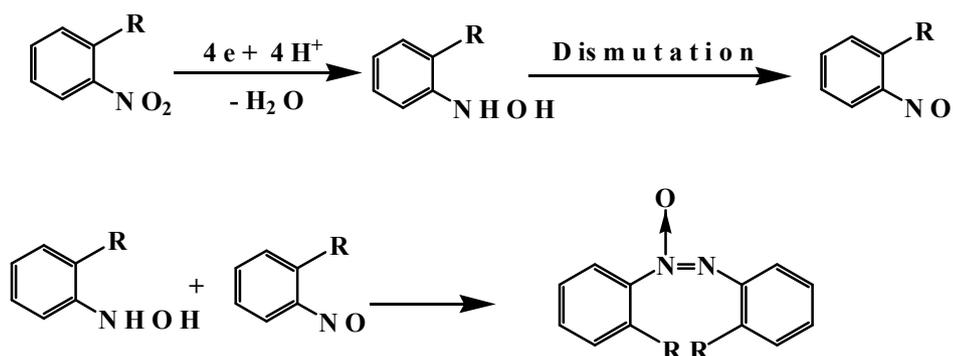
En cours d'électrolyse, le polarogramme montre une vague d'oxydation de l'hydroxylamine qui se cumule.

En fin d'électrolyse, on remarque sur le polarogramme la présence d'une vague de réduction pour des potentiels plus négatifs, correspondant presque à 4 électrons (fig.9).

Les composés sont stables dans les conditions utilisées, ils sont réductible à un potentiel très négatif (environ -1.80 V/ECS), la hauteur de sa vague polarographique.

La solution obtenue après électrolyse est laissée à l'air libre pendant 70 heures. L'évaporation de l'éthanol et la concentration de la solution donne un précipité (composé majoritaire). L'analyse spectrale montre qu'il s'agit du dérivé de *di-acide-3,3'-(2.2'-azoxybiphényl) dipropanoïque*

La formation de ce composé implique une dismutation de l'hydroxylamine^{140,141} avec formation simultanée du dérivé nitroso.



R= CH₂CH₂COX (X= OH, OEt et NH₂)

¹⁴⁰ P.Ruggli, E. Iselin, Helv. Chim. Acta. 733, 1947.

¹⁴¹ J.H. Boyer, « The Chemistry of Nitro and Nitroso Groups », Part. 1, edition H. Feuer, New York, 1969.

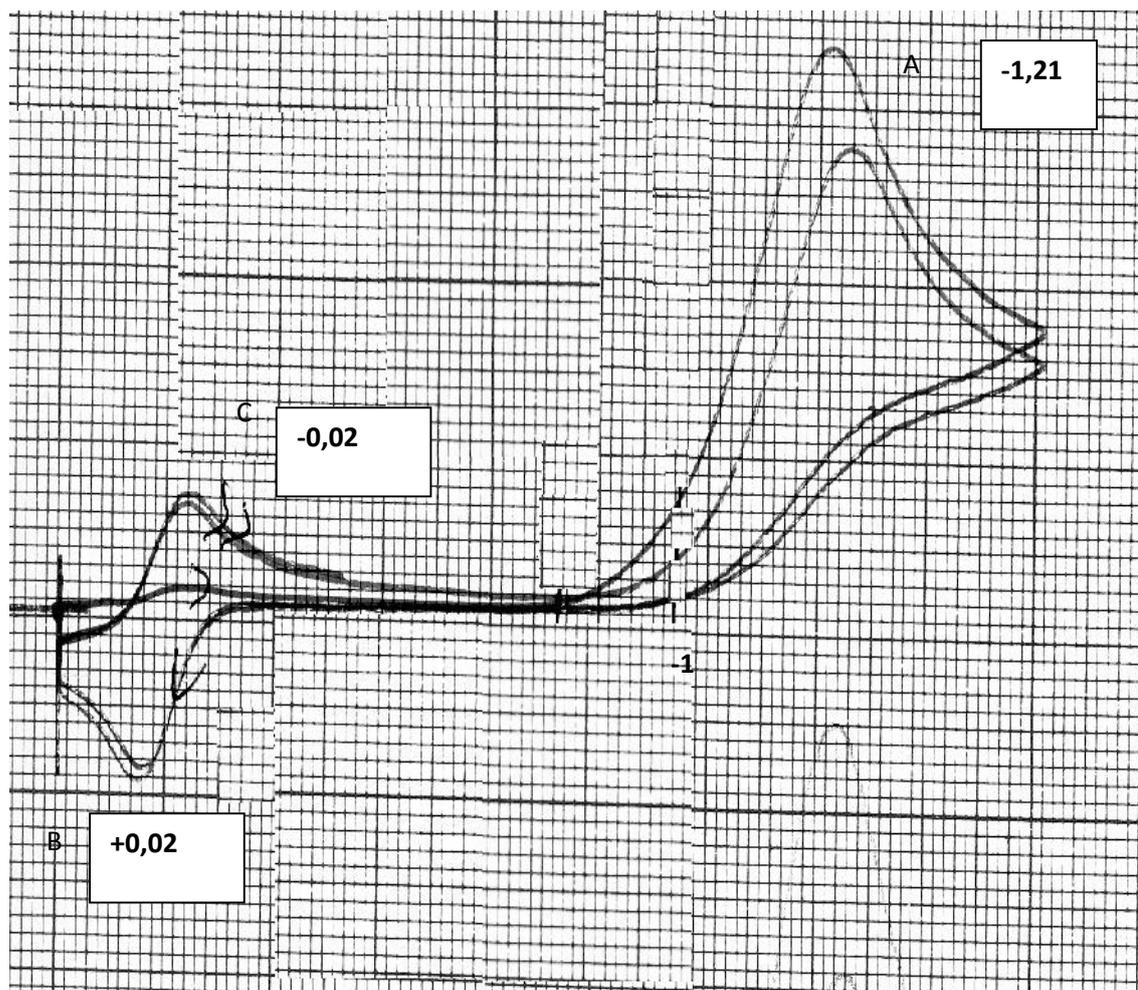


Figure 8: Voltamogramme de l'acide 2-nitrohydrocinnamique ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans l'éthanol (1/1) + tampon ammoniacal (0.5 mol.L^{-1}) avec une vitesse de 50 mV/s.

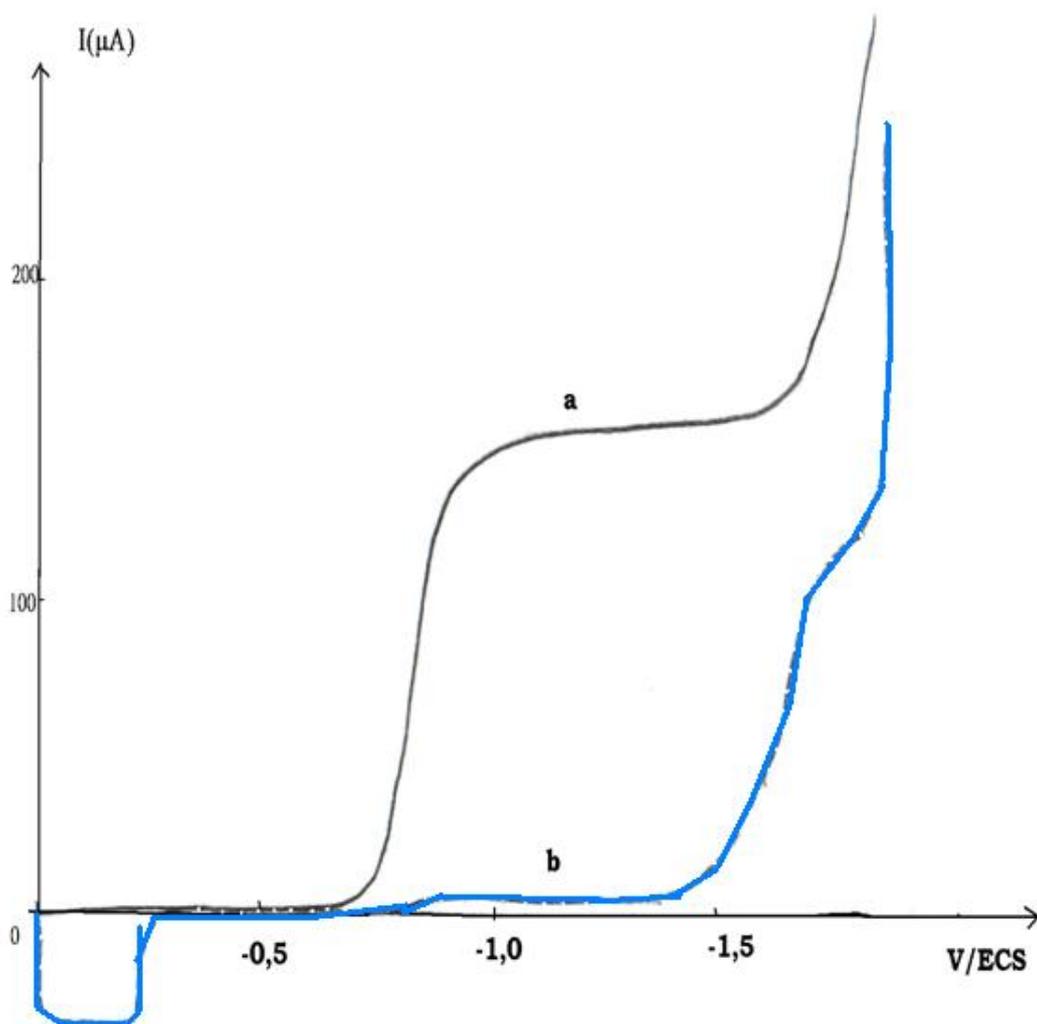


Figure9: Réduction de l'acide 2-nitrohydrocinnamique en milieu tampon Ammoniacal (0.5 mol.L^{-1}) + Éthanol (1/1) $E_T = -1.5 \text{ V/ECS}$.

- a- avant la réduction.
- b- passage de $3,97 e^-$.

La réduction préparative n'a pas été effectuée mais on peut penser qu'elle conduit au composé hydrazine correspondant selon^{142,143}:

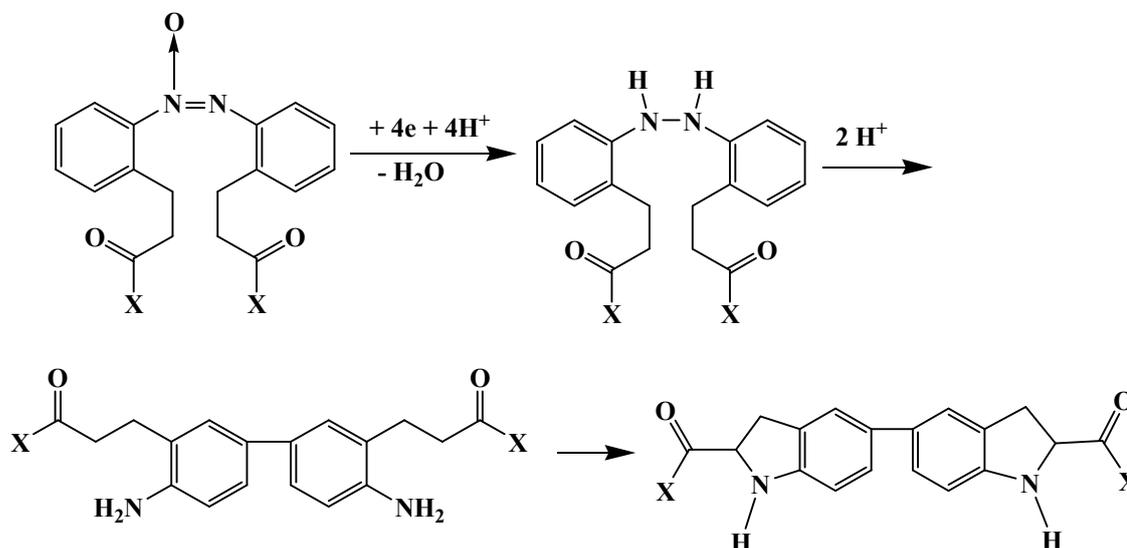


Schéma 6: Réduction des dérivés azoxy en dérivés hydrazine correspondant

Le filtrat est soumis à une acidification avec l'acide hydrochlorique HCl 20% et une extraction dans l'éther éthylique, donne un mélange racémique du dérivé de l'acide (R) et (S)-indoline-2 carboxylique (des traces).

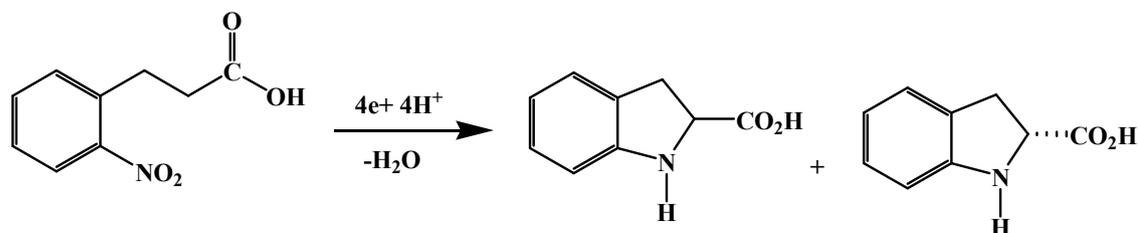
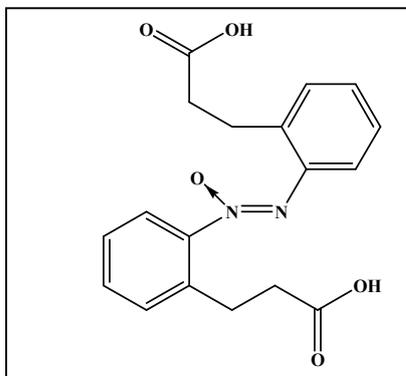


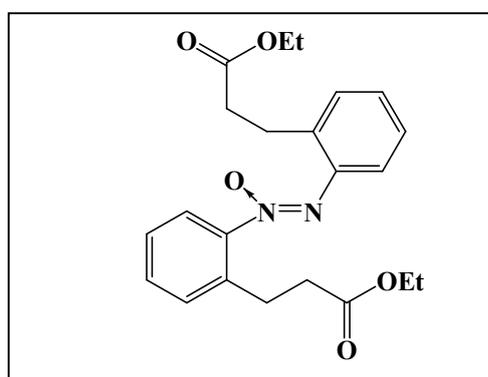
Schéma 7: Réduction des dérivés de l'acide 2-nitrohydrocinnamique en (R) et (S) Indoline-2 carboxylique.

¹⁴² C. Mouats, R. Hazard, E. Raoult, A. Tallec, Bull. Soc. Chim. Fr. 71, 131, **1994**.

¹⁴³ J. Siecker, C. Mouats, R. Hazard, A. Tallec, Electrochimica. Acta. 40, 1669, **1995**.

V.4.4-Caractéristiques des produits obtenus:23/ di-acide-3,3'-(2,2'-azoxybiphenyle) dipropanoïque (C₁₈H₁₈N₂O₅):

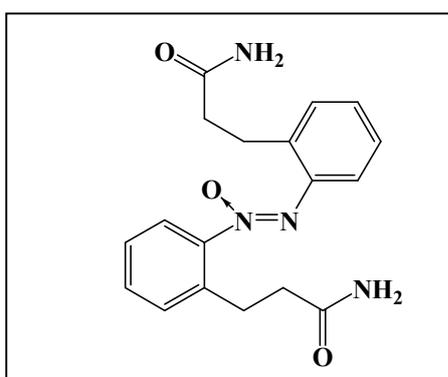
- $E_T = -1.15$ /ECS dans l'éthanol.
- **Rendement: 80% (poudre jaune pale)**
- **Point de fusion: 120°C (éthanol)**
- **RMN ¹H CD₃COCD₃** (250MHz) δ (ppm): 2.6 (4H; t; J=5.74), 2.9 (4H; t; J=6.97), 7 (2H; t.d; J=6.46, 2.13) 7.30 (6H; m), 11 (2H; COOH).
- **RMN ¹³C CD₃COCD₃** (250MHz) δ (ppm): 27.4, 35.2, 128, 137, 134.2, 136.1, 132.04, 156, 170.2.
- **IR (KBr) ν (cm⁻¹):** O-H: 2900-3600, C=O: 1710.7, azoxy: 1463.9- 1272.9-1220.9.
-

24/ Diethyl-3,3'-(2,2'-azoxybiphenyl) dipropanoate (C₂₂H₂₆N₂O₅):

- $E_T = -1.15$ V/ECS dans l'éthanol.
- **Rendement: 80% (plaques jaune)**
- **Point de fusion: 98°C (éthanol)**

- **RMN ^1H CDCl_3** (300MHz) δ (ppm): 1.15 (6H; t; $J=7.15$), 2.6 (4H; 2t; $J=7.53$), 3.10 (2H; t; $J=7.48$), 3.22 (2H; t; $J=7.48$), 4.15 (4H; q; $J=7.14$), 7.31 (6H; m), 7.95 (2H; d; $J=7.79$).
- **RMN ^{13}C CDCl_3** (300MHz) δ (ppm): 14.63, 36.00, 77.00, 77.43, 77.63, 77.85, 122.86, 126.24, 127.86, 129.03, 129.14.
- **IR (KBr)** ν (cm^{-1}): C=O: 1732, C-O: 1461.9, azoxy: 1379.0-1271.0-1222.6

25/ 3,3'-(2,2'-azoxybiphenyl) dipropanamide ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$):



- $E_T = -1.15\text{V/ECS}$ dans l'éthanol.
- **Rendement: 82% (poudre jaune)**
- **Point de fusion: 225°C (éthanol)**
- **RMN ^1H CD_3COCD_3** (250MHz) δ (ppm): 2.55 (4H; t; $J=8.83$), 3.05 (2H; t; $J=8.83$), 3.10 (2H; t; $J=8.83$), 6.26 (4H; NH_2), 7.5-7.75 (4H; m), 7.62 (2H; d; $J=8.03$), 8.20 (2H; d; $J=8.06$).
- **RMN ^{13}C CD_3COCD_3** (250MHz) δ (ppm): 26.7, 29.4, 121.5, 124.3, 126.5, 128, 131.1, 156.1, 175.2.
- **IR (KBr)** ν (cm^{-1}): C=O: 1693.4, N-H: 3053.7 et 3031.9, azoxy: 1406.0-1226.6-1188.1 .

V.5 - CONCLUSION :

Les produits obtenus, après les différentes électrolyses, sont conformes à ce que nous nous attendions :

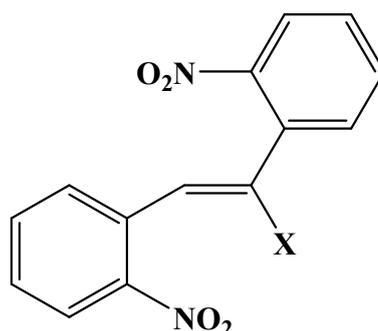
- Obtention d'hydroquinolinone en milieu acide.
- Obtention d'indolines en milieu moins acide et milieu basique.
- Obtention de dérivés azoxy en milieu basique

En ce qui concerne l'existence d'une vague unique dans le tampon ammoniacal, on vu des résultats de l'électrolyse et surtout l'accumulation de la vague d'oxydation de l'hydroxylamine pour les trois composés étudiés, nous pensons que l'hydroxylamine est stable dans ce milieu, et qu'elle soit réductible à potentiel très négatif.

CHAPITRE VI

ELECTROREDUCTION DES DERIVES DE L'CIDE 2-3BIS(2-NITROPHENYL) ACRYLIQUE

VI-ELECTROREDUCTION DES DERIVES DE
L'ACIDE 2-3BIS(2-NITROPHENYL)
ACRYLIQUE:

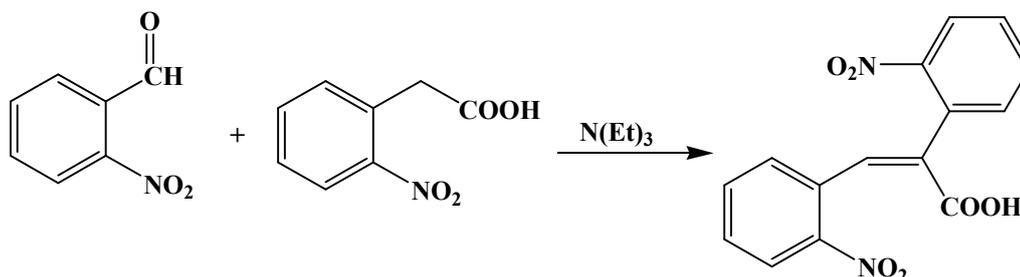


I : COOH.

II : CN.

VI.1-SYNTHESE DES PRODUITS DE DEPART:

VI.1.1-la synthèse de l'acide 2,3-bis(2-nitrophényl)acrylique:

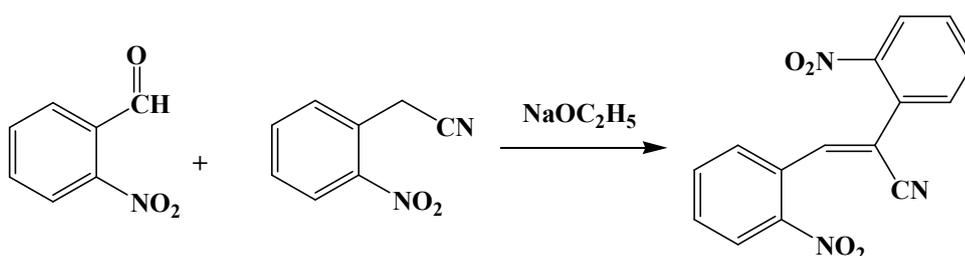


Selon la littérature¹⁴⁴, 0.01 mole d'2-nitrobenzaldhyde et 0.015 mole de l'acide 2-nitrophenylacétique sont placées dans un ballon contenant 5 ml d'anhydride acétique.

¹⁴⁴ D.F. Yuwenchu, J.A.C.S, 76, 1686, 1954.

Un mélange de 0.01 mole de triéthylamine et 5 ml d'anhydride acétique est ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel est laissé à reflux pendant 45 minutes. Ensuite, on a refroidie le ballon vers 90°C et on a ajouté 20 ml d'eau glacé lentement pendant 5 minutes. Un précipité jaune a été formé qui, après la recristallisation dans l'éthanol, donne une poudre jaune fondant à 165°C.

VI.1.2-la synthèse de 2,3-bis(2-nitrophenyl)acrylonitrile:



Un mélange¹⁴⁵ de 0.01 moles de 2-nitrobenzylcyanide et 0.01 de benzaldéhyde dans 6.5 ml d'éthanol (95%) dans un bécher est laissé sous forte agitation. A ce mélange est ajoutée, goutte à goutte, une solution de 0.07g d'éthylate de sodium dans 5ml éthanol d'absolu, le mélange devient chaud. L'agitation est maintenue aussi longtemps que possible. Le mélange est refroidi dans un bain de glace, et le produit est séparé par filtration. La masse jaune est lavée d'abord avec 20 ml d'eau distillée, puis avec 5 ml d'éthanol pour enlever le nitrile en excès, puis recristallisé dans l'éthanol

F= 124°C.

VI.2-REDUCTION DE L'ACIDE 2,3-BIS(2-NITROPHENYL)ACRYLIQUE:

VI.2.1- Etude polarographique:

En milieu acide sulfurique (0.5 mol.L⁻¹. pH=0) et milieu tampon acétique (0.5 mol.L⁻¹. pH=4.75), le polarogramme enregistré donne quatre vagues successives (fig.1) ; dont la première est à 8 électrons, la deuxième, la troisième et la quatrième sont de même hauteur (2 électrons chacune).

La première vague correspondant à la réduction des deux fonctions nitro en hydroxylamine. La deuxième et la troisième présente successivement la réduction des

¹⁴⁵ T. Bacin, Bull. Soc. Chem. Fr., 5, 1742, 1937.

fonctions hydroxylamine en amine. La quatrième vague correspondrait à la réduction de la double liaison.

En milieu tampon acétique (0.5 mol.L^{-1} , $\text{pH}=4.75$), le polarogramme enregistré présente aussi quatre vagues successives (fig.2) ; dont la première vague est à 8 électrons, la deuxième, la troisième et la quatrième est à 2 électrons pour chacune.

La première correspondant à la réduction des fonctions nitro en hydroxylamine, la deuxième, la troisième et la quatrième présentent la réduction des fonctions hydroxylamine en amine et de la double liaison.

Le polarogramme enregistré en milieu tampon ammoniacal (0.5 mol.L^{-1} , $\text{pH}=9.25$), donne quatre vagues successives (fig.3) ; dont la première et la deuxième sont à 4 électrons, la troisième et la quatrième sont de même hauteur (2 électrons). La première vague correspondant à la réduction des deux fonctions nitro en hydroxylamine. La deuxième et la troisième sont attribuées à la réduction des fonctions hydroxylamines en amines. Les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau1.

Tableau1 : Différents potentiels de demi-vague de l'acide 2,3-bis(2-nitrophényl)acrylique :

l'acide 2,3-bis(2-nitrophényl)acrylique	E_1	E_2	E_3	E_4
	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>	<i>V/ECS</i>
H₂SO₄ 0.5mol.L ⁻¹ (pH=0)	-0.12	-0.33	-0.74	-1.0
Tampon acétique 0.5mol.L ⁻¹ (pH= 4.75)	-0.8	-1.13	-1.30	-1.72
Tampon ammoniacal 0.5mol.L ⁻¹ (pH= 9.25)	-0.50	-0.78	-1.29	-1.53

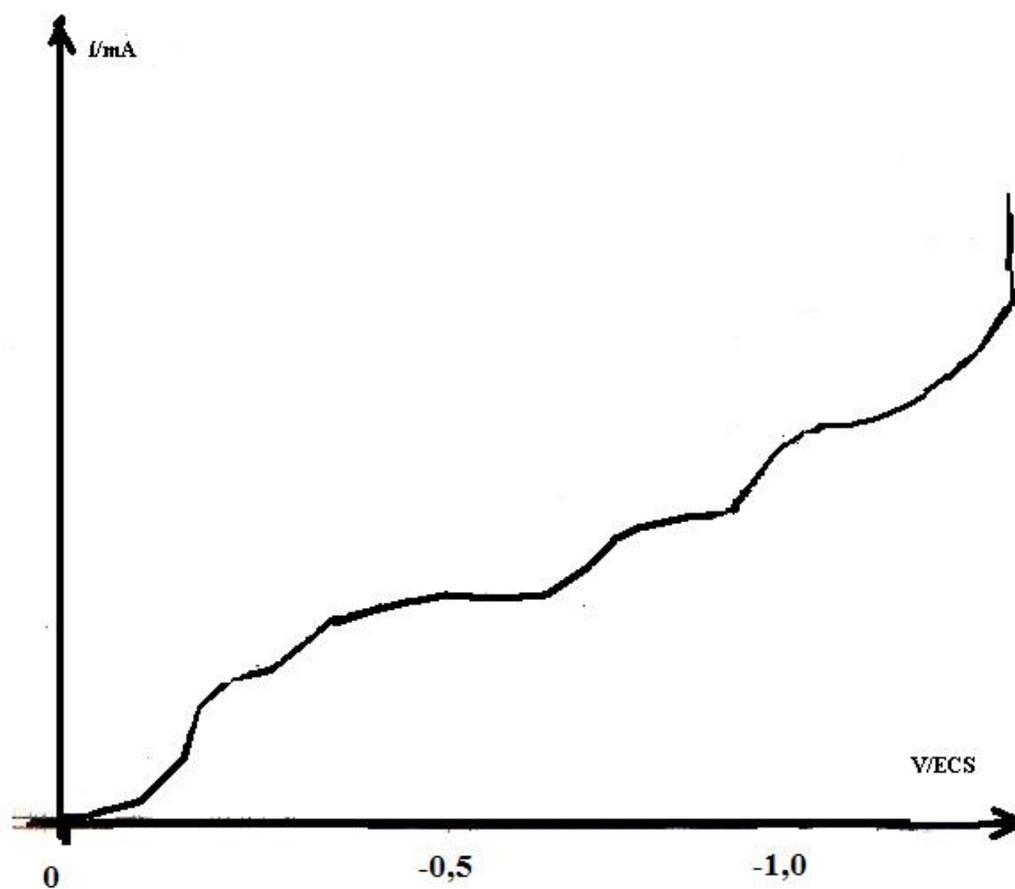


Figure 1 : polarogramme de l'acide 2,3-bis(2-nitrophényl)acrylique ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans le milieu Acide sulfurique (0.5 mol.L^{-1}) + l'éthanol (1/1).

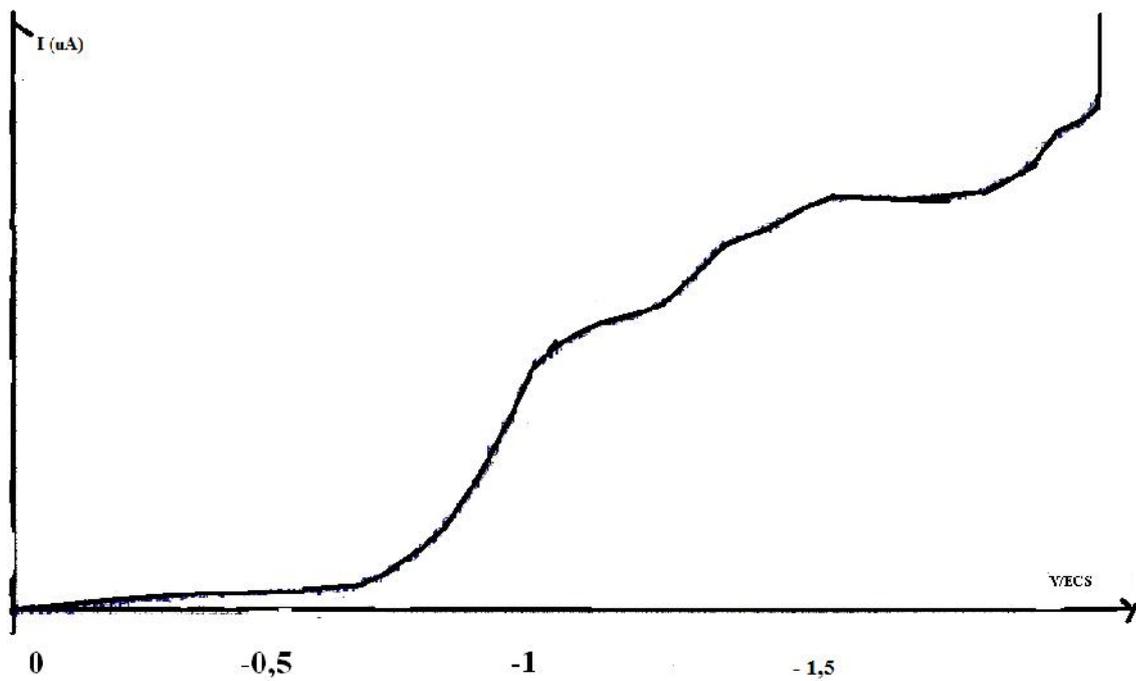


Figure 2 : polarogramme de l'acide 2,3-bis(2-nitrophényl)acrylique ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans le milieu Tampon acétique (0.5 mol.L^{-1}) + l'éthanol (1/1).

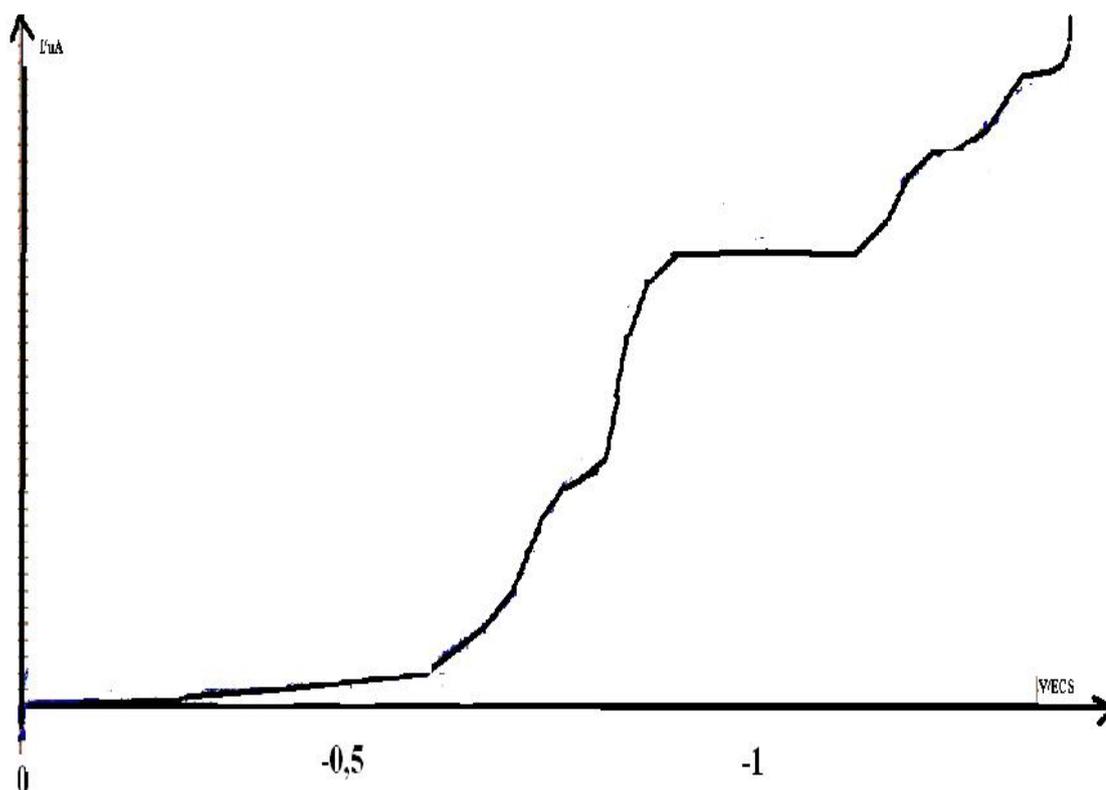


Figure 3 : polarogramme de l'acide 2,3-bis(2-nitrophényl)acrylique ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans le milieu Tampon ammoniacal (0.5 mol.L^{-1}) + l'éthanol (1/1).

VI.2.2- Etude voltammétrique:

L'étude a été réalisée en milieu tampon acétique + éthanol (1/1), sur goutte de mercure pendante ; nous analyserons les résultats obtenus pour une vitesse de balayage des potentiels de 0.05V/s.

L'acide 2,3-bis(2-nitrophényl)acrylique présente un voltammogramme d'allure pratiquement classique (fig.4). On notera que l'intensité du pic A (pic de réduction de la fonction nitrée en hydroxylamine $E = -0.54\text{V/ECS}$) diminue dans le deuxième balayage ; ceci traduit une cyclisation partielle de l'hydroxylamine.

Au balayage retour vers les potentiels anodiques, on observe un pic d'oxydation B (+0.02 V/ECS), une nouvelle inversion du sens des balayages fait apparaître un pic cathodique C de même hauteur (-0.02V/ECS). Ces deux pics sont caractéristiques du système réversible phénylhydroxylamine-nitroso.

VI.2.3- réduction préparative :

La réduction a été effectuée en milieu acide sulfurique (pH=0) dans l'éthanol à un potentiel de travail de -0.2 V/ECS correspond au palier de la première vague polarographique ; cependant la réduction consomme 8 moles d'électrons par mole de substrat. Ce qui implique que les deux fonctions nitrées ont été réduites.

L'évaporation du solvant permet d'isoler un précipité marron qui, après la recristallisation dans un mélange d'éthanol et eau, donne une poudre marron fondant à 225°C. L'analyse spectrale montre qu'il s'agit le **5-dihydroxy-5H-indolo[3,2-c]quinolin-6(11H)-one**; ce dernier est obtenu selon le mécanisme :

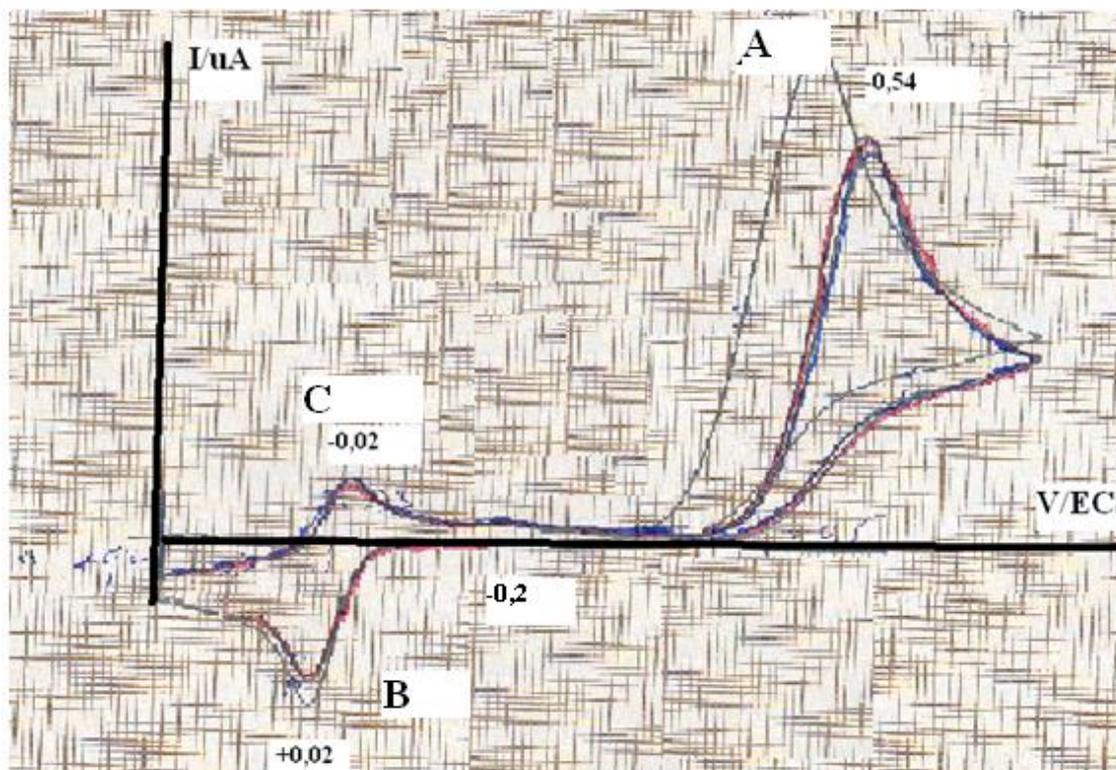


Figure 4 : voltamogrammes de l'acide 2,3-bis(2-nitrophényl)acrylique ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans le milieu Tampon acétique (0.5 mol.L^{-1}) + l'éthanol (1/1).

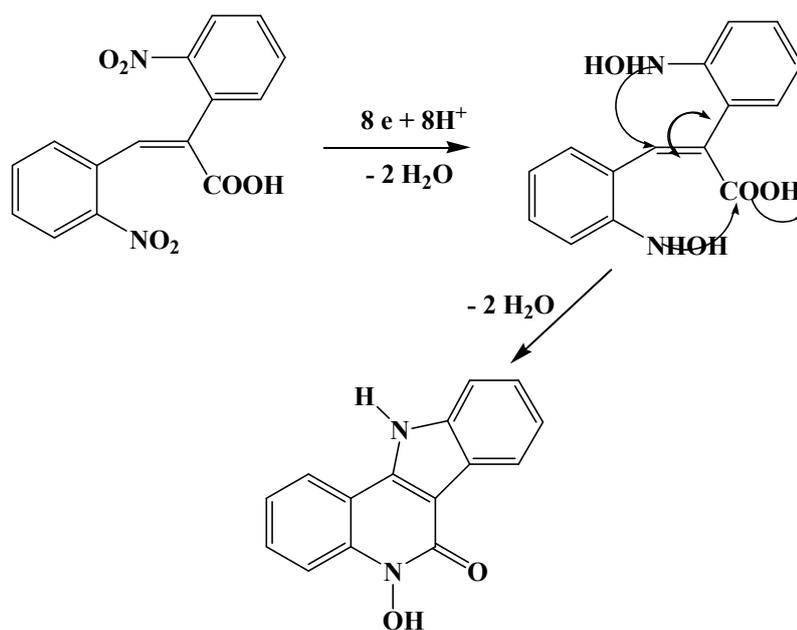
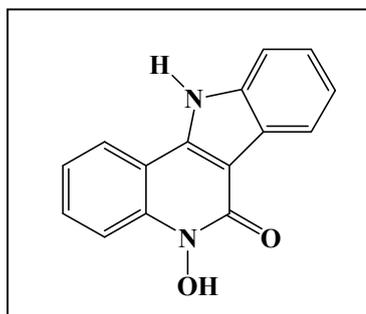


Schéma 1 : L'acide 2,3-bis(2-nitrophényl)acrylique en milieu acide sulfurique .

VI.2.4- caractéristiques du produit obtenu :

26/ 5-dihydroxy-5H-indolo[3,2-c]quinolin-6(11H)-one (C₁₅H₁₀N₂O₂):



- $E_T = -0.2V/ECS$ dans l'éthanol.
- **Rendement : 95% (poudre marron)**
- **Point de fusion: 225°C (éthanol +eau)**
- **RMN ¹H CD₃COCD₃ (250MHz) δ(ppm):** 2.7 (H; N-OH), 7.2-7.3 (3H; m), 7.45(1H, dd; J=8.30, 1.30), 7.6-7.8(3H; m), 8.3 (1H; dd; J=8.30, 1.31). 10.05 (H; NH).
- **RMN ¹³C CD₃COCD₃ (250MHz) δ(ppm):** 26.7, 29.4, 101.1, 116.1, 117, 121.4, 124.6, 127.8, 127.9, 127.4, 127.9, 129.1, 133.6, 144.8, 160.1.

VI.3-REDUCTION DE 2,3-BIS(2-NITROPHENYL)ACRYLONITRILE:**VI.3.1- Etude polarographique:**

En milieu acide sulfurique ($0. \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH}=0$), le polarogramme enregistré présente deux vagues successives (fig.5) ; dont la première est à 8 électrons, la deuxième est à 4 électrons.

La première vague correspondant à la réduction des fonctions nitro en hydroxylamine, la deuxième présente la réduction des fonctions hydroxylamine en amine.

En milieu tampon acétique (0.5 mol.L^{-1} , $\text{pH}=4.75$), le polarogramme enregistré donne trois vagues successives (fig.6) ; dont la première est à 8 électrons, la deuxième est à 4 électrons, la troisième est mal définie.

La première vague correspondant la réduction des deux fonctions nitro en hydroxylamine. La deuxième présente la réduction des fonctions hydroxylamine en amine.

Le polarogramme enregistré en milieu tampon ammoniacal (0.5 mol.L^{-1} , $\text{pH}=9.25$), donne trois vagues successives (fig.7) ; dont la première est à 4 électrons, la deuxième est à 6 électrons et la troisième est à 2 électrons.

La première vague correspondant à la réduction d'une seule fonction nitro en hydroxylamine. La deuxième correspondant la réduction de la deuxième fonction nitro et la réduction de la première hydroxylamine en amine. La troisième présente la réduction du deuxième groupement hydroxylamine en amine.

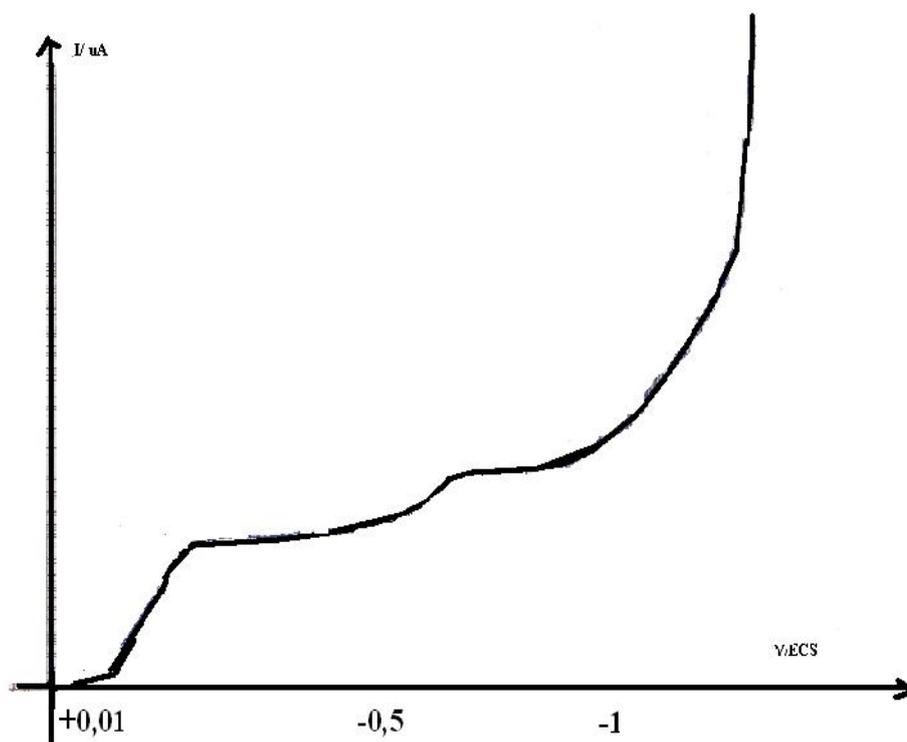


Figure 5: polarogramme du 2,3-bis(2-nitrophényl)acrylonitrile ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans le milieu Acide sulfurique (0.5 mol.L^{-1}) + l'éthanol (1/1).

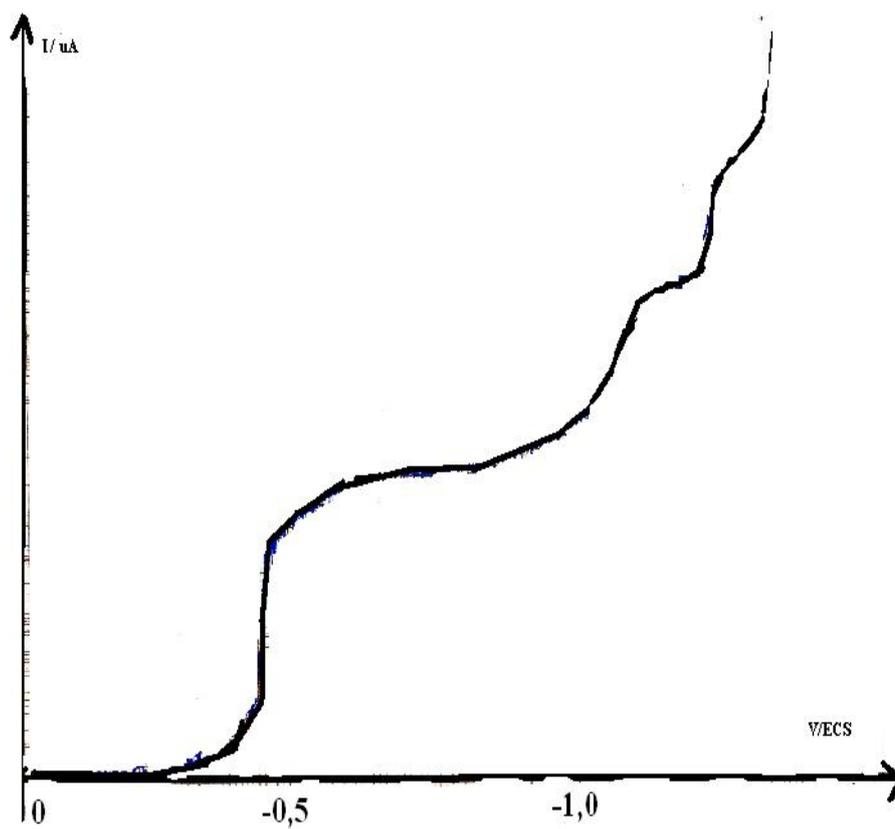


Figure 6: polarogramme de 2,3-bis(2-nitrophényl)acrylonitrile ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans le milieu Tampon acétique (0.5 mol.L^{-1}) + l'éthanol (1/1).

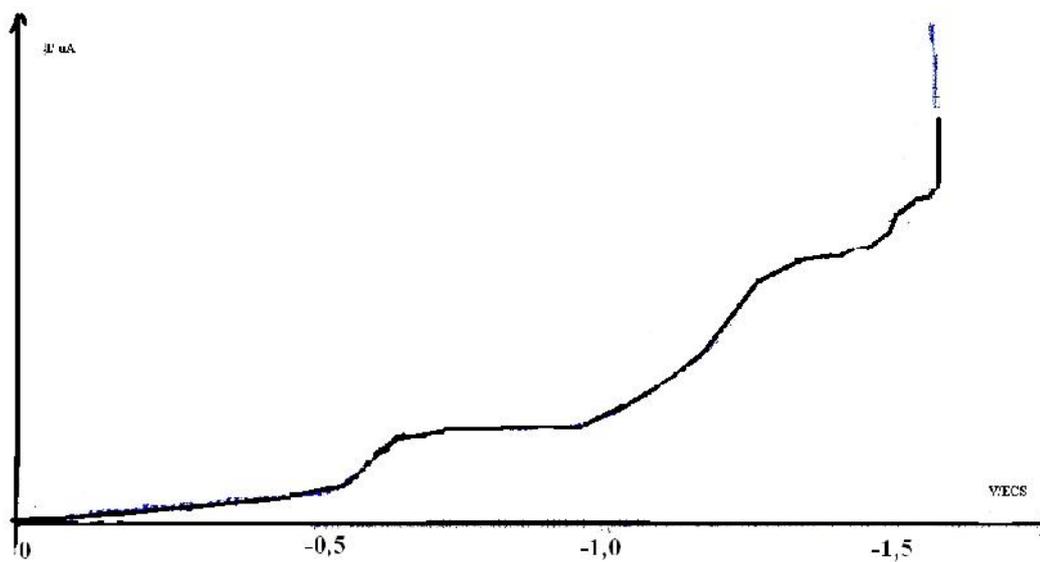


Figure 7 : polarogramme de l'acide 2,3-bis (2-nitrophényl) acrylonitrile ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans le milieu Tampon ammoniacal (0.5 mol.L^{-1}) + l'éthanol (1/1).

Les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Différents potentiels de demi-vague (V/ECS) de 2,3-bis (2-nitrophényl) acrylonitrile :

2,3-bis (2-nitrophényl) acrylonitrile	E_1 V/ECS	E_2 V/ECS	E_3 V/ECS
H₂SO₄ 0.5mol.L ⁻¹ (pH=0)	-0.05	-0.66	-
Tampon acétique 0.5mol.L ⁻¹ (pH= 4.75)	-0.41	-1.00	-1.20
Tampon ammoniacal 0.5mol.L ⁻¹ (pH= 9.25)	-0.54	-1.12	-1.30

VI.3.2- Etude voltammétrique:

L'étude a été réalisée en milieu tampon acétique + éthanol (1/1), sur goutte de mercure pendante ; nous analyserons les résultats obtenus pour une vitesse de balayage des potentiels de 0.05V/s.

L'acide 2,3-bis (2-nitrophényl) acrylique présente un voltammogramme d'allure pratiquement classique (fig.8). On notera que l'intensité de l'hydroxylamine du pic A (pic de réduction de la fonction nitrée en hydroxylamine $E = -0.56$ V/ECS).

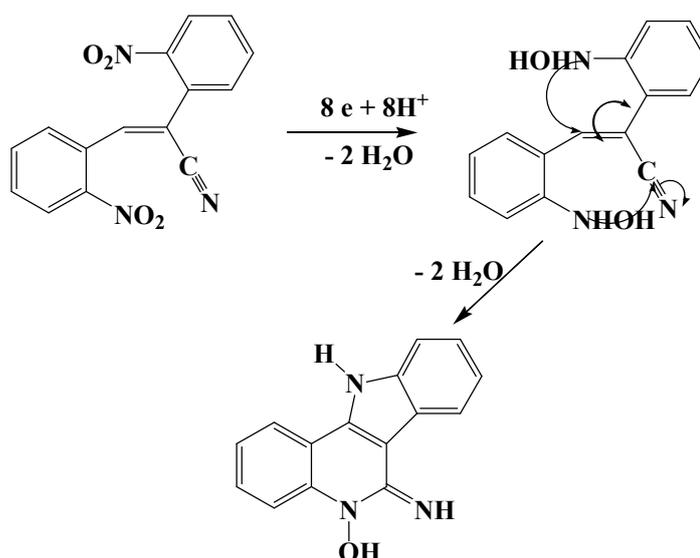
Au balayage retour vers les potentiels anodiques, on observe un pic d'oxydation B (+0.15 V/ECS), une nouvelle inversion du sens des balayages fait apparaître un pic cathodique C de même hauteur (-0.15V/ECS). Ces deux pics sont caractéristiques du système réversible phénylhydroxylamine-nitroso.

VI.3.3- réduction préparative:

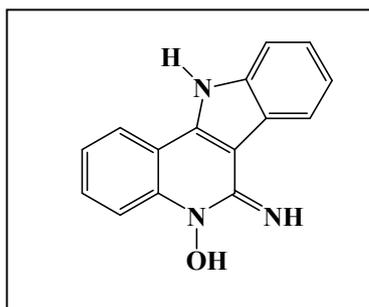
La réduction a été effectuée en milieu acide sulfurique (pH=0) dans l'éthanol à un potentiel de travail de -0.2 V/ECS correspond au palier de la première vague polarographique ; cependant la réduction consomme 8 moles d'électrons par mole de substrat. Ce qui implique que les deux fonctions nitrées ont été réduites.

L'évaporation du solvant permet d'isoler un précipité marron qui, après la recristallisation dans un mélange d'éthanol et d'eau, donne une poudre jaune se décomposant à 60°C .

L'analyse spectrale montre qu'il s'agit le **6-imino-6H-indolo[3,2-c]quinolin-5(11H)-ol**; ce dernier est obtenu par la cyclisation selon :

**I.3.4- caractéristiques du produit obtenu :**

27/ 6-imino-6H-indolo[3,2-c]quinolin-5(11H)-ol ($C_{15}H_{11}N_2O$):



- $E_T = -0.2V/ECS$ dans l'éthanol.
- **Rendement : 95% (poudre marron)**
- **Point de fusion: 60°C dec. (éthanol +eau)**
- **RMN 1H $CDCl_3$ (250MHz) δ (ppm):** 2.8(H; N-OH), 4 (H; NH), 6.95 (1H; dd; $J=8.15, 1.25$) 7.2 (H; td; $J=8.15, 1.25$), 7.4-7.5 (3H; m), 7.65 (1H; d; $J=8.30$), 7.78 (1H; d; $J=8.30$), 7.9 (1H; d; $J=8.30$). 10.05 (H; NH).
- **RMN ^{13}C $CDCl_3$ (250MHz) δ (ppm):** 29.4, 101.1, 115.5, 116.1, 117,121.4, 124.6,127.8, 127.9, 127.4, 127.9, 129.1, 133.6, 148.8, 165.1.

CONCLUSION GENERALE

A travers nos travaux, nous arrivons d'étudier le comportement électrochimique des dérivés de l'acide nitro hydrocinnamique et de l'acide 2,3-bis (2-nitrophényl) acrylique, ce qui nous a permis d'obtenir:

- 1. Les dérivés hydrazine (diphényle) :** sont obtenus par l'électroréduction sur un potentiel correspondant au palier de la première vague polarographique des dérivés de l'acide 4-nitrohydrocinnamique en milieu acide sulfurique et tampon acétique.
- 2. Nous avons trouvé une exception avec l'ester 4-nitrohydrocinnamate d'éthyle,** l'électro-électrolyse en milieu tampon acétique sur la première vague donne un mélange de **6-hydroxy-2,3-dihydroindénone-1** et **1-(3-(4-nitrophényl) propanoyl) urée.**
- 3. Les dérivés de l'acide 4-aminohydrocinnamique :** la réduction électrochimique à potentiel contrôlé correspondant au palier de la deuxième vague polarographique de dérivés de l'acide hydrocinnamique para-substitués ne peut conduire qu'à leurs dérivés aminés correspondants.
- 4. N-hydroxy -3,4-dihydro quinolinone-2 et 2-amino, N-hydroxy-3,4-dihydroquinoline :** sont obtenus par l'électroréduction sur un potentiel correspondant au palier de la première vague polarographique des dérivés de l'acide 2-nitrohydrocinnamique en milieu acide sulfurique.
- 5. Mais le travail sur la deuxième vague polarographique donne un seul produit 1,3,4-trihydroquinone-2** et ceci quelque soit le dérivé ortho-substitué étudié.
- 6. Les dérivés indoline :** en milieu tampon acétique nous obtenons un mélange de quinolinones et d'indolines. En ce qui concerne les dérivés de l'acide indoline carboxylique, la réduction sur la première vague du composé de départ donne l'isomère « *S* », cependant, nous avons obtenu l'isomère « *R* » si la réduction est effectuée sur la seconde vague.

CONCLUSION GENERALE

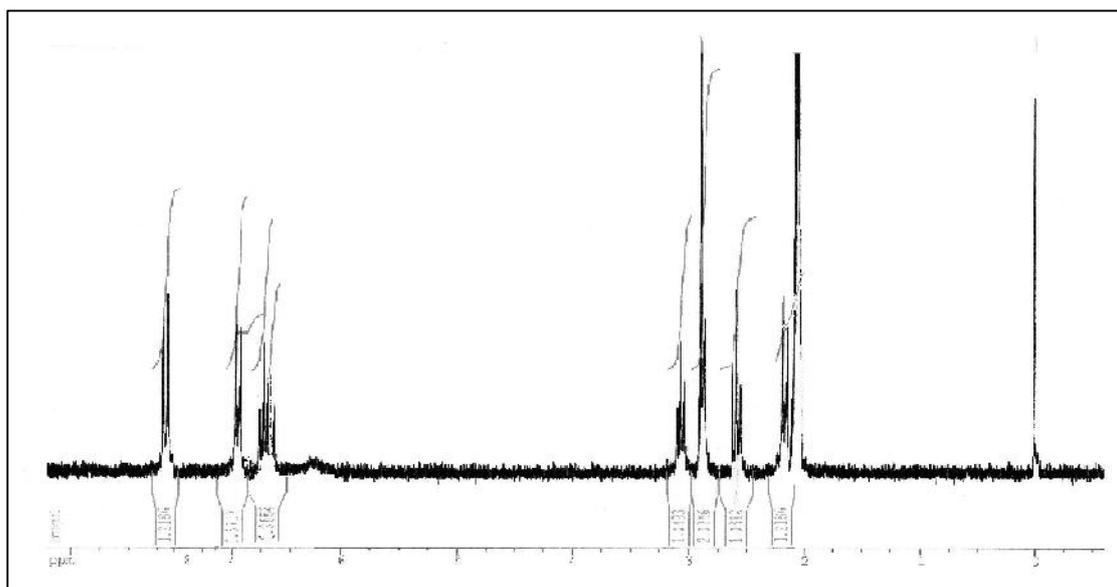
7. En milieu tampon ammoniacal, l'hydroxylamine se cumule dans la cellule ; il est alors possible de procéder à son oxydation pour aboutir à sa réaction de dismutation donnant des composés **azoxy** et **azobenzènes**.

8. **5-dihydroxy-5H-indolo[3,2-c]quinolin-6(11H)-one** et **6-imino-6H-indolo[3,2-c]quinolin-5(11H)-ol** : sont obtenus par l'électroréduction de l'acide 2,3-bis (2-nitrophényl) acrylique et 2,3-bis (2-nitrophényl) acrylonitrile en milieu acide sulfurique successivement à un potentiel contrôlé correspondant au palier de la première vague polarographique.

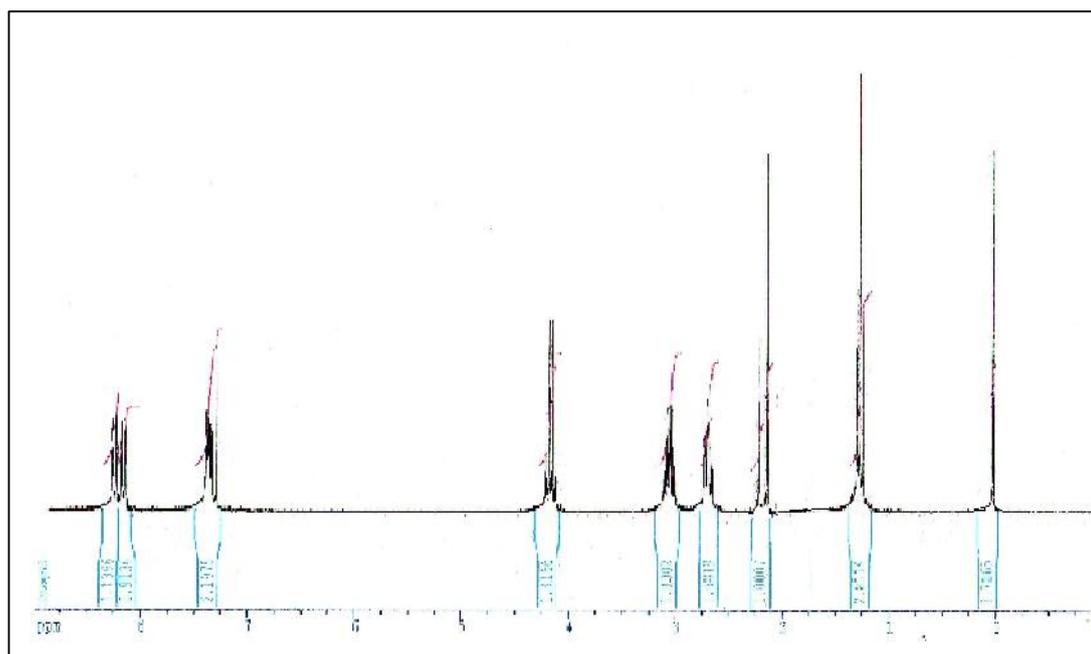
Il serait intéressant de continuer ce travail par l'étude :

- D'autres dérivés de l'acide 2,3-bis (2-nitrophényl) acrylique tels que:
R = Ph, CH₃, Cl
- D'autres dérivés de l'acide 3-(2-nitrophényl) propanoïque tels que:
3- (n-alkyl-2-nitrophényl) propanoïque, avec n : 3 ou 4 et alkyle : OMe, Cl, Br, CH₃....
- Chercher les conditions optimales pour l'obtention des isomères R et S des indolines non mélangés aux quinolones.
- L'étude du milieu anhydre est aussi à envisager.
- Faire une étude biologique.
- Etudier le comportement des dérivés obtenus dans l'inhibition de la corrosion.

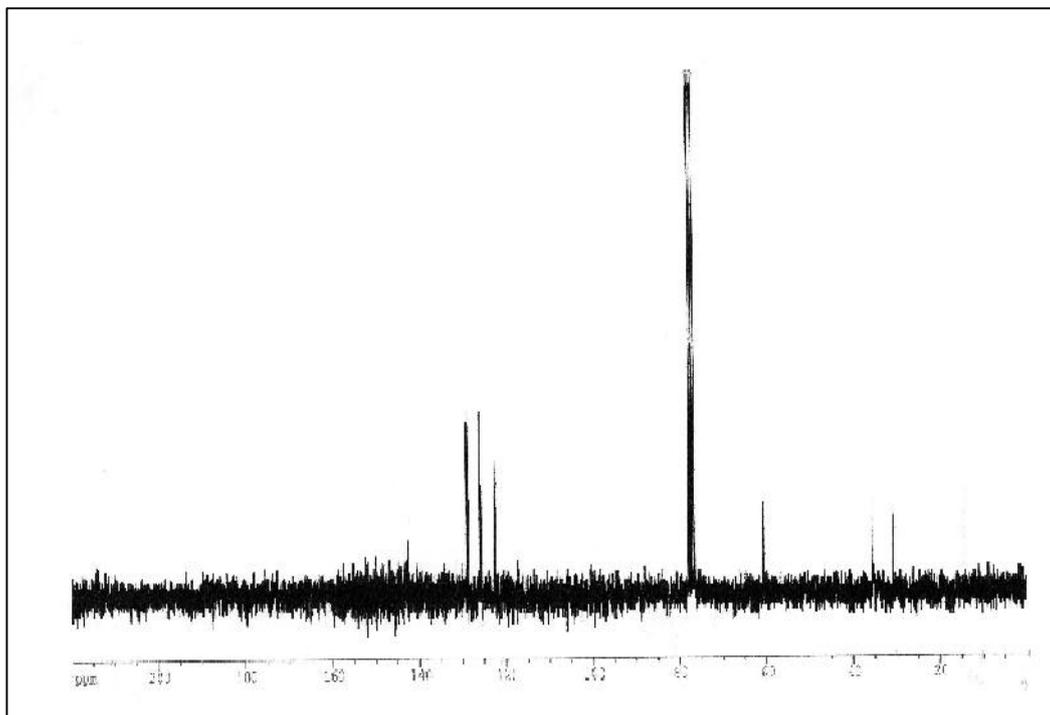
ANNEXE



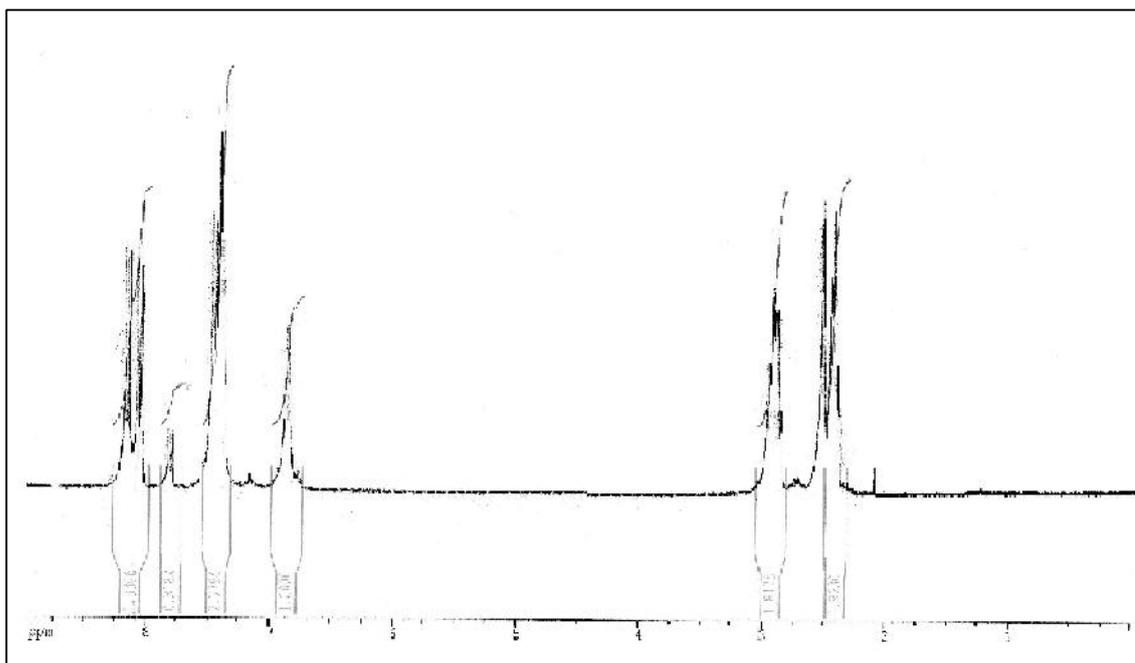
ANNEXE 1 : Spectre RMN-H1 du produit 1.



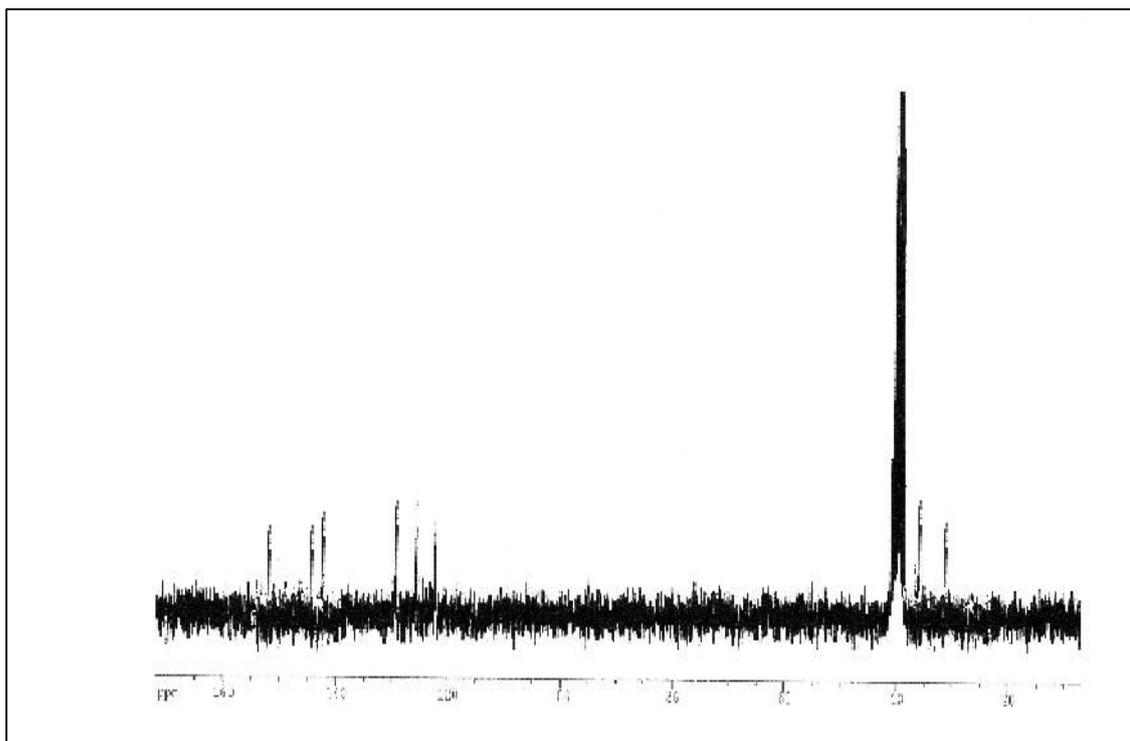
ANNEXE 2 : Spectre RMN-H1 du produit 2.



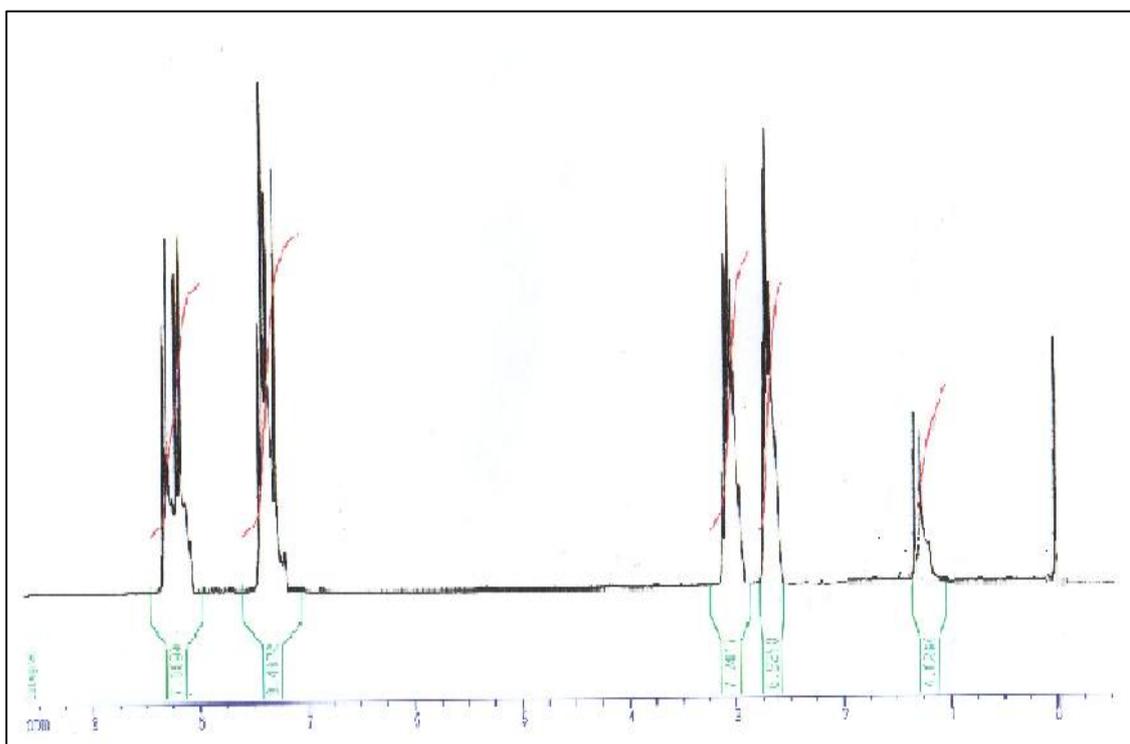
ANNEXE 3 : Spectre RMN-C13 du produit 2.



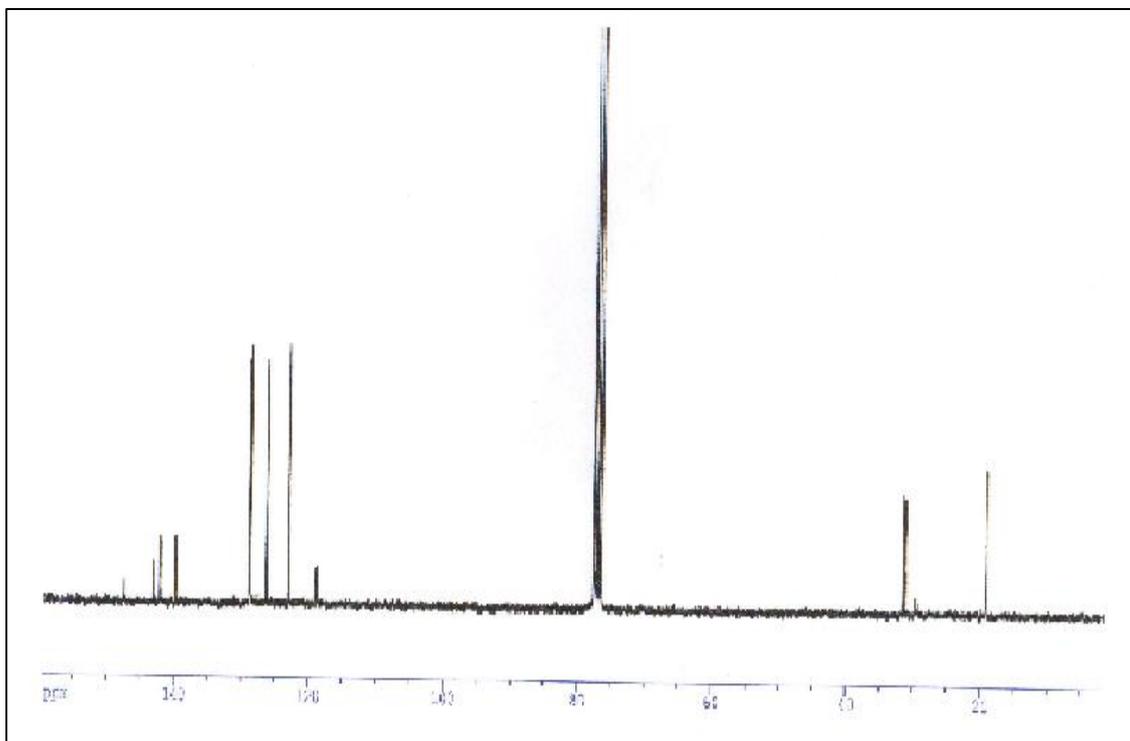
ANNEXE 4 : Spectre RMN-H1 du produit 3.



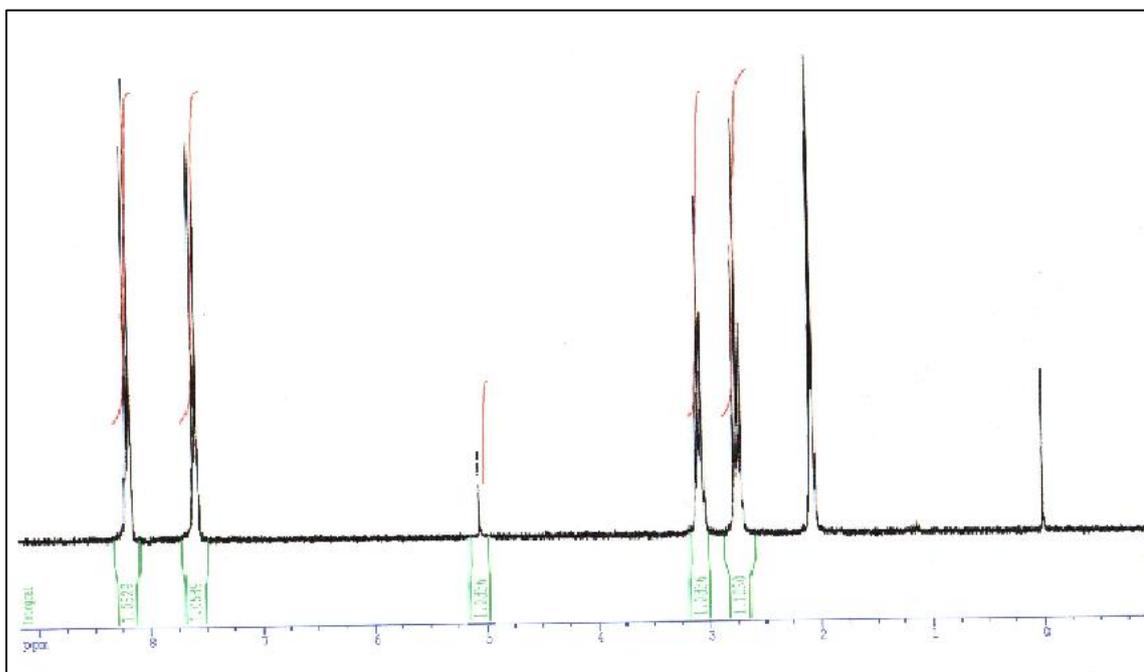
ANNEXE 5 : Spectre RMN-C13 du produit 3.



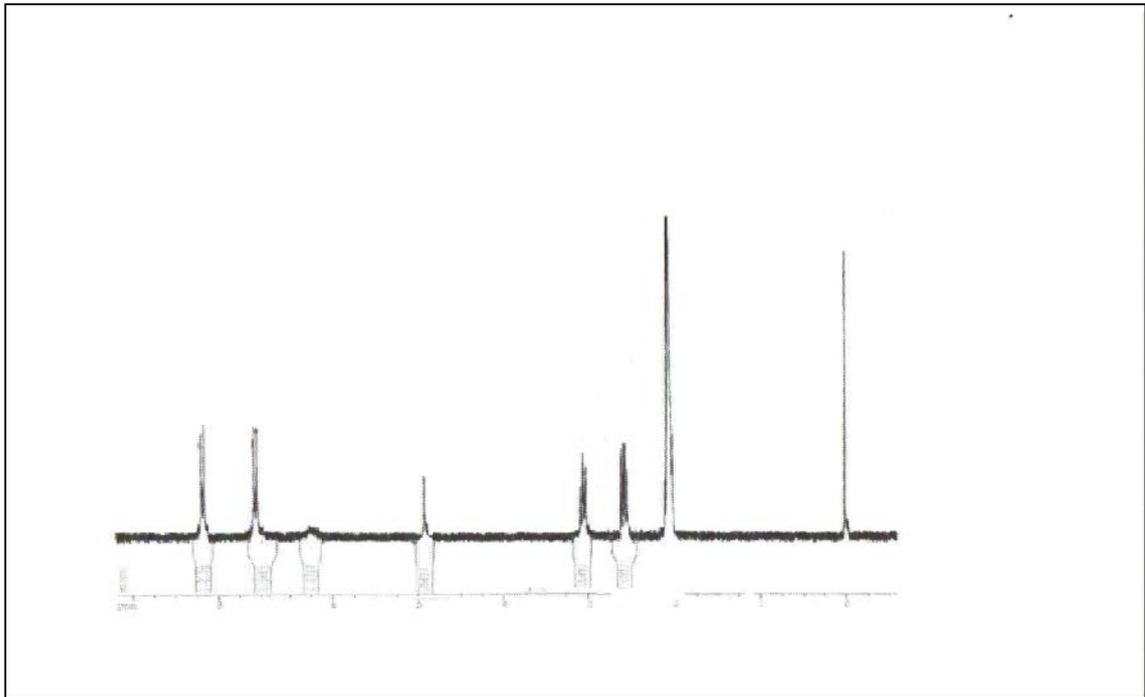
ANNEXE 6 : Spectre RMN-H1 du produit 4



ANNEXE 7: Spectre RMN-C13 du produit 4.

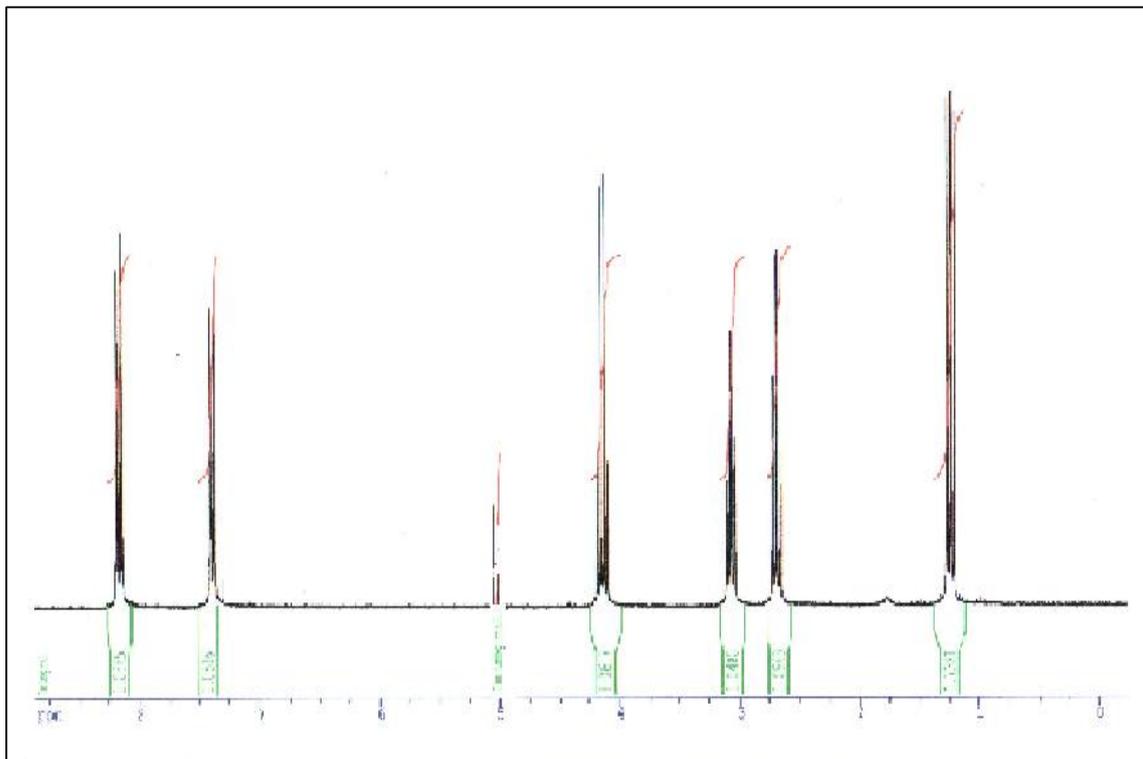


ANNEXE 8: Spectre RMN-H1 du produit 5.

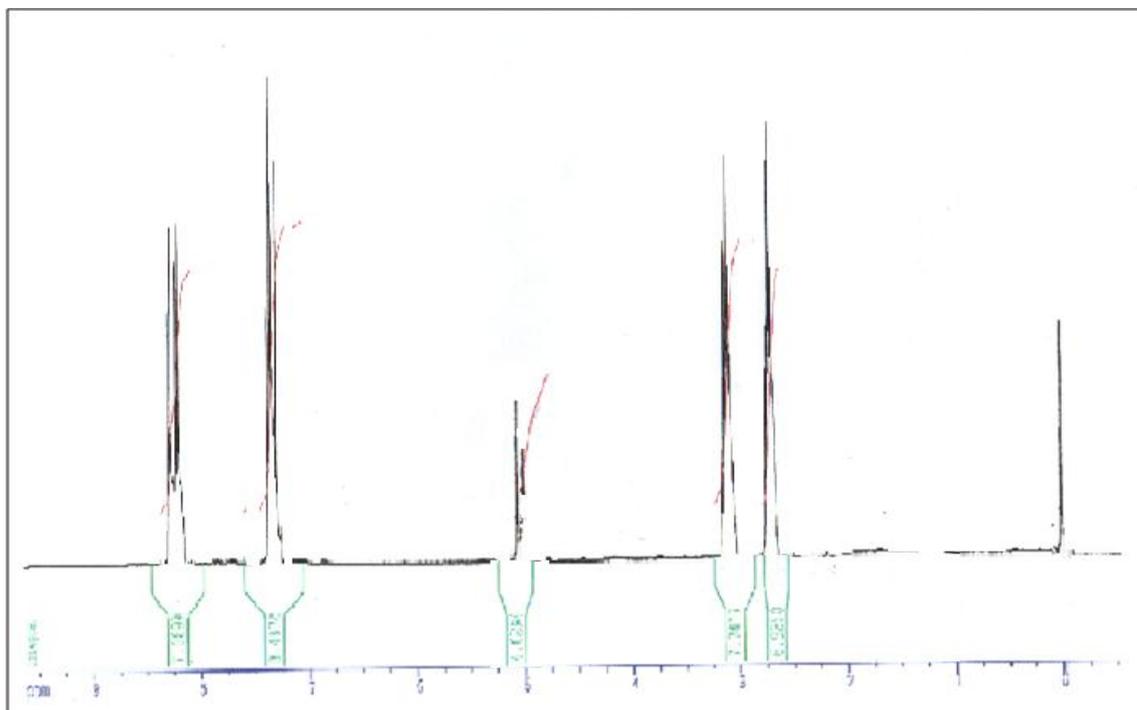


ANNEXE

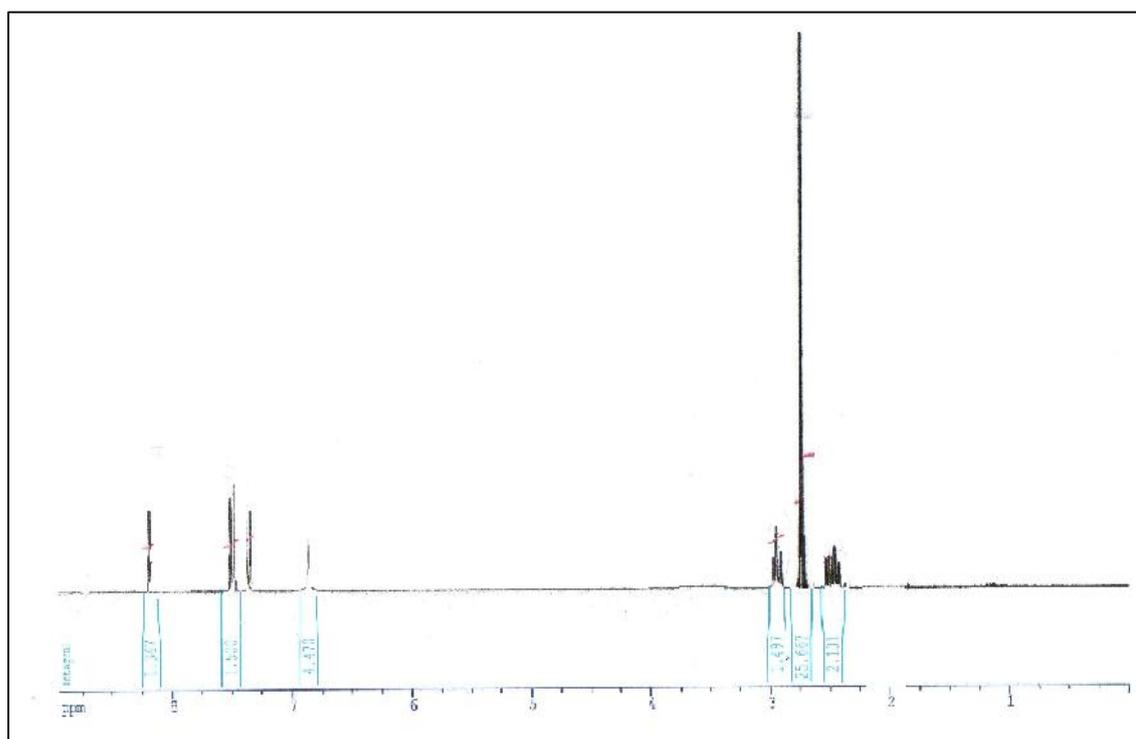
ANNEXE 9: Spectre RMN-H1 du produit 6.



ANNEXE 10: Spectre RMN-H1 du produit 7.

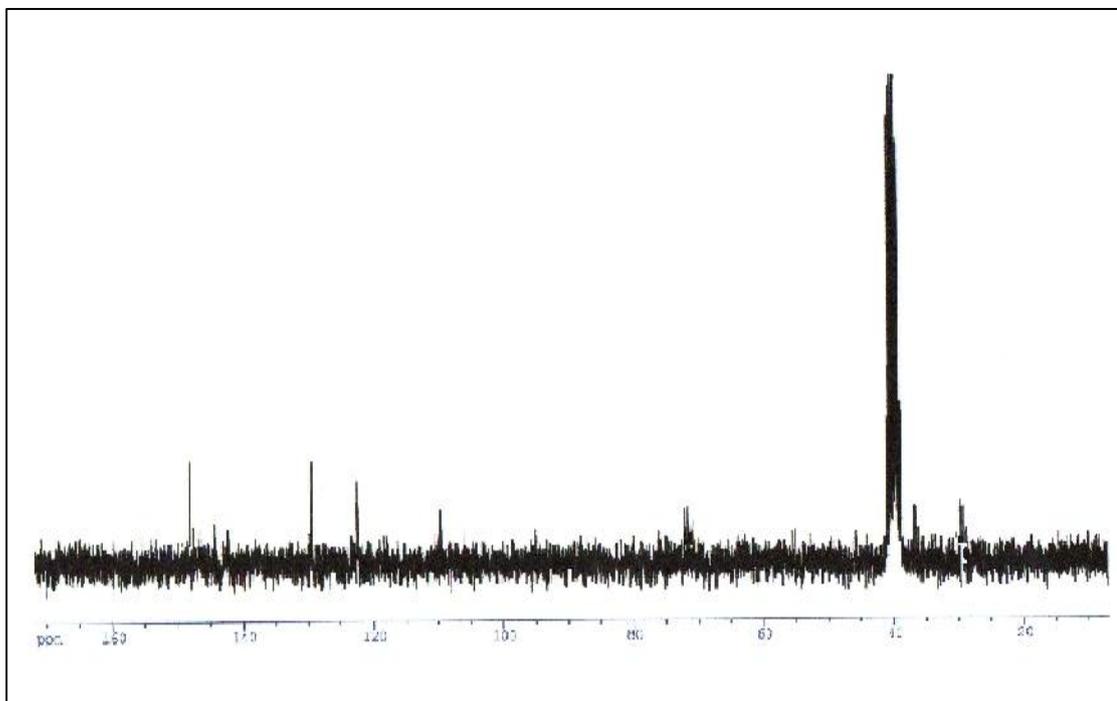


ANNEXE 11: Spectre RMN-H1 du produit 8.

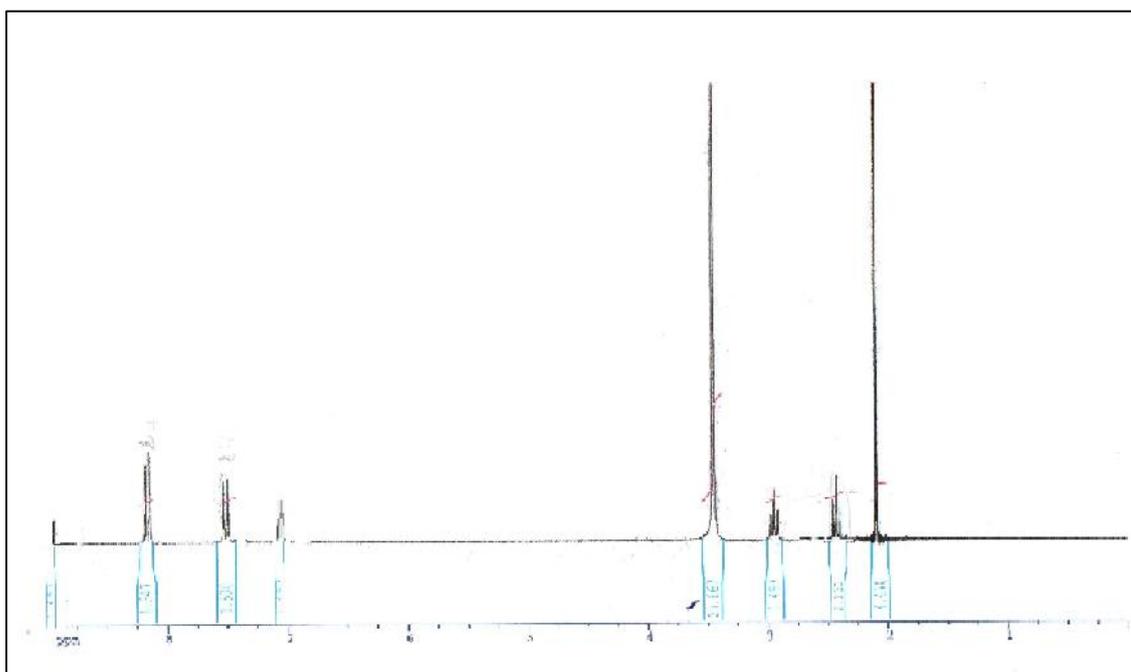


ANNEXE 12: Spectre RMN-H1 du produit 9.

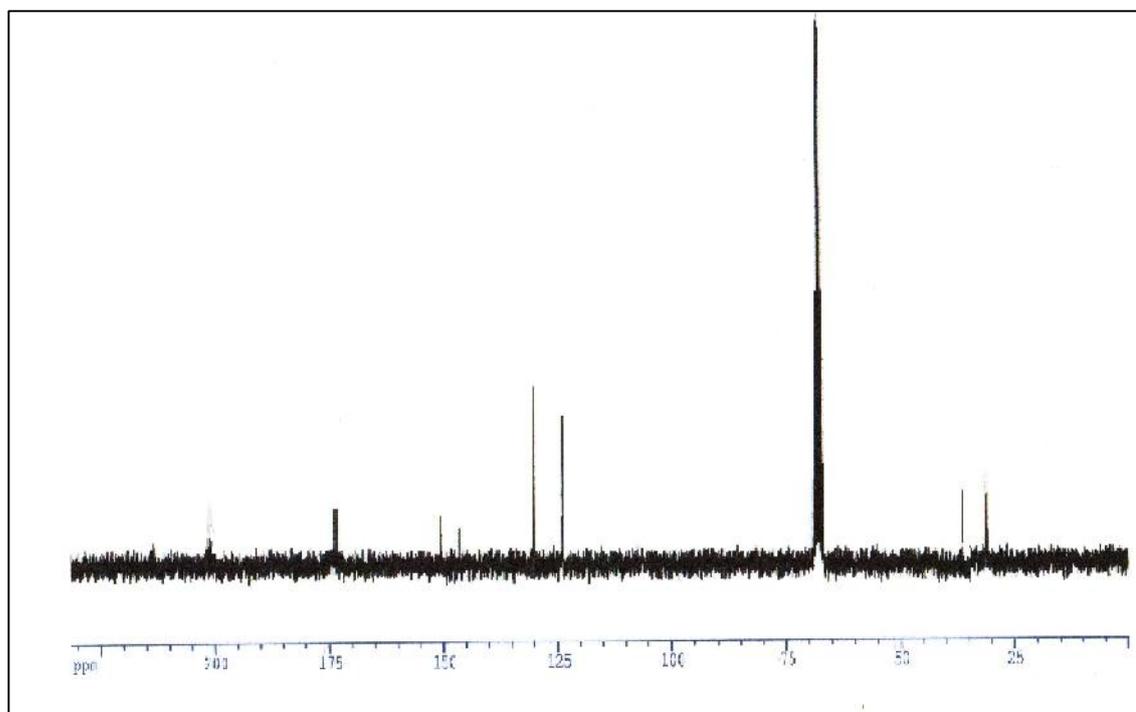
ANNEXE



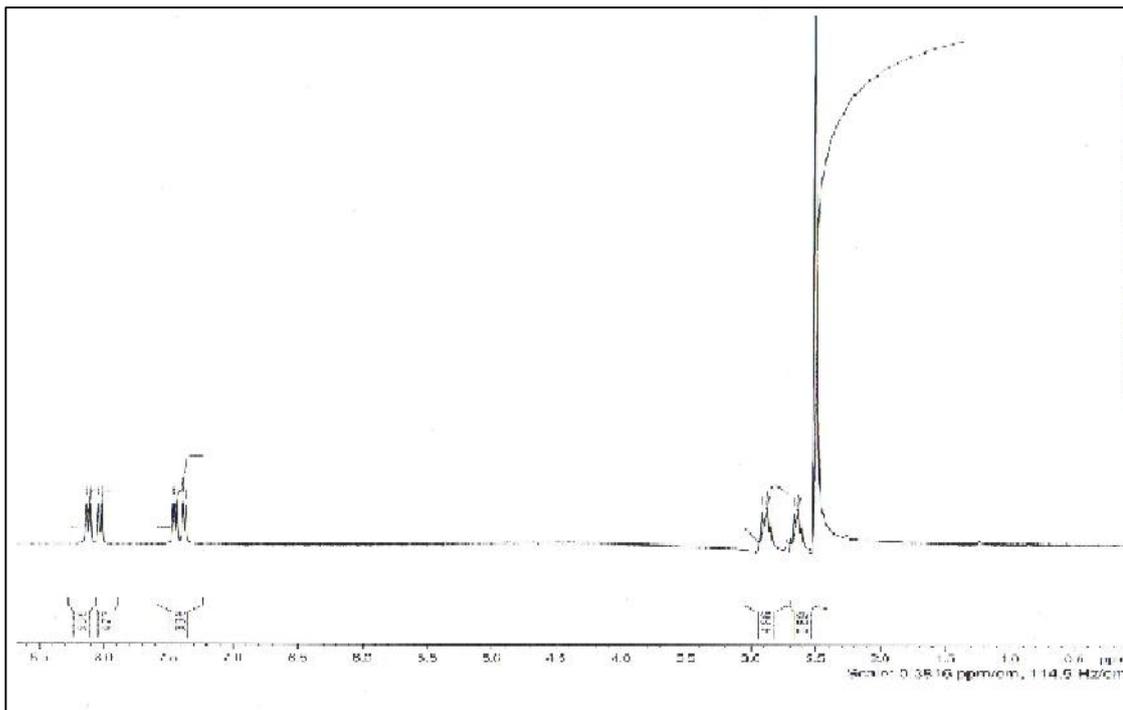
ANNEXE 13: Spectre RMN-C13 du produit 9.



ANNEXE 14: Spectre RMN-H1 du produit 10.

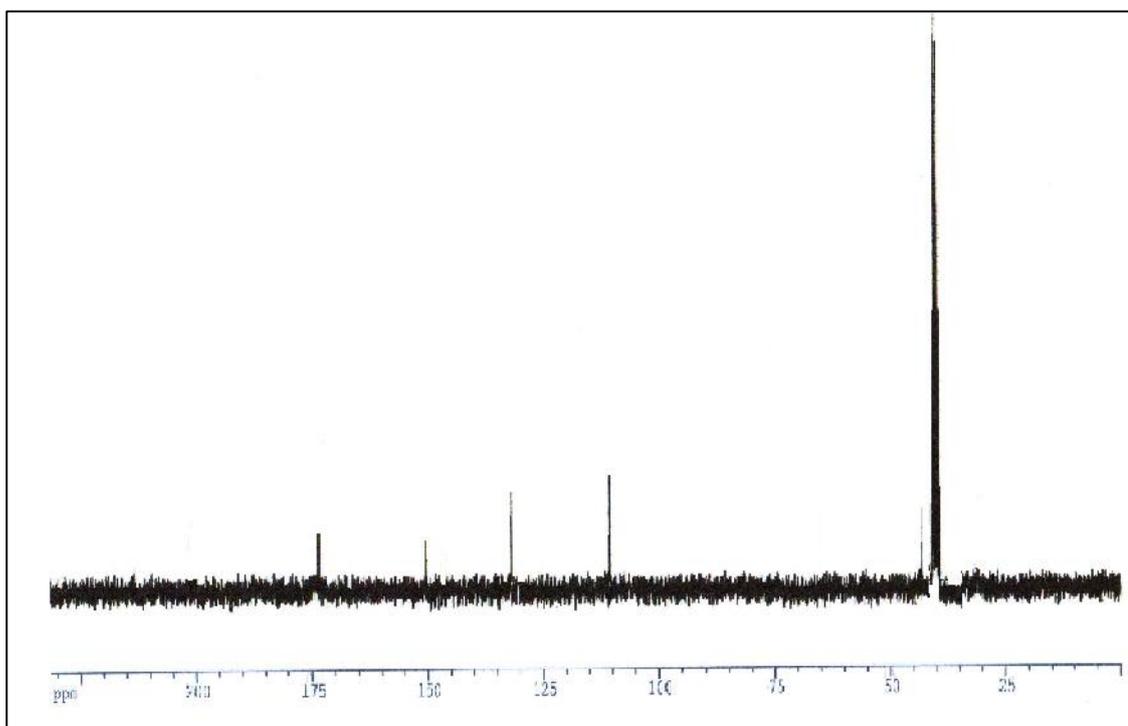


ANNEXE 15: Spectre RMN-C13 du produit 10.

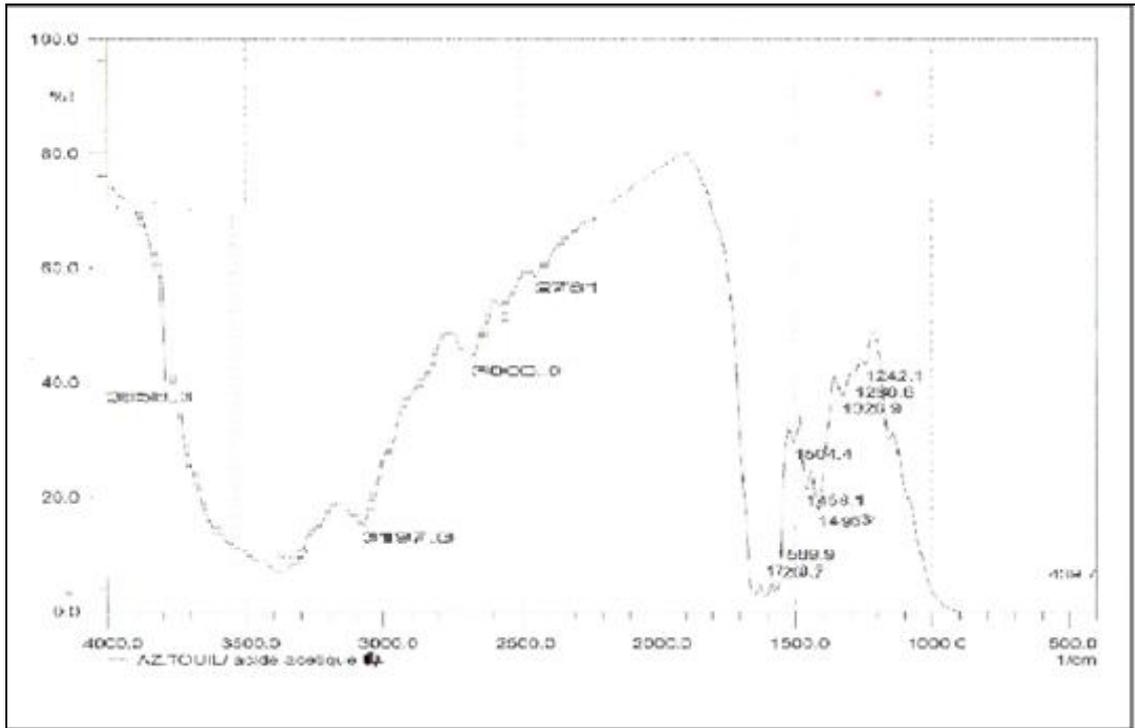


ANNEXE 16: Spectre RMN-H1 du produit 11.

ANNEXE

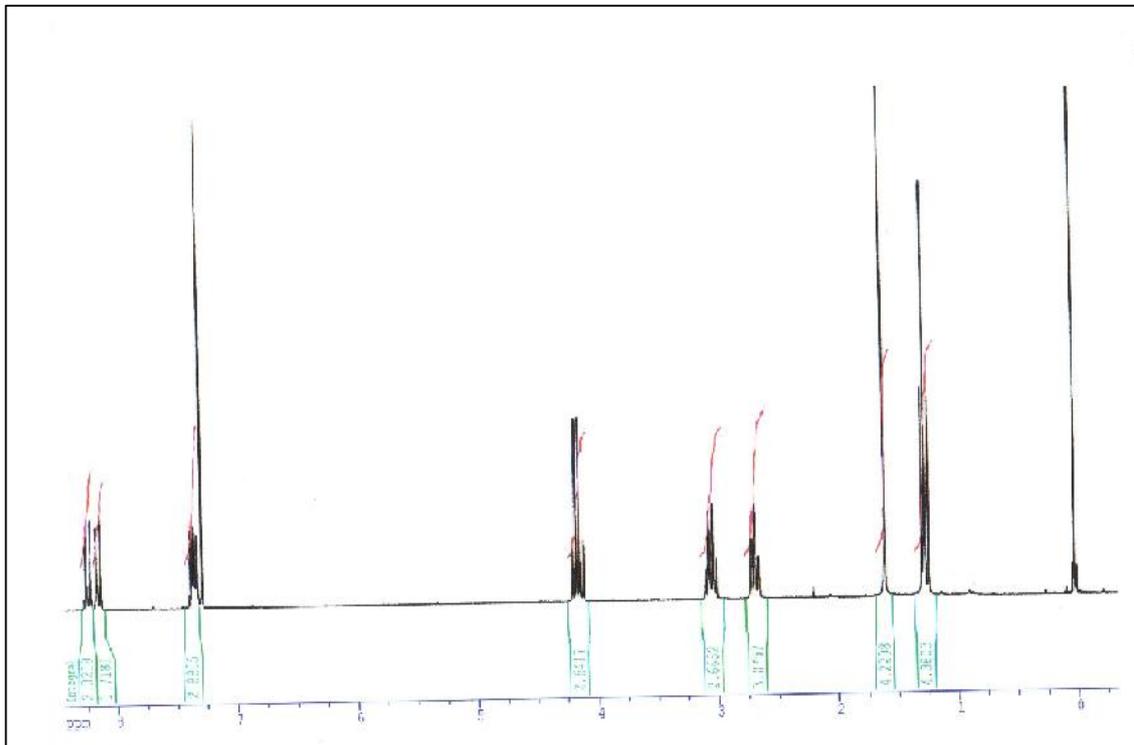


ANNEXE 17: Spectre RMN-C13 du produit 11.

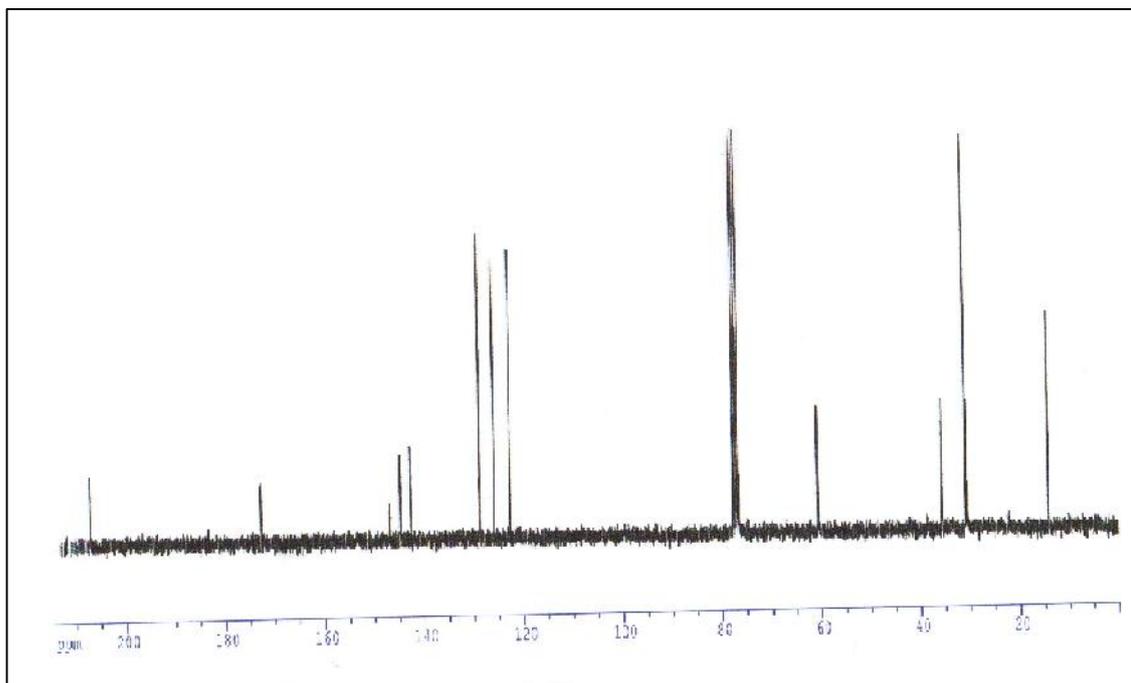


ANNEXE 18: Spectre IR du produit 11.

ANNEXE

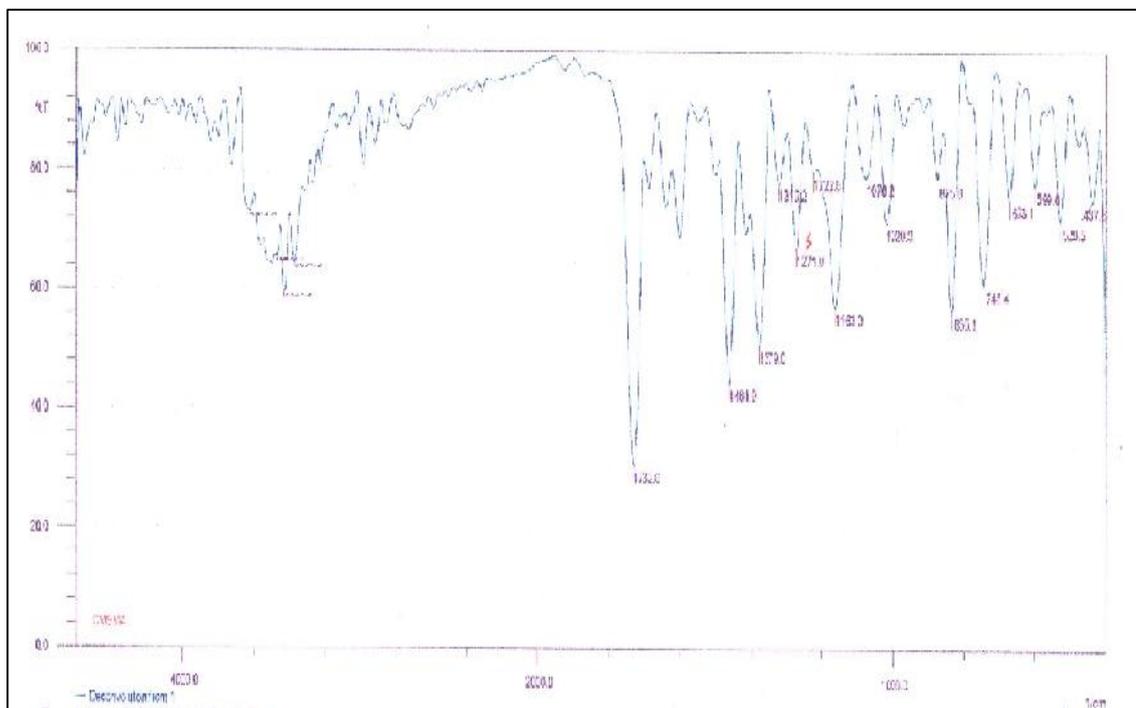


ANNEXE 19: Spectre RMN-H1 du produit 12.

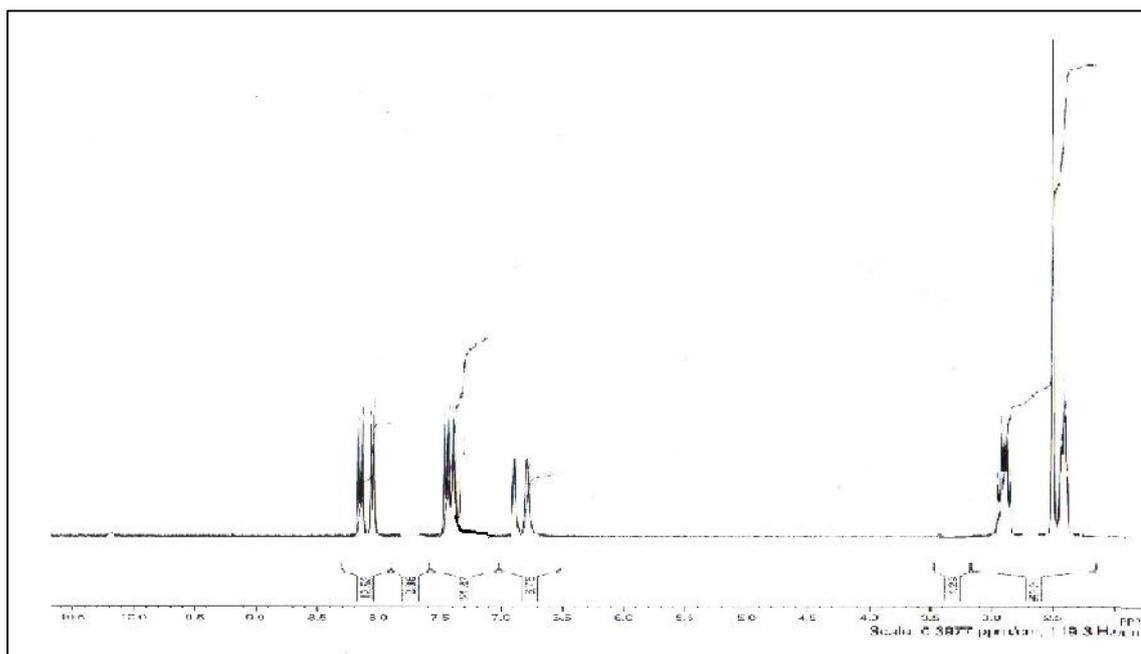


ANNEXE 20: Spectre RMN-H13 du produit 12.

ANNEXE

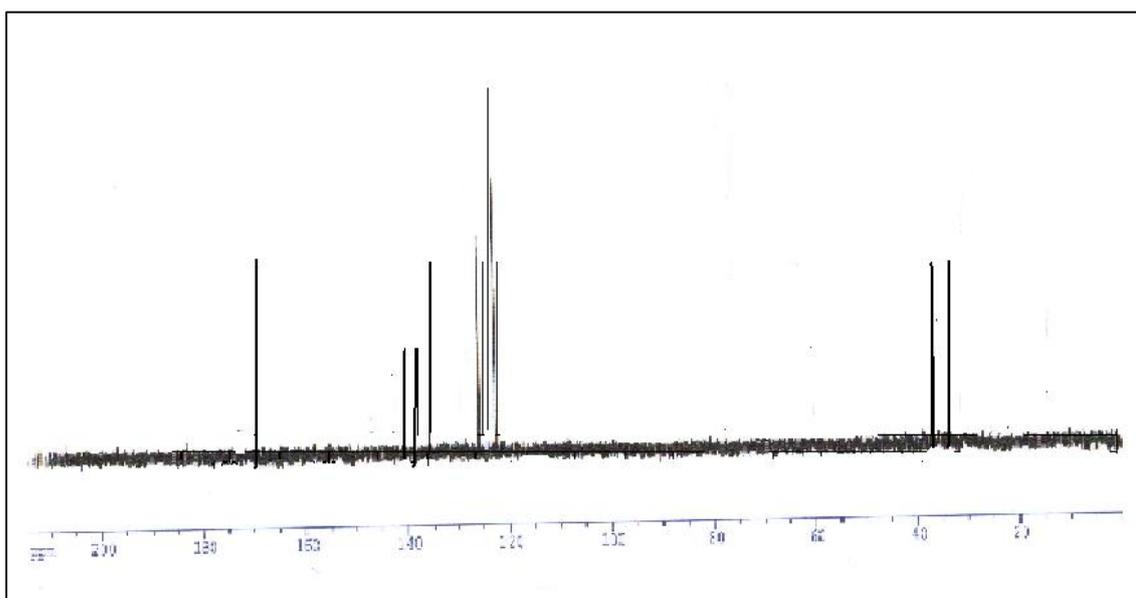


ANNEXE 21: Spectre IR du produit 12.

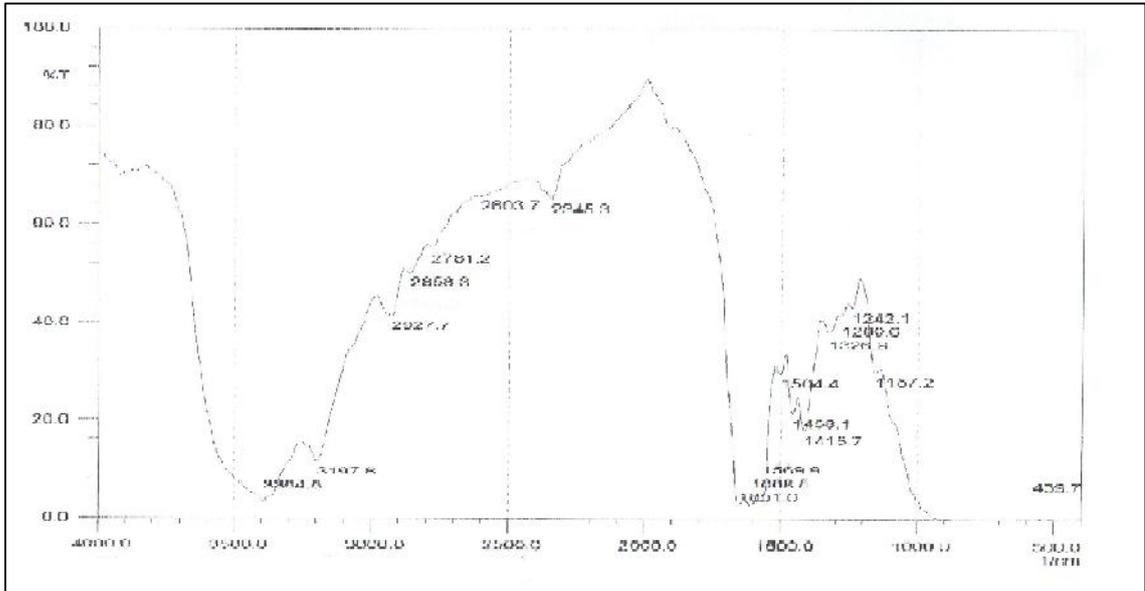


ANNEXE 22: Spectre RMN- 1H du produit 13.

ANNEXE

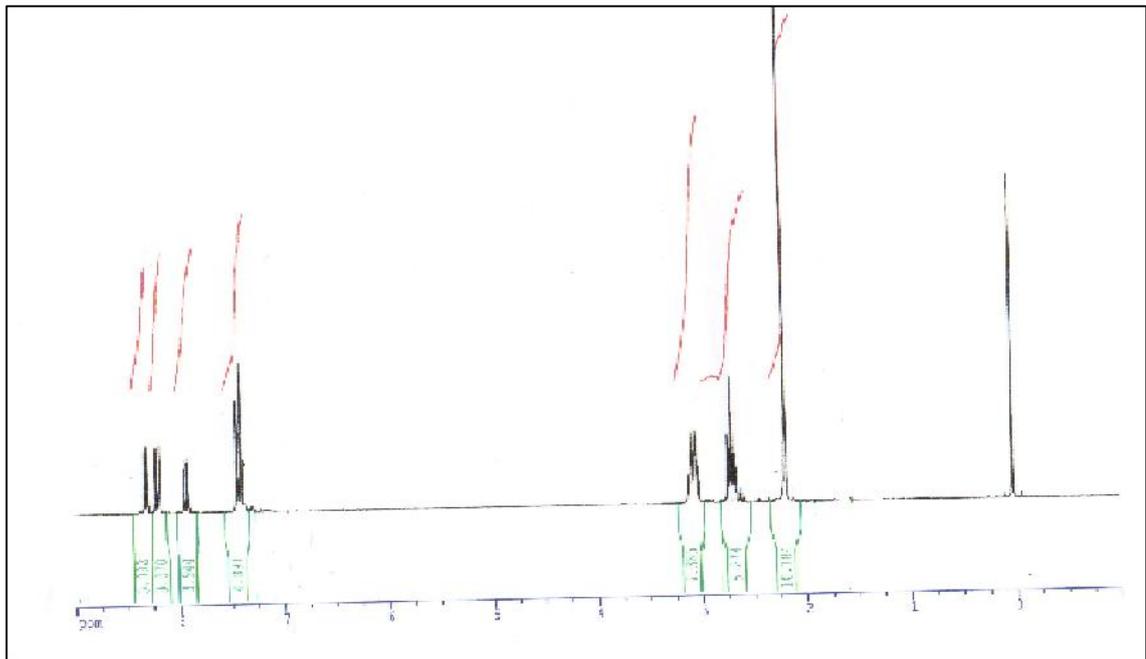


ANNEXE 23: Spectre RMN- C13 du produit 13.

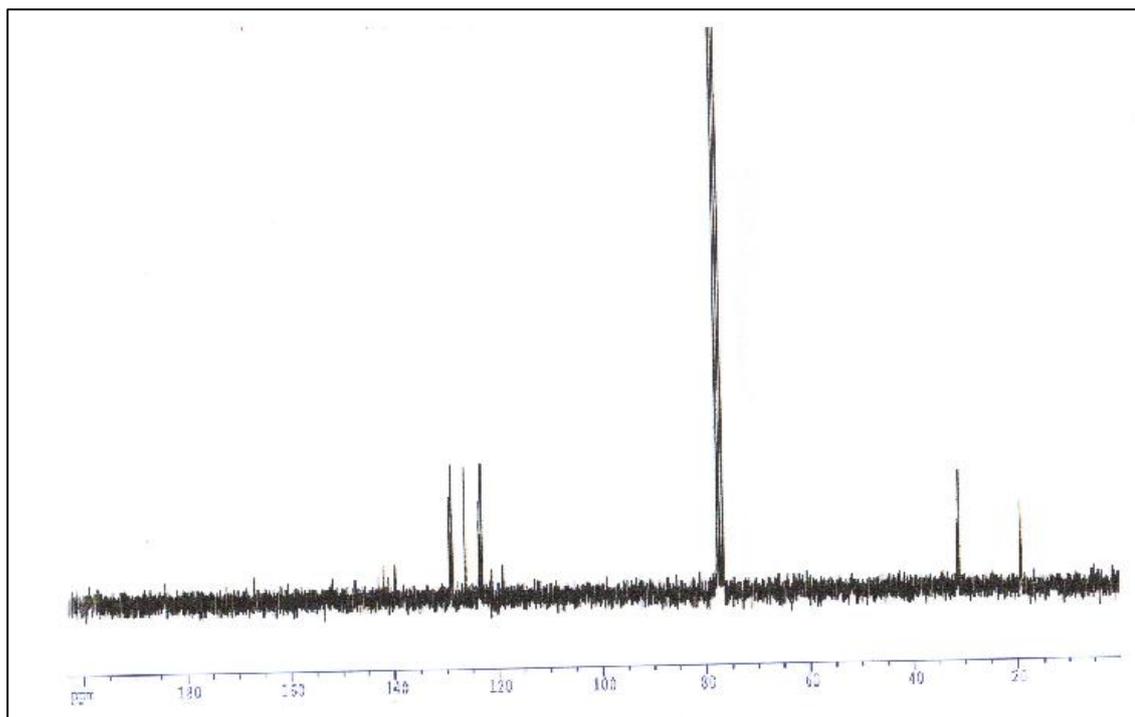


ANNEXE 24: Spectre IR du produit 13.

ANNEXE

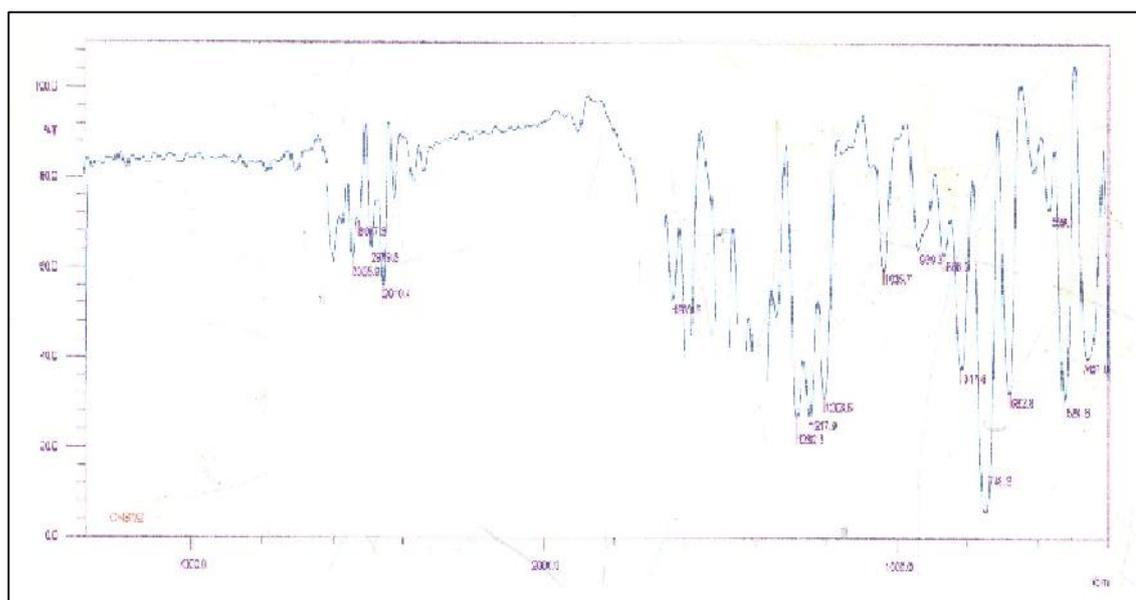


ANNEXE 25: Spectre RMN- 1H du produit 14.

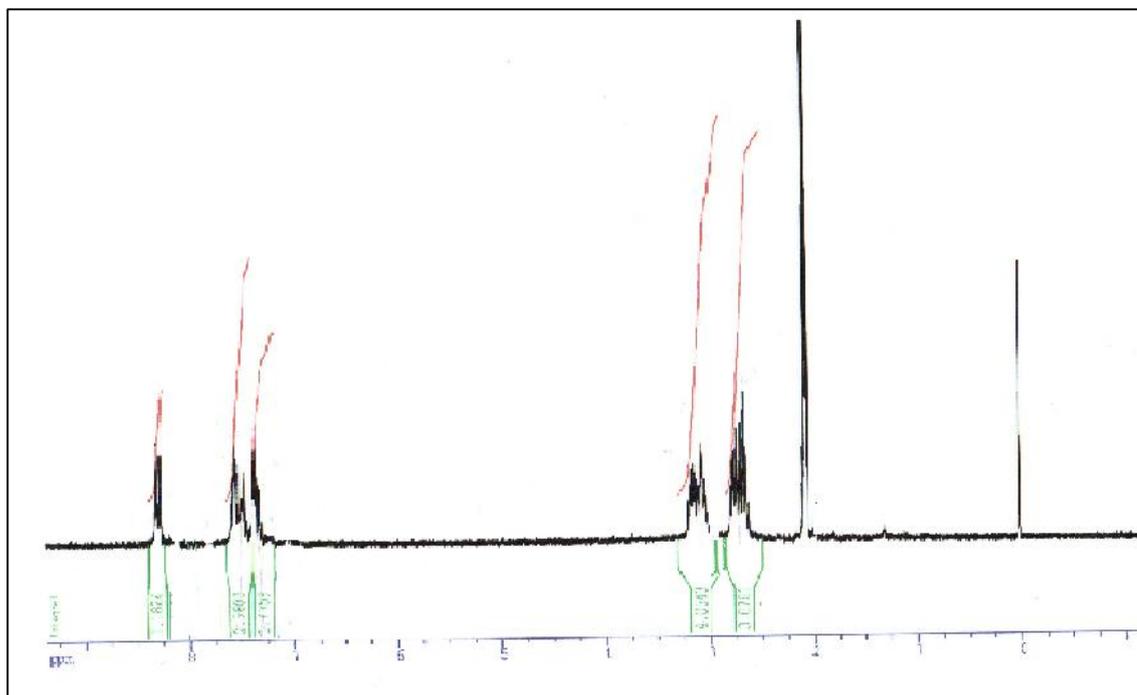


ANNEXE 26: Spectre RMN- C13 du produit 14.

ANNEXE

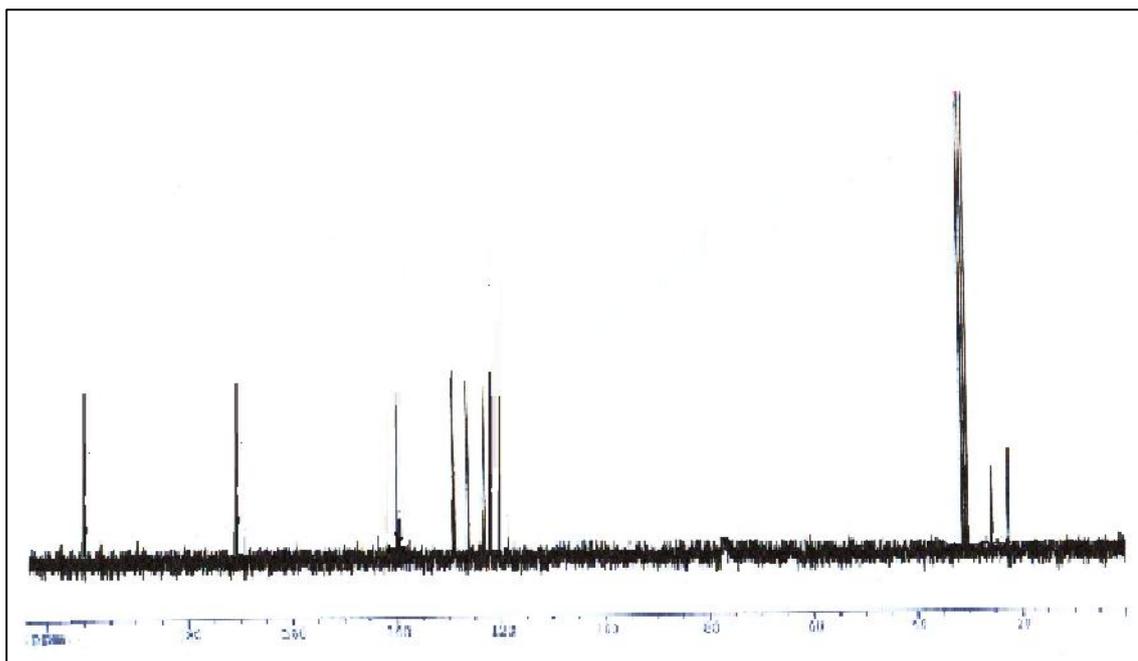


ANNEXE 27 : Spectre IR du produit 14.

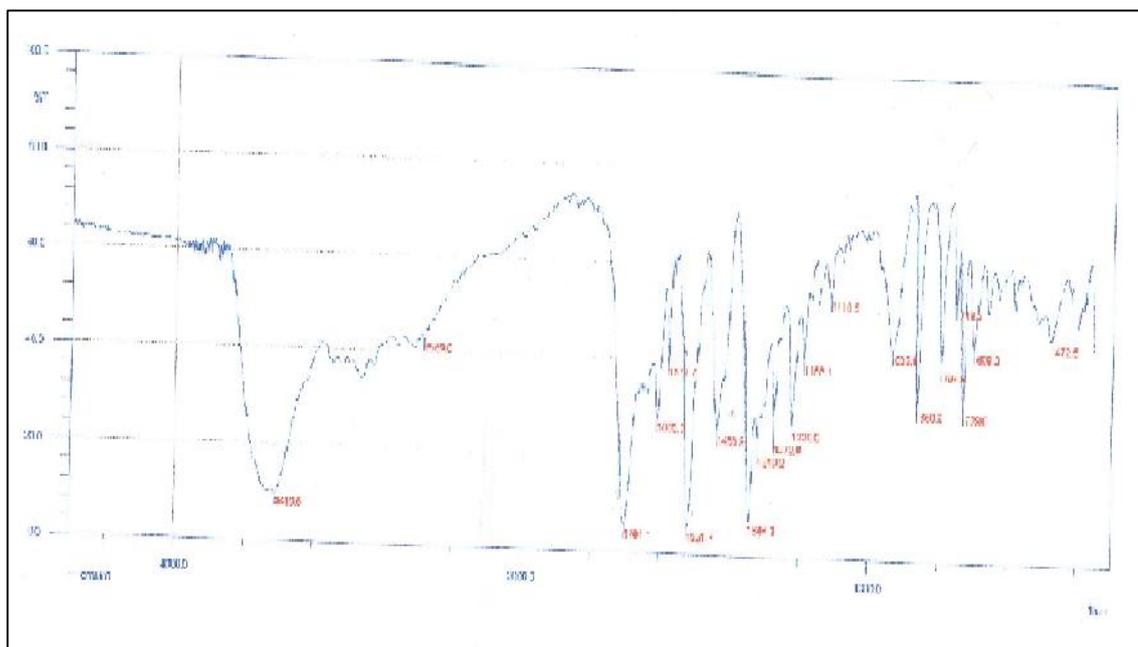


ANNEXE 28 : Spectre RMN-H1 du produit 15.

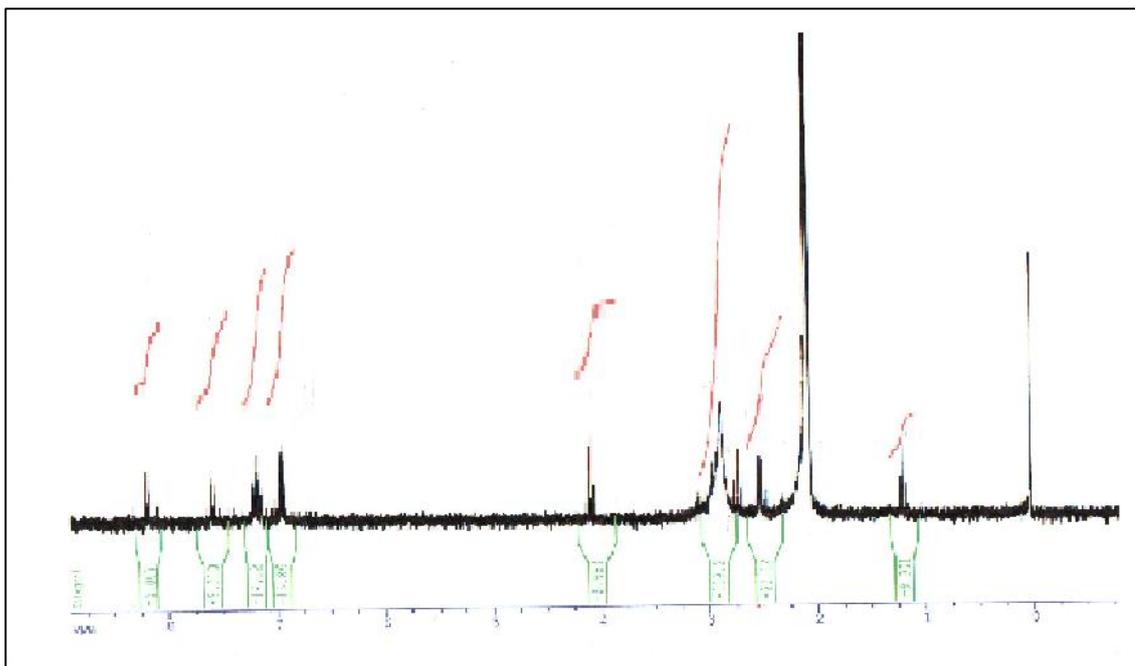
ANNEXE



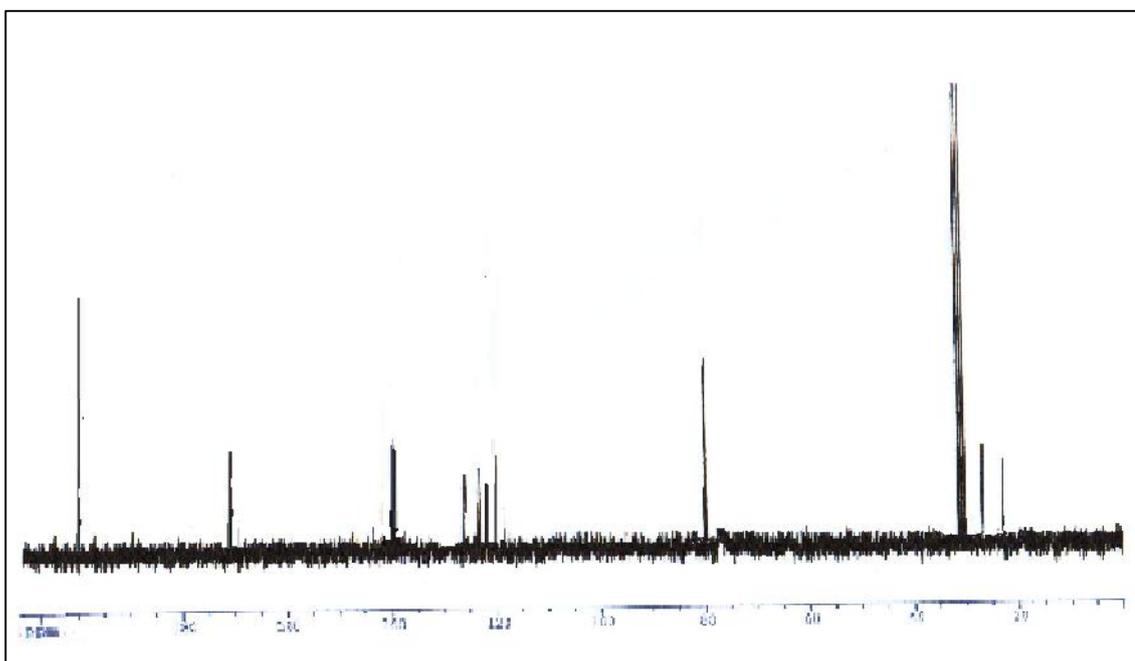
ANNEXE 29 : Spectre RMN-C13 du produit 15.



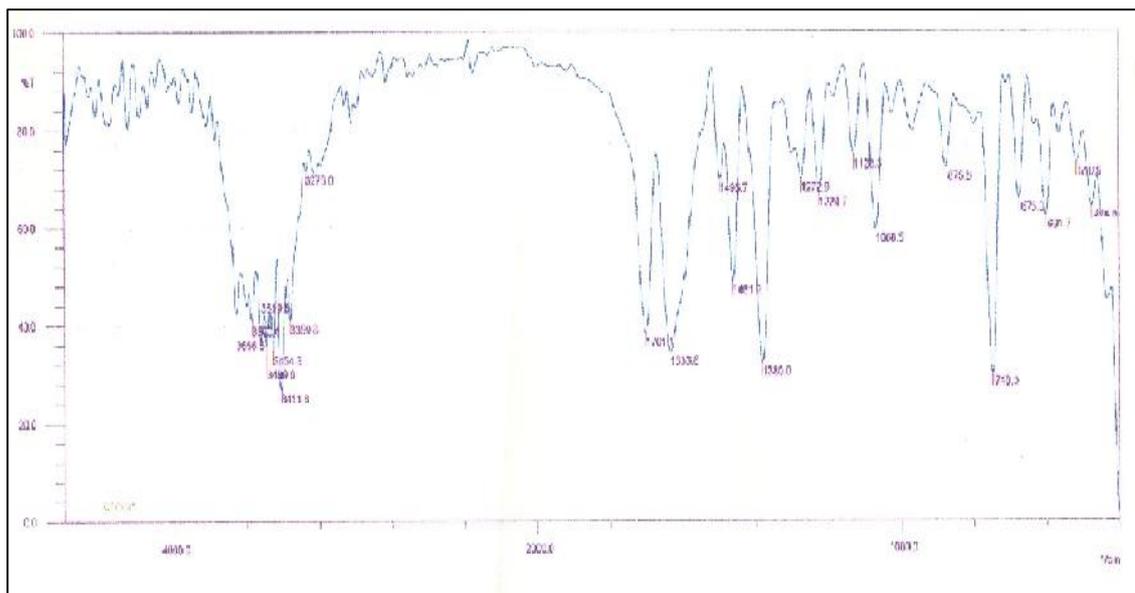
ANNEXE 30 : Spectre IR du produit 15.



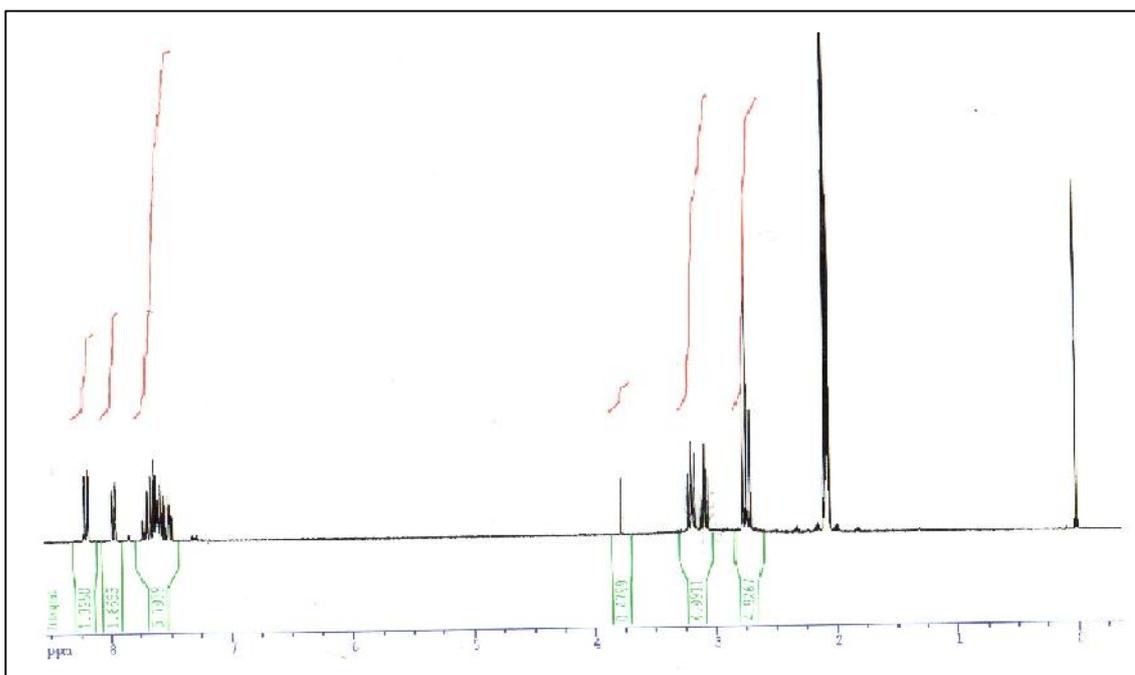
ANNEXE 31 : Spectre RMN-H1 du produit 16.



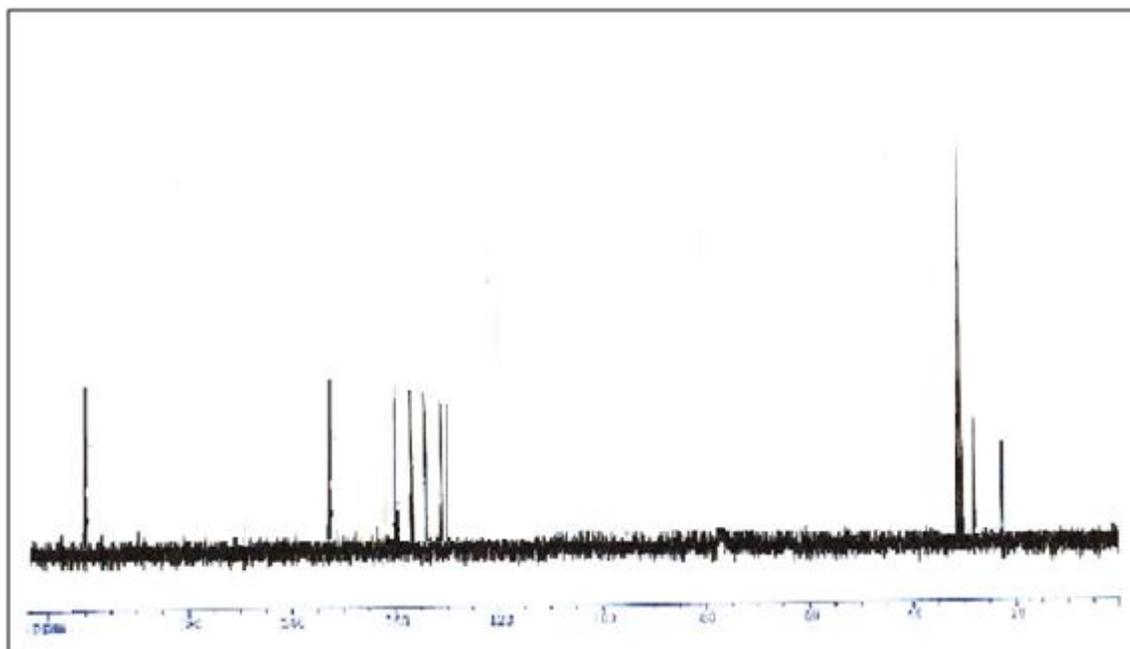
ANNEXE 32 : Spectre RMN-C13 du produit 16.



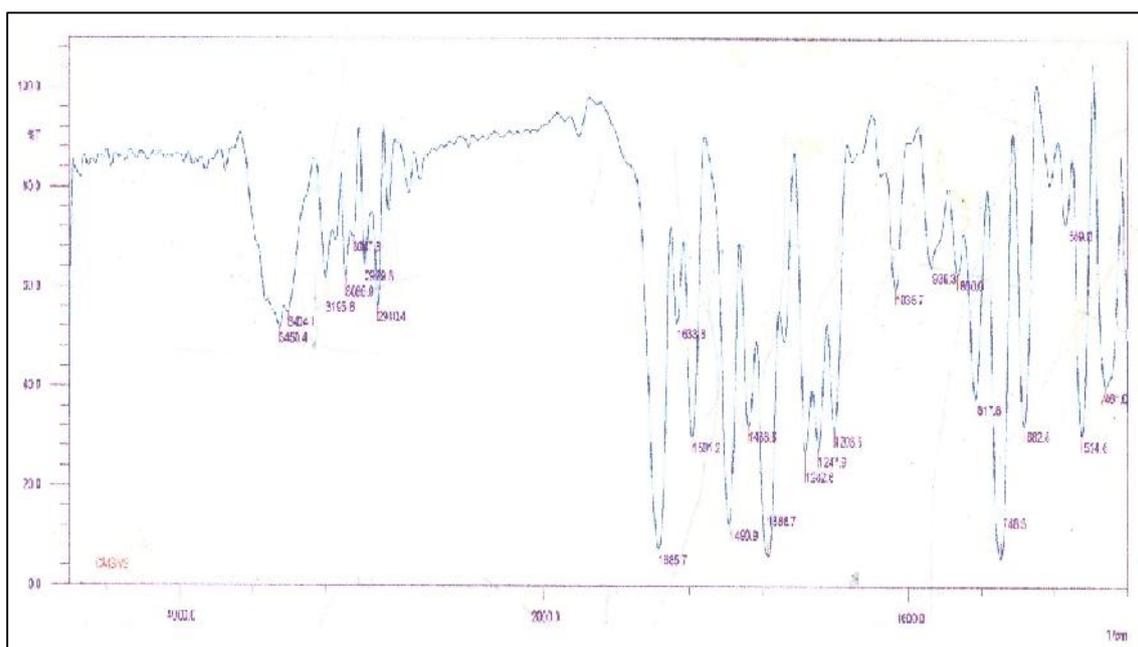
ANNEXE 33 : Spectre IR du produit 16.



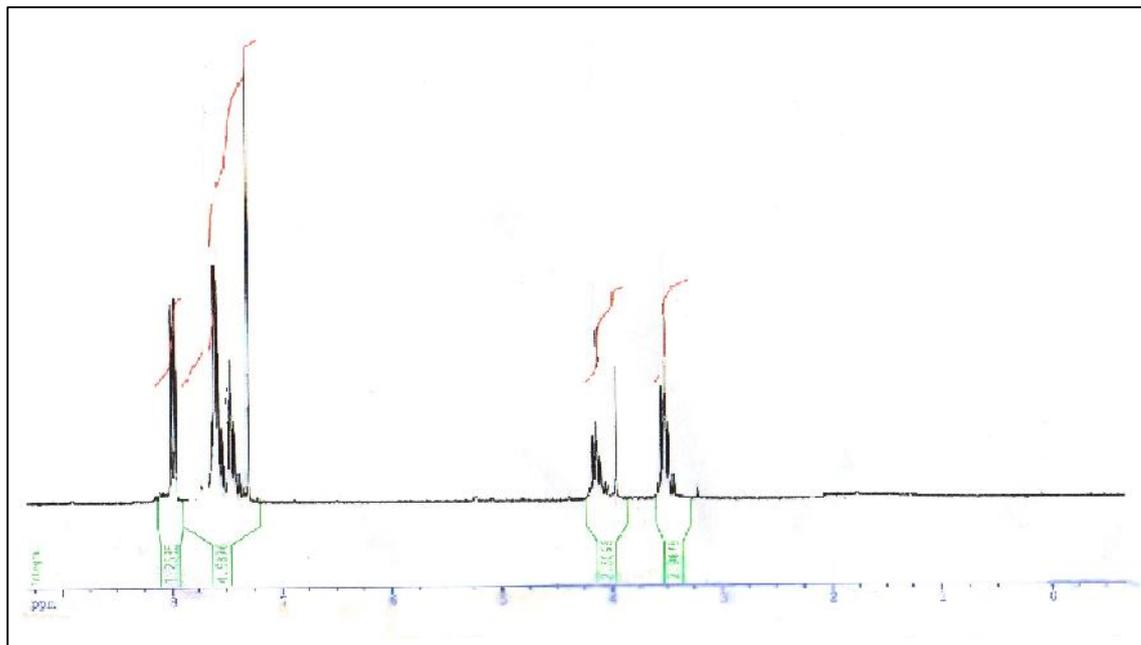
ANNEXE 34 : Spectre RMN-H1 du produit 17.



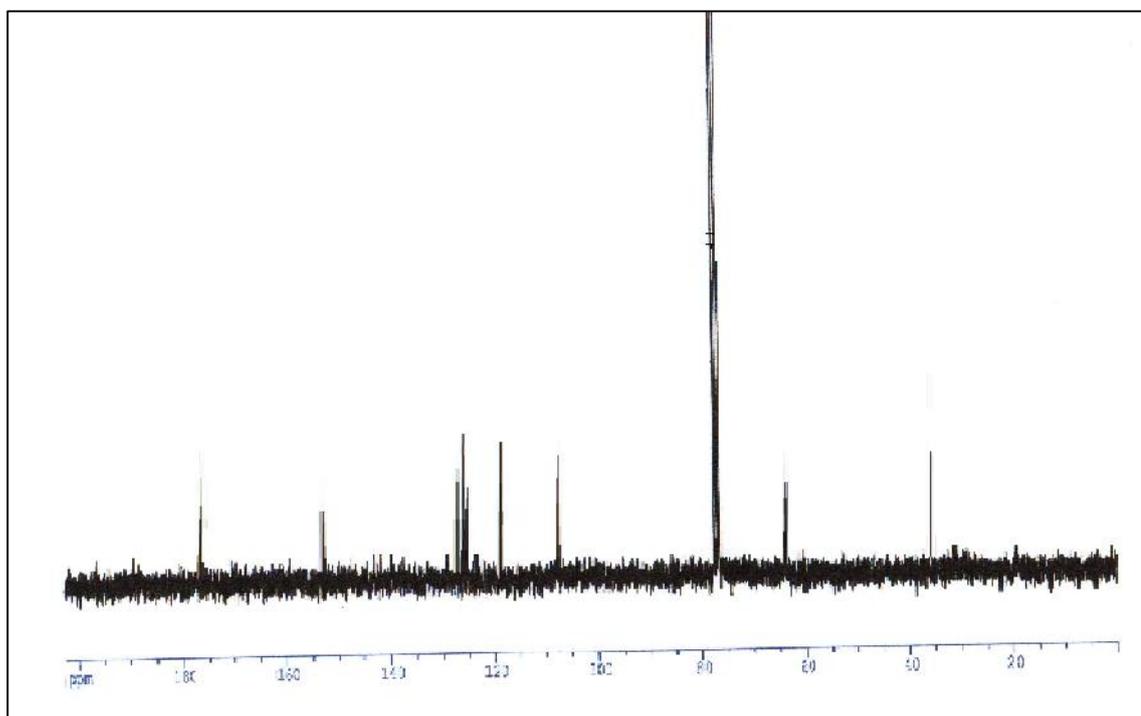
ANNEXE 35: Spectre RMN-C13 du produit 17.



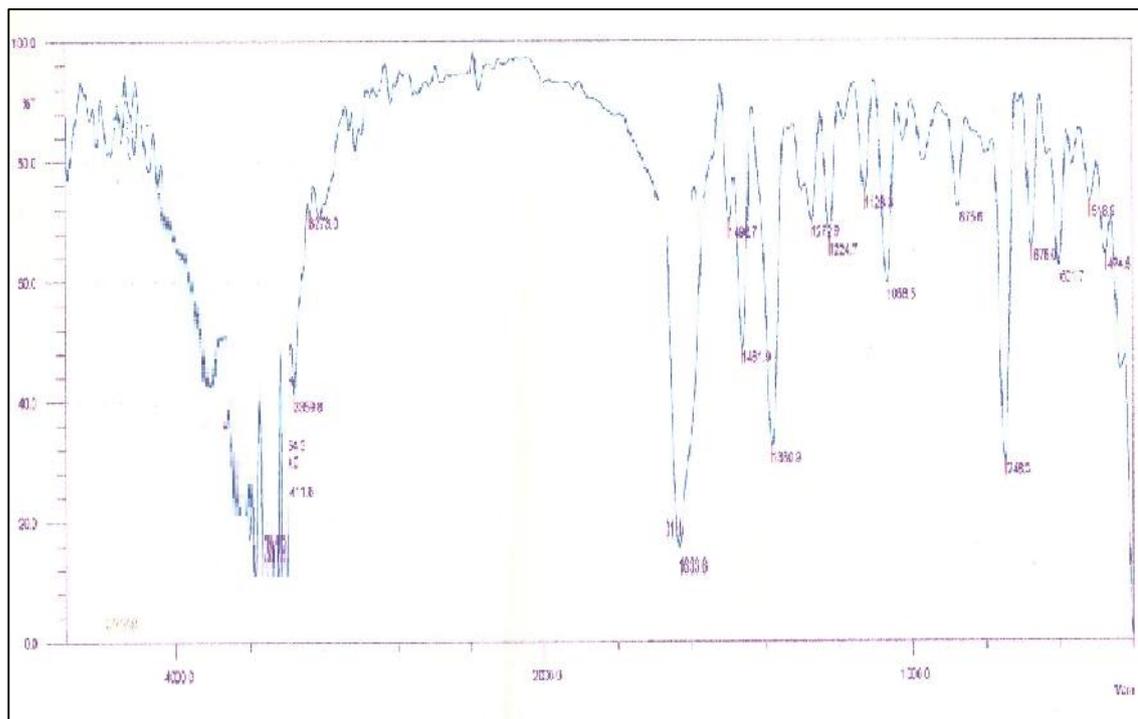
ANNEXE 36 : Spectre IR du produit 17.



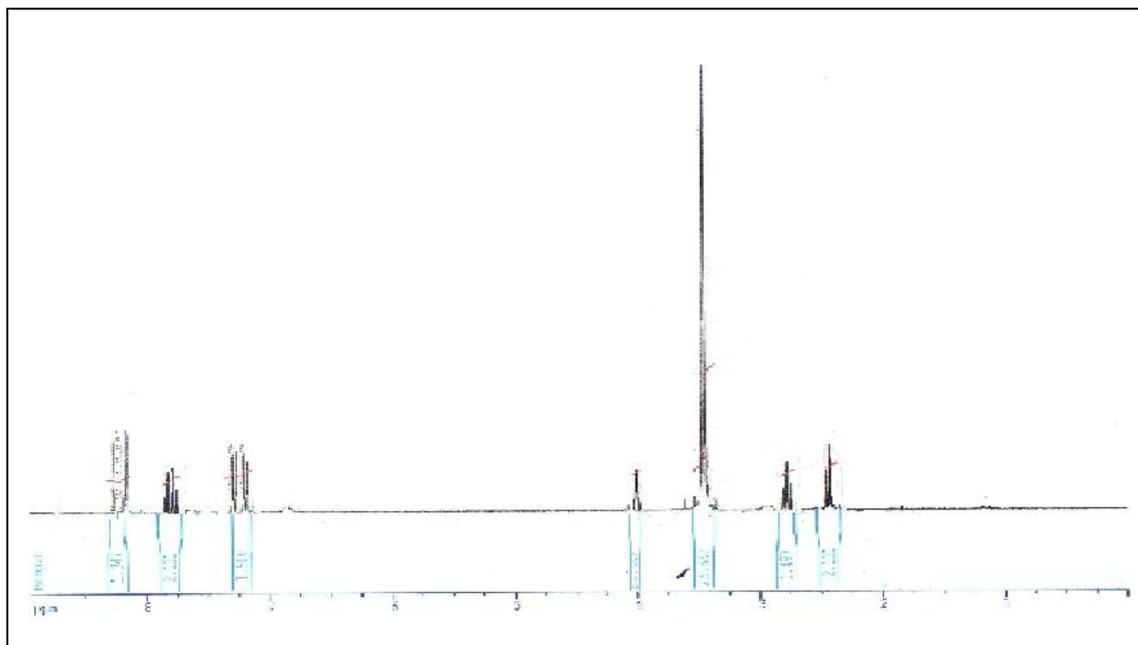
ANNEXE 37 : Spectre RMN-H1 du produit 18.



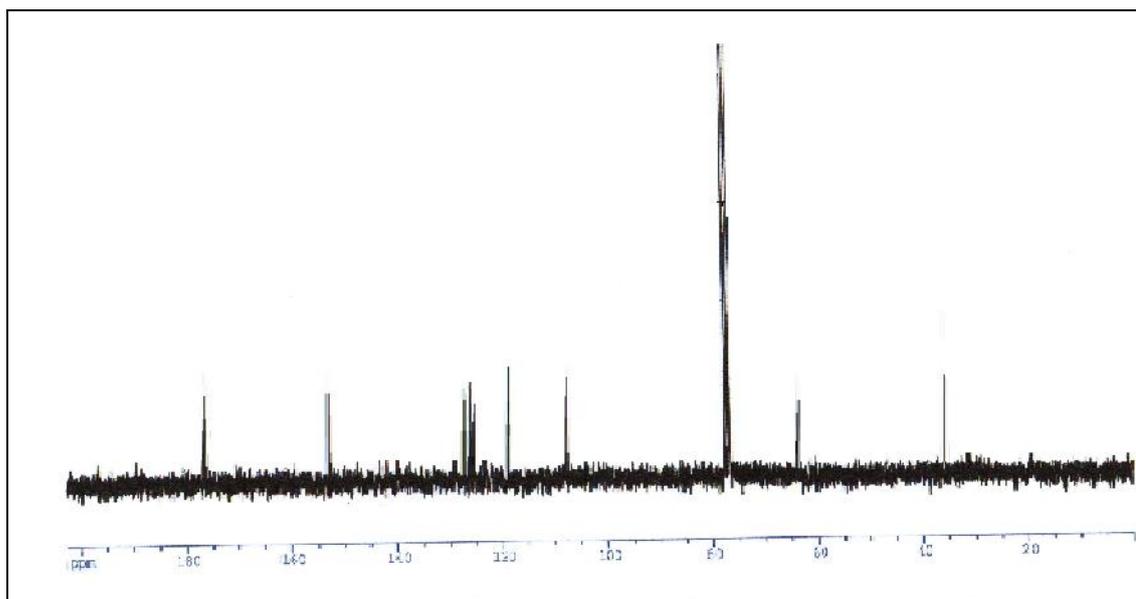
ANNEXE 38 : Spectre RMN-C13 du produit 18.



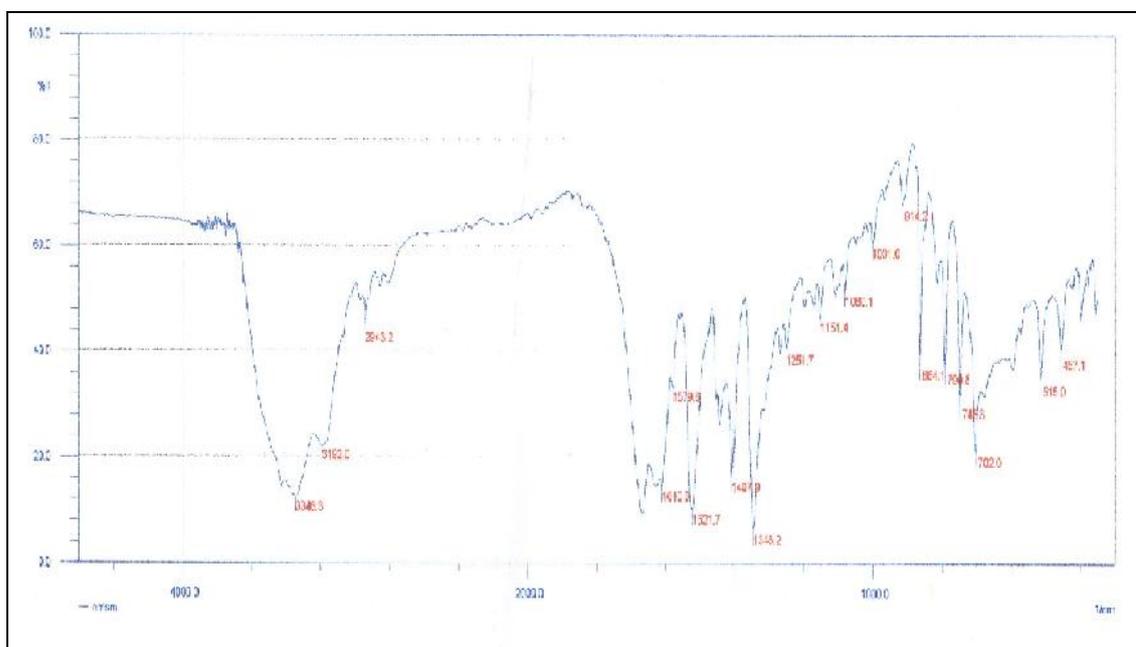
ANNEXE 39 : Spectre IR du produit 18.



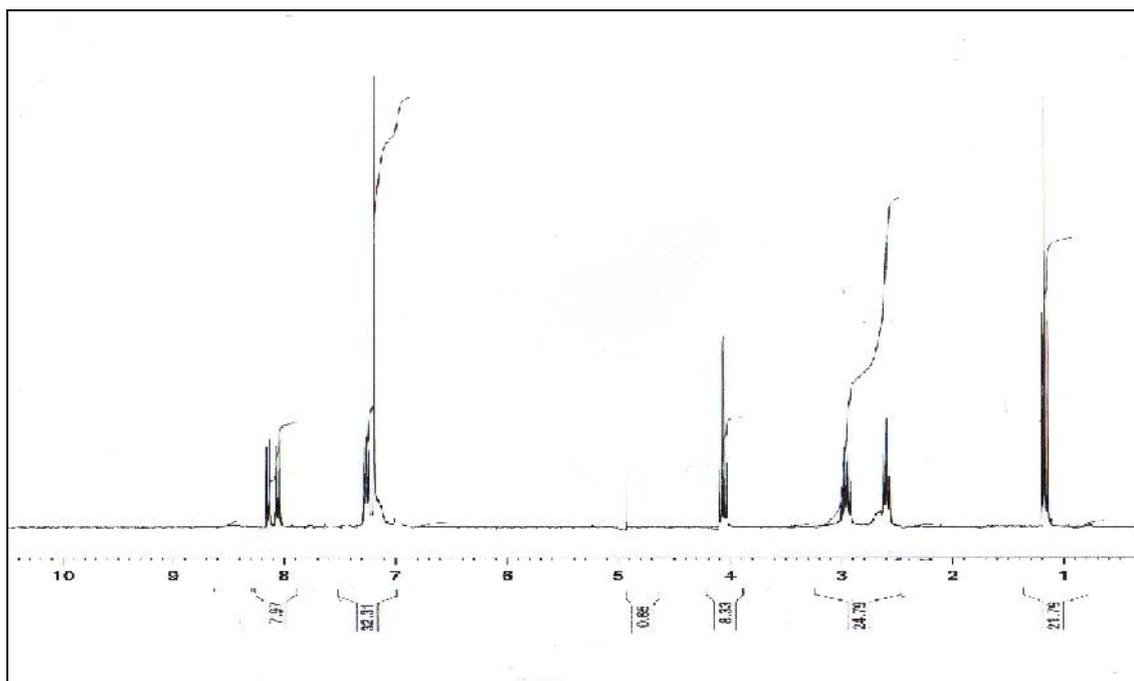
ANNEXE 40 : Spectre RMN-H1 du produit 19.



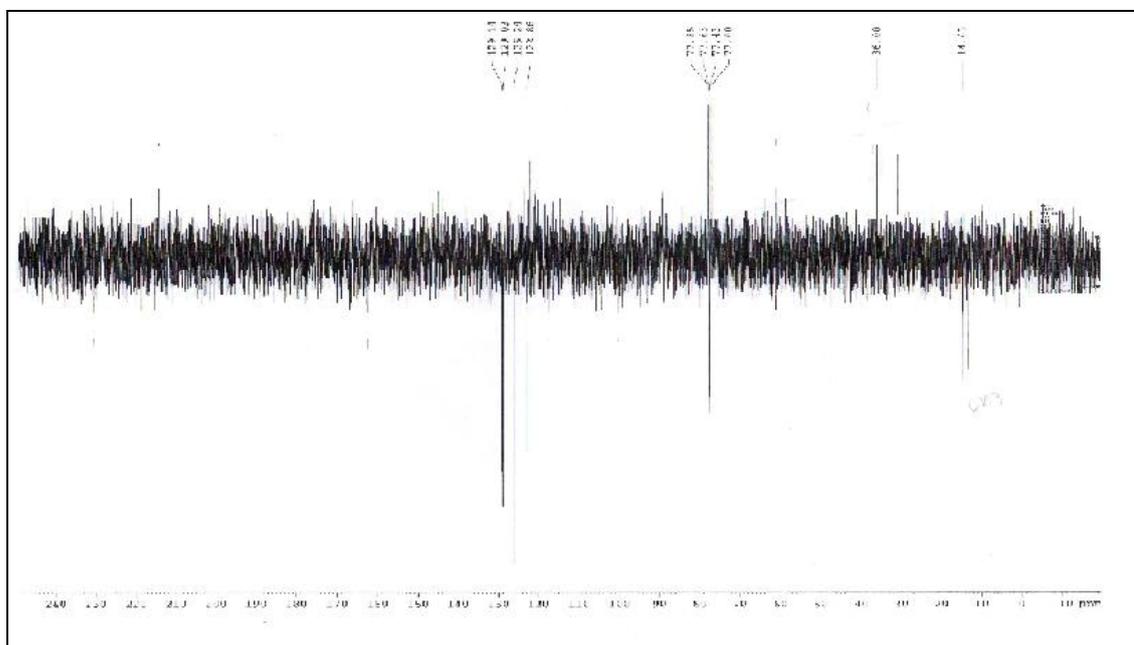
ANNEXE 41 : Spectre RMN-C13 du produit 19.



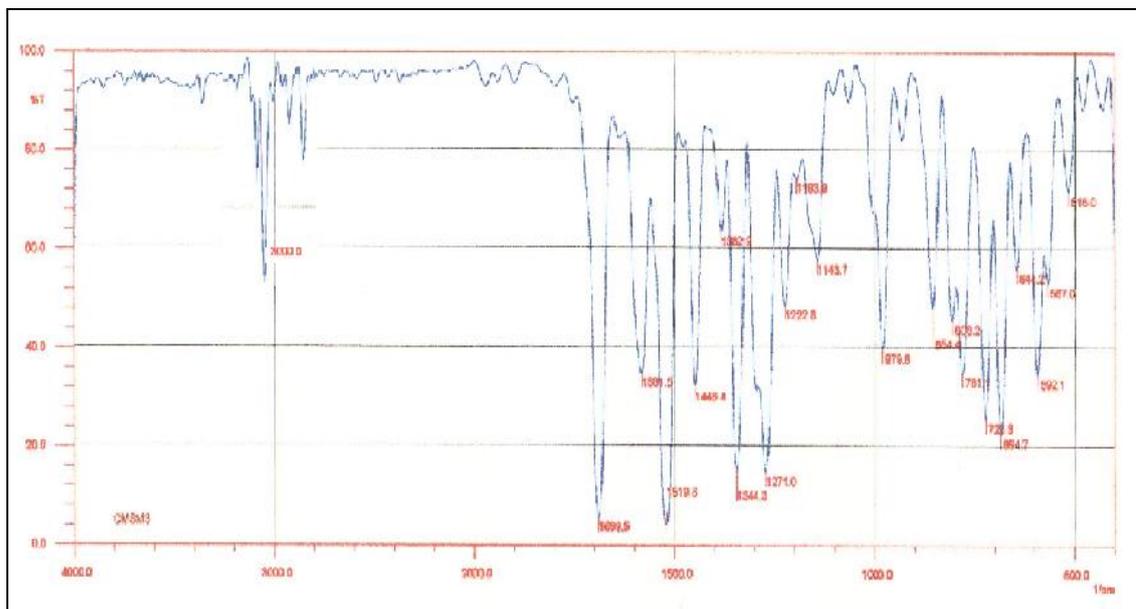
ANNEXE 42 : Spectre IR du produit 19.



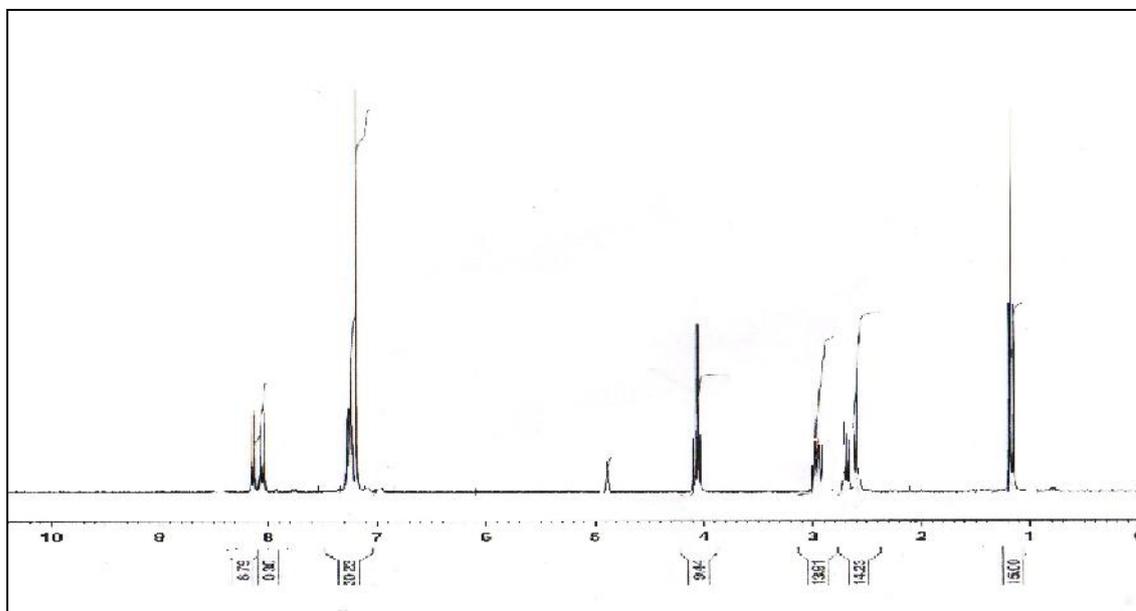
ANNEXE 43 : Spectre RMN-H1 du produit 20.



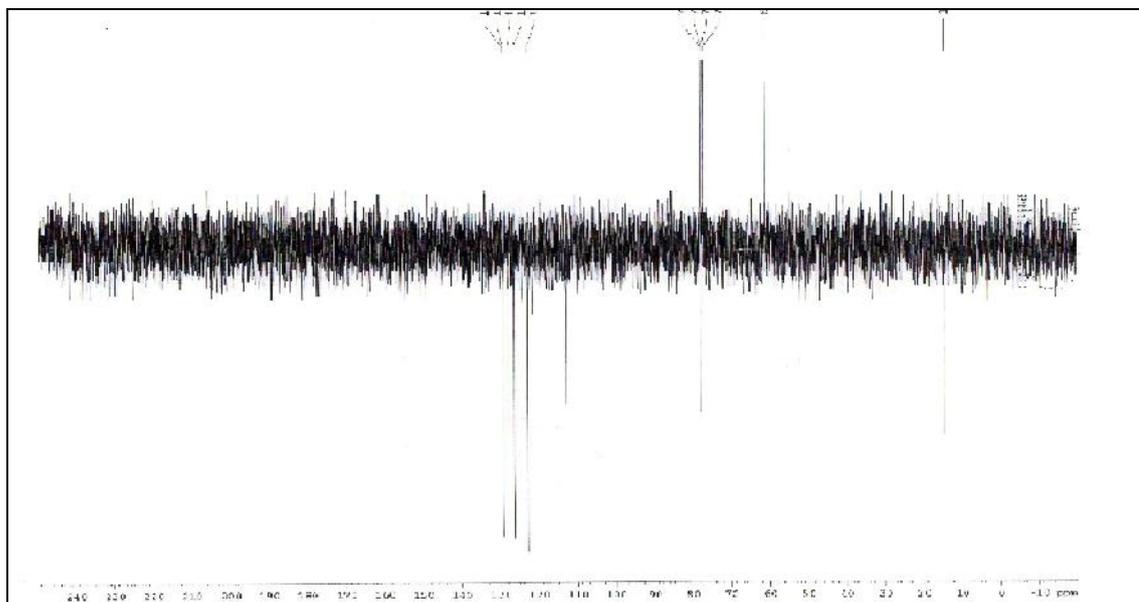
ANNEXE 44 : Spectre RMN-C13 du produit 20.



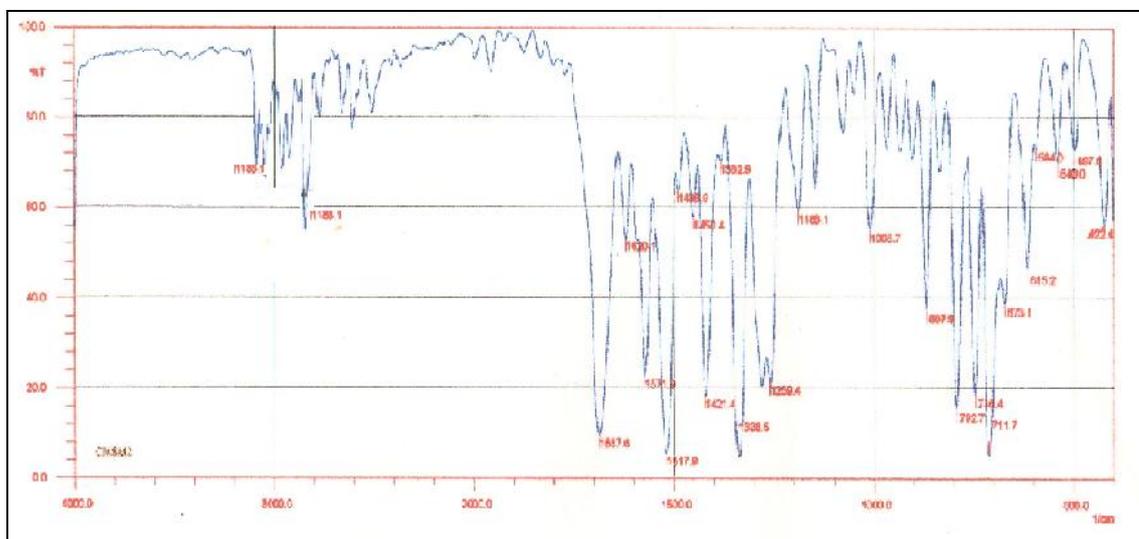
ANNEXE 45 : Spectre IR du produit 20.



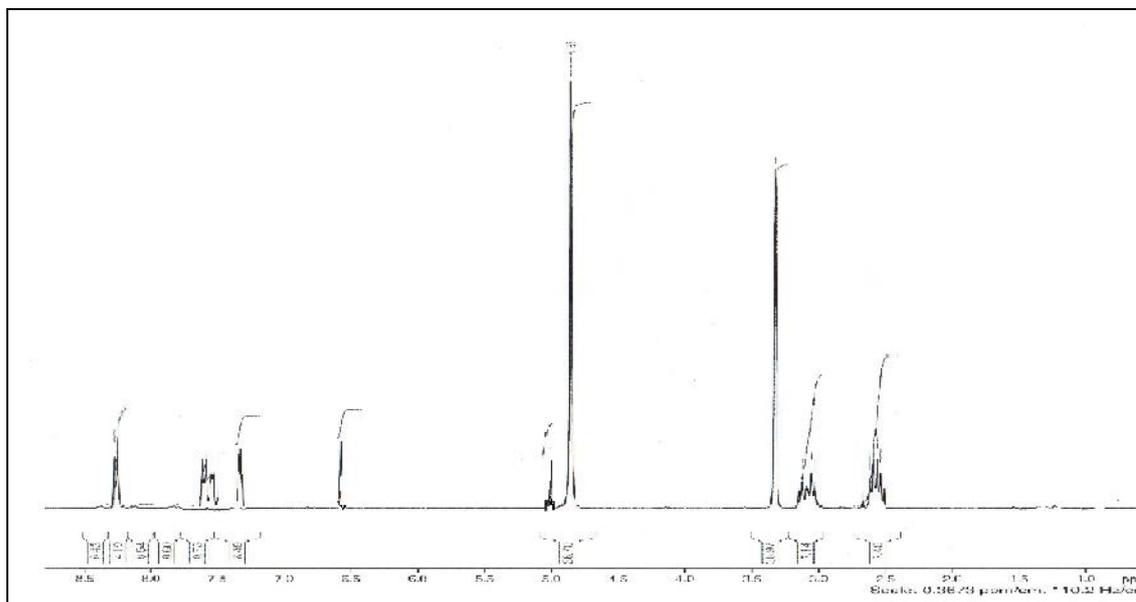
ANNEXE 46: Spectre RMN-H1 du produit 21.



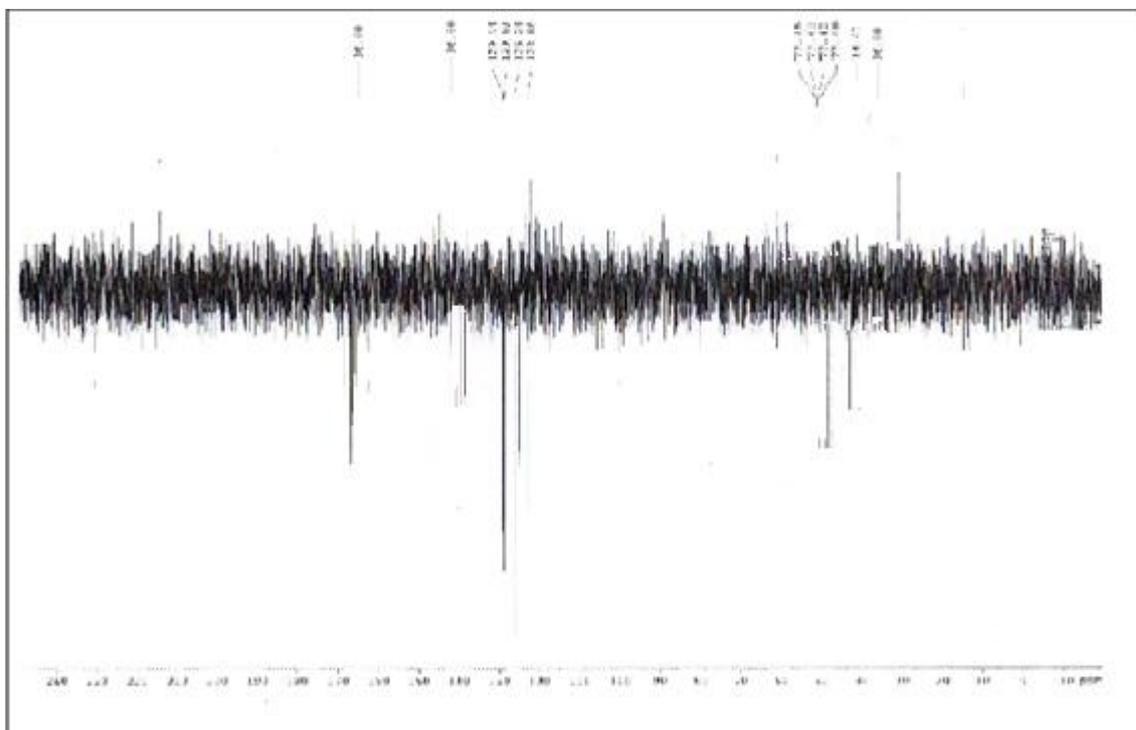
ANNEXE 47: Spectre RMN-C13 du produit 21.



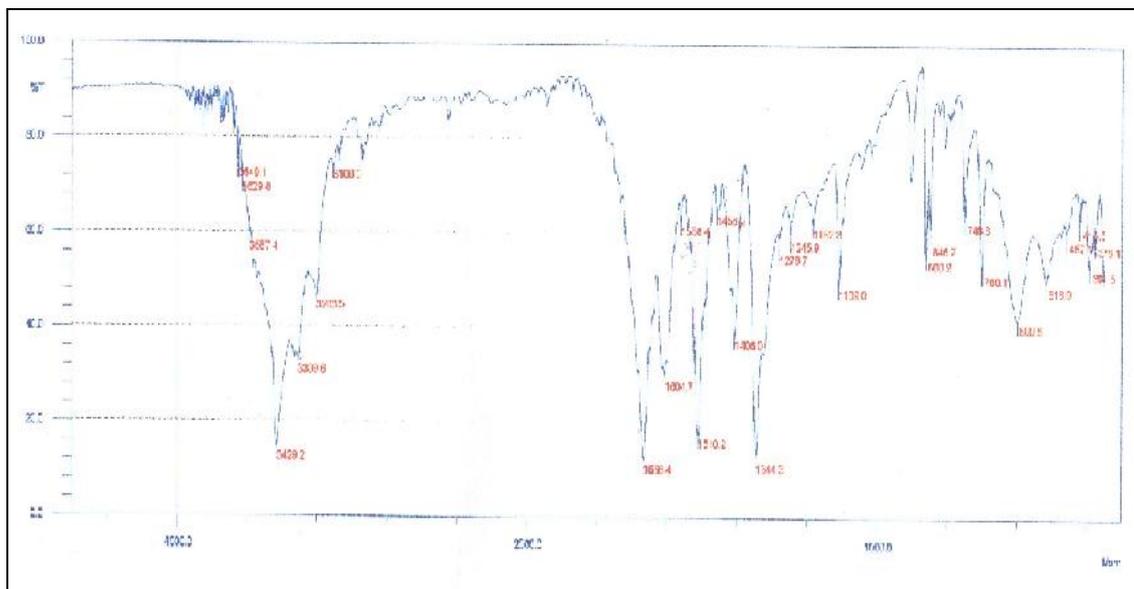
ANNEXE 48: Spectre IR du produit 21.



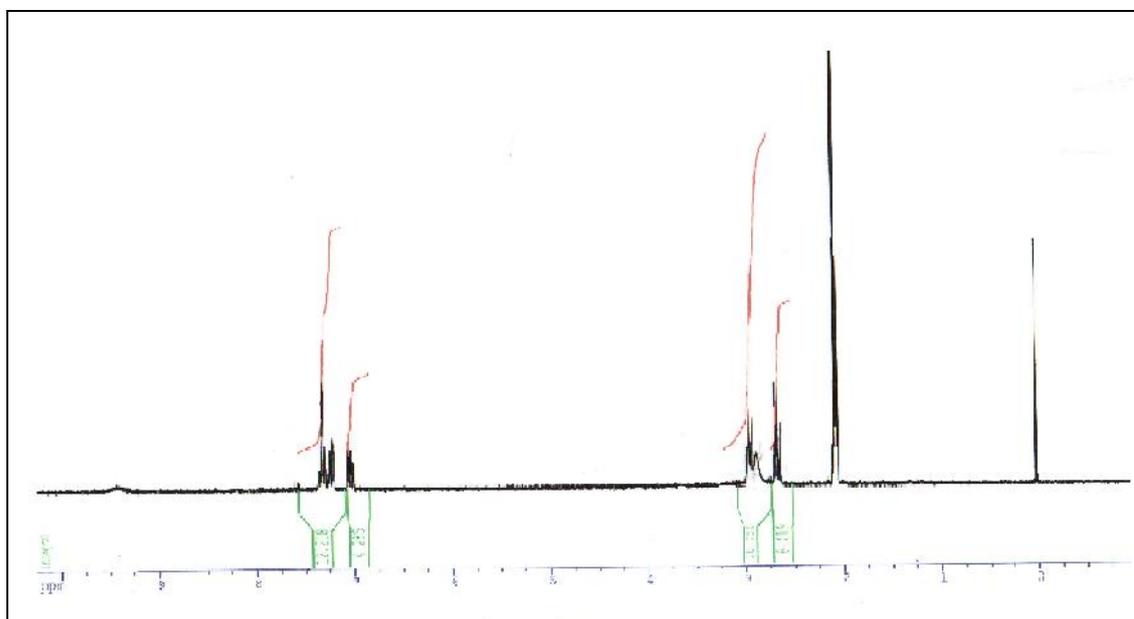
ANNEXE 49: Spectre RMN-H1 du produit 22.



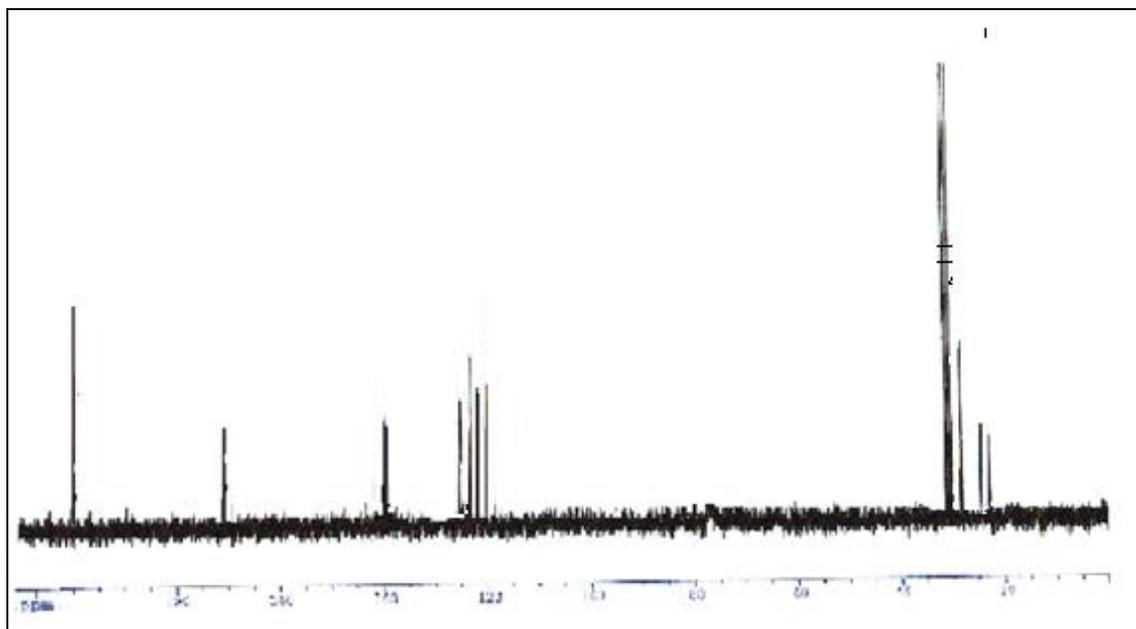
ANNEXE 50: Spectre RMN-C13 du produit 22.



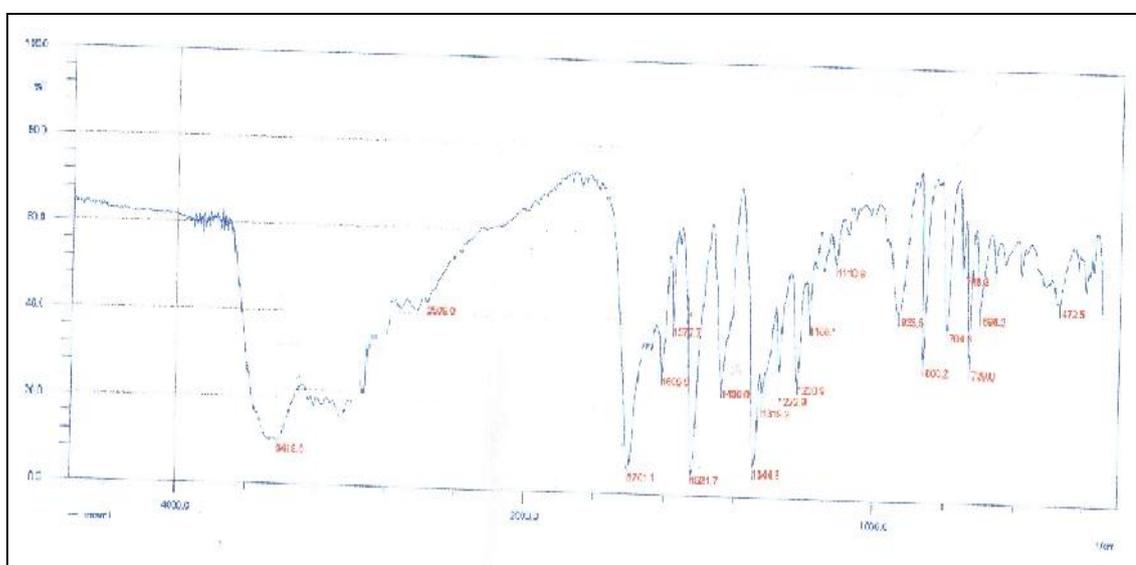
ANNEXE 51: Spectre IR du produit 22.



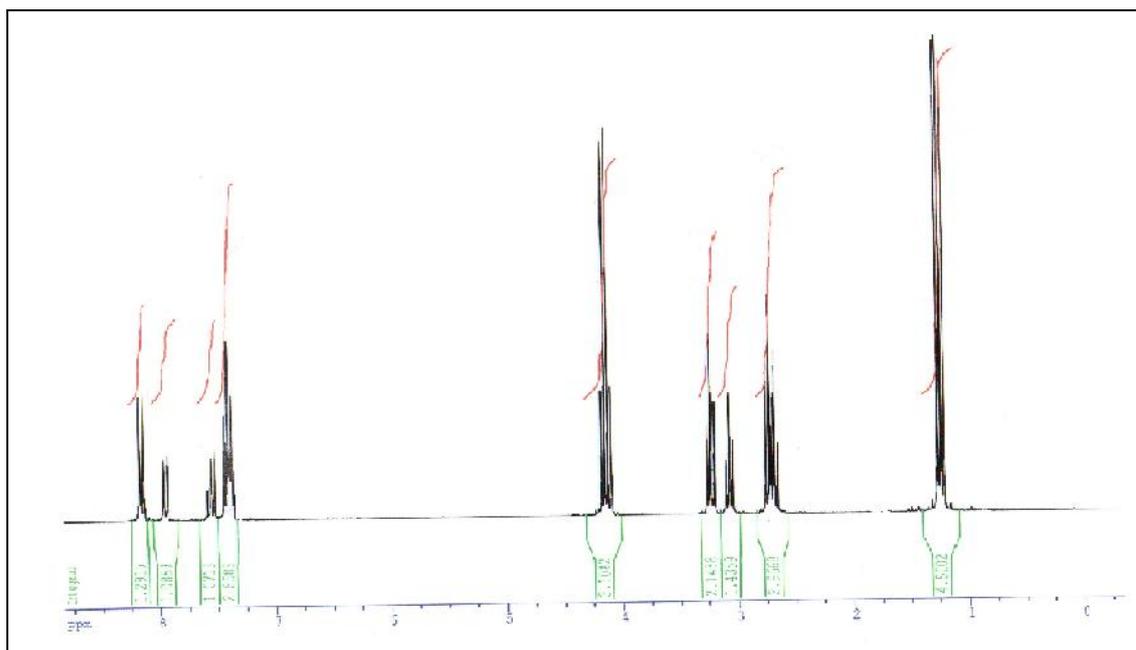
ANNEXE 52: Spectre RMN-H1 du produit 23.



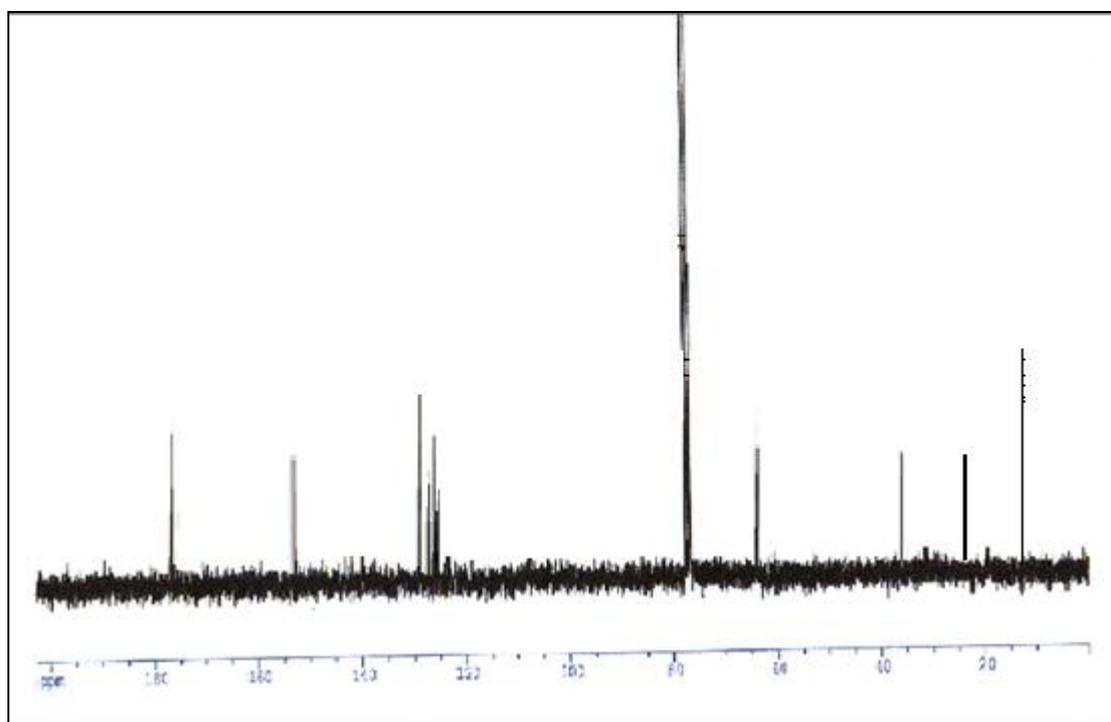
ANNEXE 53: Spectre RMN-C13 du produit 23.



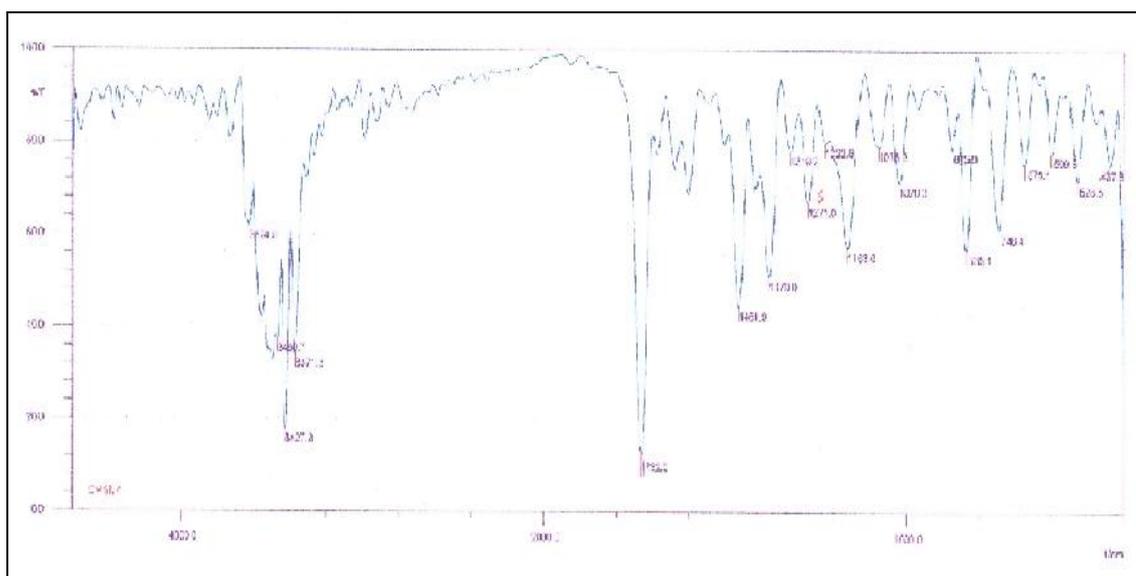
ANNEXE 54: Spectre IR du produit 23.



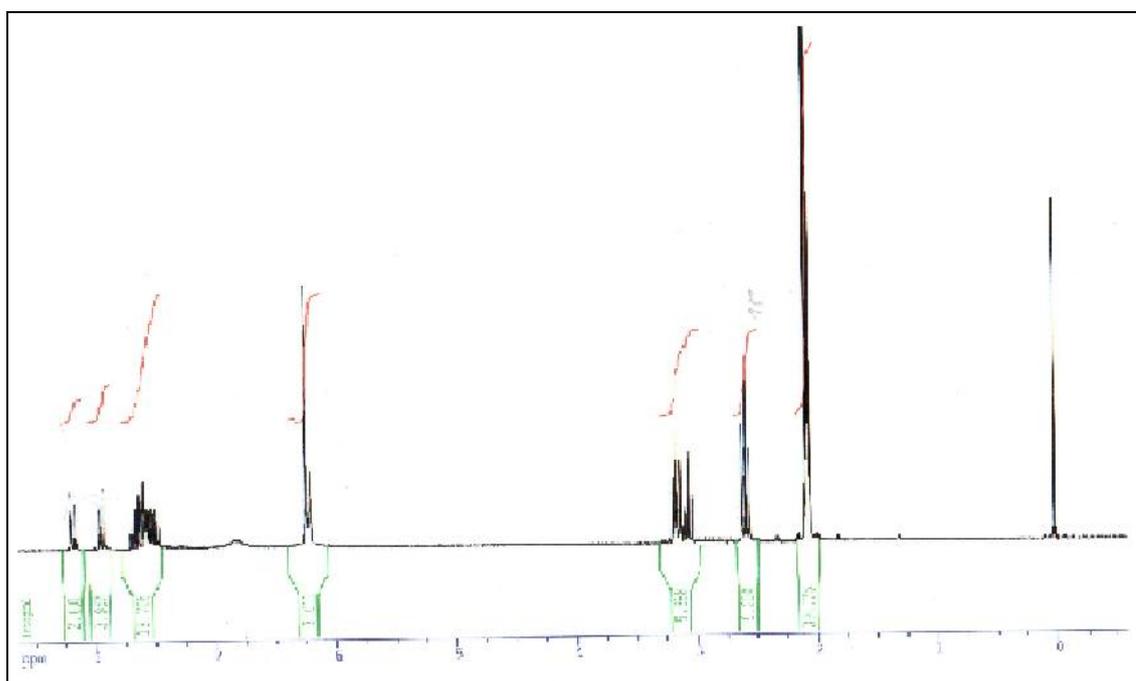
ANNEXE 55: Spectre RMN-H1 du produit 24.



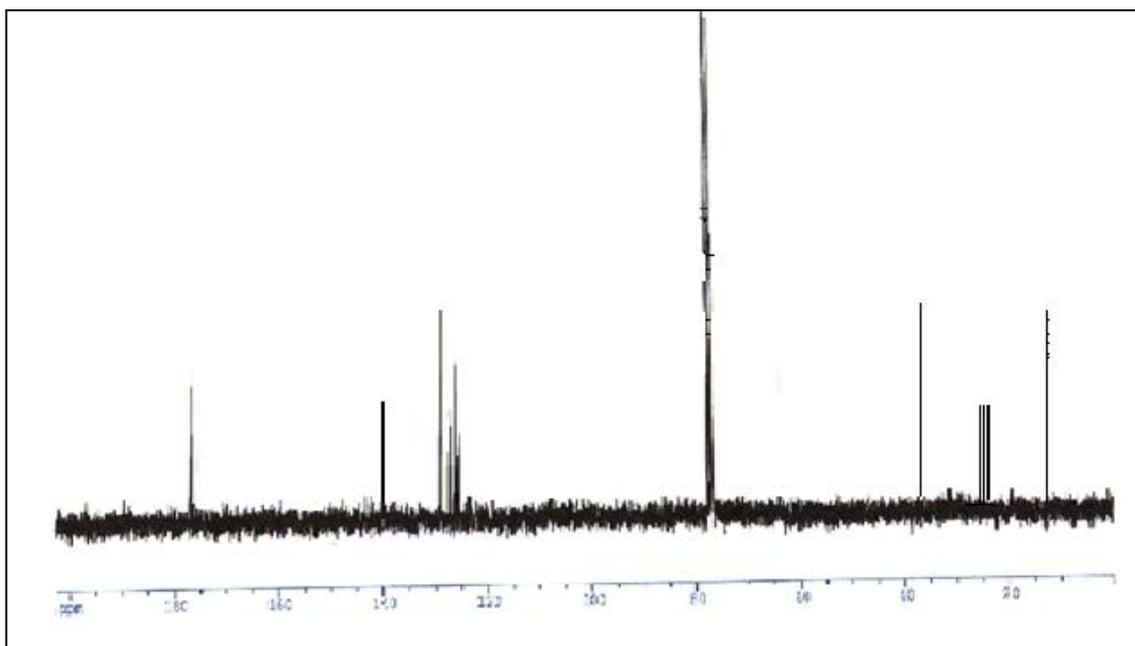
ANNEXE 56: Spectre RMN-C13 du produit 24.



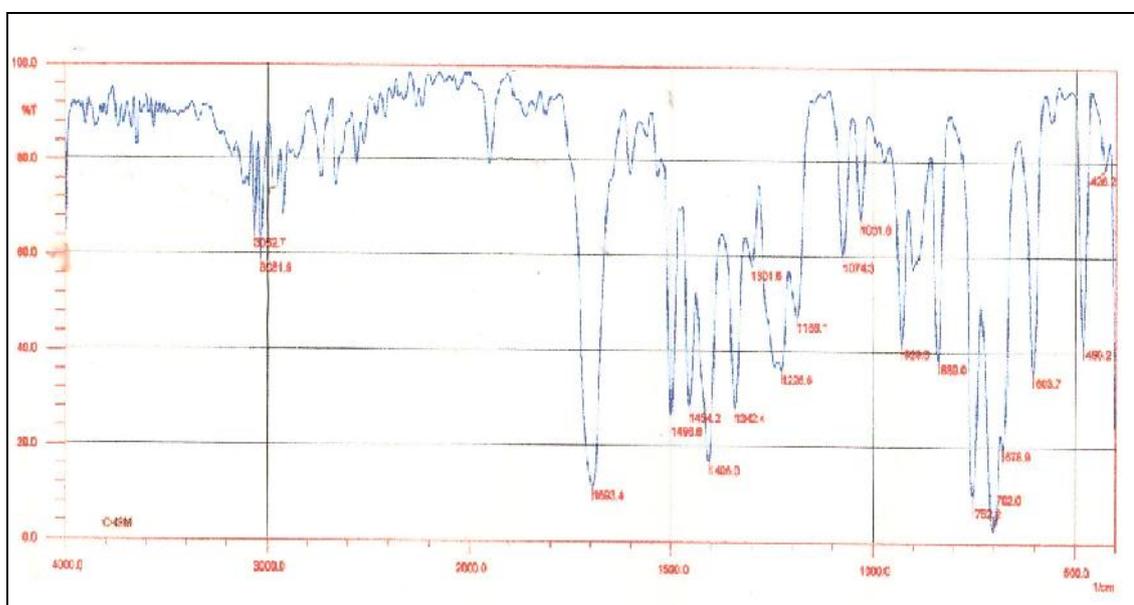
ANNEXE 57: Spectre IR du produit 24.



ANNEXE 58: Spectre RMN-¹H du produit 25.



ANNEXE 59: Spectre RMN-C13 du produit 25.



ANNEXE 60: Spectre IR du produit 25.

RESUME

La réduction électrochimique à potentiel contrôlé de nitrobenzènes substitués a été utilisée pour la préparation d'hétérocycles azotés.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'obtention de dérivés hydrazine en milieu acide (pH=0) et peu acide (pH=4.75), et dérivés azoxy en milieu basique (pH=9.25) par réduction de dérivés de l'acide p-nitrohydrocinnamique. Cependant, l'obtention de 1-(3-(4-nitrophényl) propanoyl) urée et 6-hydroxy-2,3-dihydroindénone-1 a été observée dans le cas de dérivé ester en milieu tampon acétique. Ces produits sont obtenus par l'électroréduction sur le palier de la première vague polarographique. Par ailleurs, l'électrolyse à des potentiels plus négatifs ne conduit qu'aux dérivés aminés correspondants.

La seconde partie montre qu'il est possible d'accéder à N-hydroxyquinolinone-2 ; 2-amino-N-hydroxyquinoléine, les dérivés hydroquinoléine, les dérivés de l'acide indoline carboxylique-2 et les dérivés azoxy par réduction des composés de dérivés de l'acide o-nitrohydrocinnamique et ceci lorsqu'on travail sur la première et la deuxième vague de réduction.

Dans la troisième partie, nous avons étudié le comportement électrochimique de l'acide 2,3-bis (2-nitrophényl) acrylique et 2,3-bis (2-nitrophényl) acrylonitrile.

Enfin, les électrolyses que nous avons réalisées, nous ont permis de vérifier les attributions des vagues polarographiques et de proposer un mécanisme réactionnel pour chaque produit obtenu.

Mots clés :

- **Polarographie.**
- **Electroréduction.**
- **Voltammétrie cyclique.**
- **Quinoléine.**
- **Indoline.**
- **Hydroxy quinolinone**
- **Azoxy bi phényle**

SUMMARY

The electrochemical reduction at potential controlled for substituted nitrobenzenes was used for the preparation of nitrogen heterocyclic compounds.

The first part of this work, is devoted to obtaining derivatives of hydrazine in acidic medium (pH = 0) and slightly acidic medium (pH = 4.75), and azoxy derivatives in basic medium (pH = 9.25) from derivatives of p-nitrohydrocinnamic acid. However, the existence of 1 - (3 - (4-nitrophenyl) propanoyl) urea and 6-hydroxy-2,3-dihydroindénone-1 were observed in the case of ester derivative in acetic buffer medium. These products are obtained by the electroreduction on the landing of the first polarographic wave. Furthermore, the electro-electrolysis at more negative potentials leads only to its corresponding amino derivatives.

The second part shows that it is possible to access N-hydroxyquinolinone-2, 2-amino,N-hydroxyquinoline, hydroquinoline derivatives, indoline carboxylic acid-2 and azoxy derivatives by reduction of derivatives of o-nitrohydrocinnamic acid, and this for the first and second wave.

In the third part, we studied the electrochemical behavior of the acid of 2,3-bis (2-nitrophenyl) acrylic acid and 2,3-bis (2-nitrophenyl) acrylonitrile.

Finally, the electrolysis we have achieved, we have verified the functions of the polarographic waves and propose a mechanism for each reaction product obtained.

Key words :

- **Polarography.**
- **Electroreduction.**
- **Voltammtry cyclic.**
- **Quinoleine.**
- **Indoline.**
- **Hydroxy quinolinone.**
- **Azoxy bi phenyle.**

يستعمل الإرجاع الكهربائي عند فرق كمون مطبق لمشتقات نيتروبنزن لإعداد العديد من المركبات الأزوتية الحلقية.

مشتقات الهيدريزين في الجزء الأول من هذا العمل حصلنا على مشتقات الهيدريزين في وسط حمضي وفي وسط أقل حموضة وعلى مشتقات الأزو كسي بي وسط قاعدي. حصلنا على (1-3-4-نيترو فينيل) بروبنويل) يوريا و 6-هيدروكسي-2-3-ثنائي هيدرو أندون-2 بإرجاع المشتق أستر في محلول منظم من حمض الخل. كل هذه المواد تم الحصول عليها في حالة العمل على الموجة البولاروغرافية الأولى. في حين التخل الكهربائي من أجل فرق كمون أكثر سلبية لم نحصل إلا على المشتقات الأمينية.

الجزء الثاني يبين إمكانية الحصول على 1-هيدروكسي كينولينون-2, 2-أمينو-1-هيدروكسي كينولين. مشتقات الحمض أندولين كربوكسيليك-2, و على مشتقات أزو كسي بإرجاع الكهربائي لمشتق الحمض 2-نيترو هيدرو سيناميك, وهذا ب للموجة البولاروغرافية الأولى و الثانية.

في الجزء الثالث, قمنا بدراسة كيمياء لكل من الحمض 2,3- (2-)

نيترو فينيل) أكريليك و 2,3-ثنائي (2-نيترو فينيل) أكريلونيتريل.

في النهاية, إن جميع التحاليل الكهربائية التي قمنا بها سمحت لنا بمعرفة نوع الموجة البولاروغرافية. كما سمحت لنا بمعرفة آلية التفاعل المطبقة لكل مركب متحلل عليه.

الكلمات المفتاح:

البولاروغراف.

الإرجاع الكهربائي.

الفولتامتر الحلقية.

أندولين.

هيدروكسي كينولينون.

أزو كسي ثنائي فينيل