

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI -FACULTE DES SCIENCES -DEPARTEMENT DE
CHIMIE -CONSTANTINE

N° d'ordre :

Série :

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE

Pour l'obtention du grade de

MAGISTER

Spécialité : Chimie Analytique et Physique

Option : Electrochimie Organique

Par

MERZOUKI SORAYA

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE DERIVES
D'ORTHO ET PARA NITRO-HYDROCINNAMIQUE

Soutenue le

devant le jury constitué de :

Mr.A. HOUAM

Maître de conférence à l'université de constantine.

Mr. C. MOUATS

Maître de conférences à l'université de Constantine.

Mr. A. CHIBANI

Professeur à l'université de Constantine.

Mr. K. BELMOKRE

Maître de conférence à l'université de Skikda.

Mr. B. KEBBABI

Professeur à l'université de Constantine.

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

DEDICACES

Je dédie ce mémoire à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

Plus particulièrement mon père et ma mère ; qu'avec leurs sacrifices incessants. Seulement ; d'avoir espoir gigantesque de vivre les moments les plus précieux afin de voir leurs progéniture s'épanouissent et d'autre terme accéder voire s'acheminer directement vers un but, comme étant bien déterminer tout en répondant à son rêve. Que dieu vous protège, et vous garde pour nous.

A mes frères et mes sœurs : AMEL, MOUFIDA et son mari HASNI MOUNIA, AMAR, KHIROU, BILEL, SIFFOU.

A ma fiancé SKANDER, pour son soutien qui m'a été très précieux. Qu'i témoignage de ma profonde gratitude. Que dieu te protège et t'accorde les titres les plus honorables.

A toute la famille MERZOUKI, ainsi que la famille RANDJIA e BEKHOUCHE.

A mes amis intimes ; qui ont été plus que des sœurs et des frères B.SAMIRA, A.MAREYAMA, B.CHAHRA, B.AMOULA, B.ZOUBIDA D.MANEL, N.HALIMA, B.MUSTAPHA, Z.SABER, MELEK, YAZID R.ADLANE, LOUTFI, N.YACINE.

A mes chers : SIHEM, MERIAM, SABINE et mes autres collègues soit en P.G ou en graduation.

A tous ceux qui m'ont consacré temps, patience et conseils surtout dans les moments difficiles.

AVANT PROPOS

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie Moléculaire, du contrôle de l'Environnement et de Mesures Physico-Chimiques du département de Chimie, sous la direction de Monsieur C. MOUATS, maître de conférences 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 ce travail et pour la bienveillance dont il a constamment fait preuve à mon égard.

Je remercie très vivement Monsieur A. CHIBANI, professeur et chef du département de chimie 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 durant mes travaux de recherche.

Je remercie très vivement Monsieur K. BELMOKRE, professeur à l'université de SKIKDA, pour l'honneur qu'il nous fait de juger notre travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes très vifs remerciements pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie également Monsieur B. KABBABI, PROFESSEUR à l'université de CONSTANTINE, d'avoir accepté de juger ce travail et le prie de croire en ma sincère gratitude.

Je remercie très vivement Mr. M. BAHNOUS. Chargé de cours à l'université de CONSTANTINE, pour son aide scientifique et morale dont il m'a fait bénéficier.

Je tiens à adresser mes remerciements à K.SALIM, FADHILA, MINA, pour l'aide et les conseils précieux qu'ils m'ont apportés dans la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....1

BIBLIOGRAPHIE.....3

PREMIER PARTIE :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : TECHNIQUES INSTRUMENTALES UTILISEES

I.1-LES TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES:

I.1.1-Polarographie.....4

I.1.2- Voltampérométrie.....11

I.1.3- Electrolyse et coulométrie.....13

I.2-LES TECHNIQUES D'IDENTIFICATION :

I.2.1- Introduction.....17

I.2.2- Ultra violet visible.....17

I.2.3- Infra rouge.....18

I.2.4 - Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire18

BIBLIOGRAPHIE20

CHAPITRE II: APPLICATION DE LA POLAROGRAPHIE EN CHIMIE ORGANIQUE

II.1-INTRODUCTION.....21

II.2-LES CYCLES A CINQ CHAINONS:

II.2.1-Par réduction directe.....21

II.2.2-Par condensation intramoléculaire.....22

II.2.3-Par une deshydratation.....25

II.3-LES CYCLE A SIX CHAINONS:

II.3.1-Par condensation intramoléculaire.....	28
II.3.2-Dautre type de cyclisation.....	32

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	33
-----------------------------------	----

<u>CHAPITRE III : REDUCTION CHIMIQUE DES COMPOSES OBTENUS</u>	34
--	----

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	38
-----------------------------------	----

DEUXIEME PARTIE:

ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV: SYNTHESE DES PRODUITS DE DEPART.

IV.1-Nitro Hydrocinnamique.....	39
IV.2-Nitro hydrocinnamate d´Ethyle.....	40
IV.3-Nitrohydrocinnamide.....	41

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	43
-----------------------------------	----

CHAPITRE V: ELECTROREDUCTION DES DERIVES P-NITRO HYDROCINNAMIQUE:

V.1- L´acide <i>p</i> -nitrohydrocinnamique.....	44
V.2- L´ester <i>p</i> -nitrohydrocinnamate d´éthyle.....	53
V.3- L´amide <i>p</i> -nitrohydrocinnamide.....	58

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	63
-----------------------------------	----

CHAPITRE VI: ELECTROREDUCTION DES DERIVES O-NITRO HYDROCINNAMIQUE:

VI.1- L´acide <i>o</i> -nitrohydrocinnamique.....	64
VI.2- L´ester <i>o</i> -nitrohydrocinnamate d´éthyle.....	77
VI.3- L´amide <i>o</i> -nitrohydrocinnamide.....	89
VI-4 :Conclusion.....	99

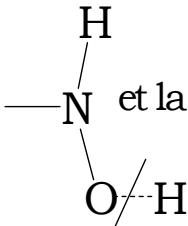
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	99
<u>CONCLUSION GENERALE:</u>	101
<u>ANNEXE</u>	

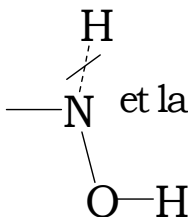
INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE:

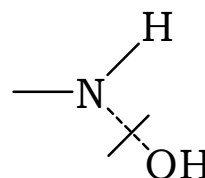
La préparation d'hétérocycles azotés par réduction chimique de nitrobenzènes ortho -substitués a fait l'objet de nombreux travaux [1,2]. Cependant, si l'obtention du produit de cyclisation de l'aniline est généralement aisée, les réductions chimiques ne sont pas toujours sélectives [2] et conduisent 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...) [3,4].

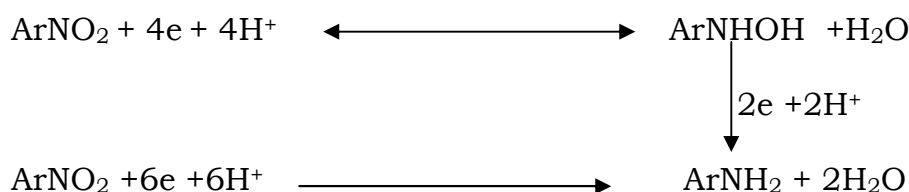
L'attaque par l'oxygène entraîne une coupure  et la formation d'une liaison C-O

L'attaque par l'azote entraîne une coupure  et la formation d'une liaison C-N

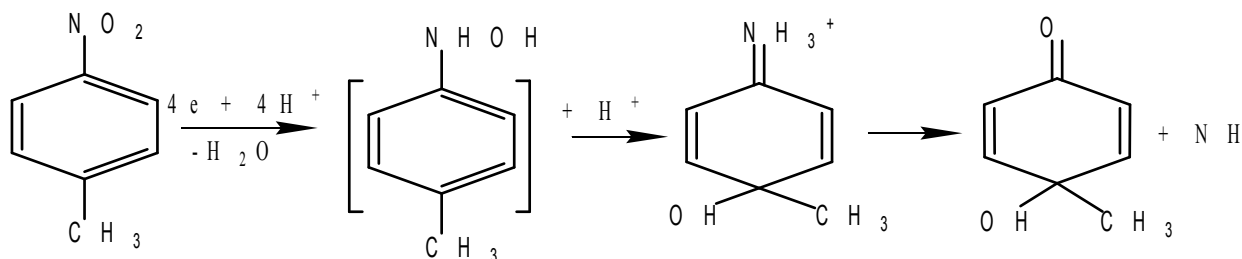
La protonation d'une hydroxylamine peut aussi conduire, après déshydratation, à un centre électrophile $-N^+-H$. Il existe donc une troisième possibilité de cyclisation correspondant encore à la formation d'une liaison C-N, mais cette fois après la coupure :



Mais le travail sur l'isomère para ne conduit qu'à des réductions du groupement NO_2 en $NHOH$ puis en NH_2 [5] selon:

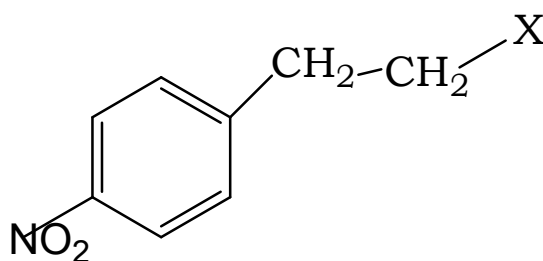


Parfois la réduction conduit à une transposition comme c'est le cas du paranitrotoluène[6]:

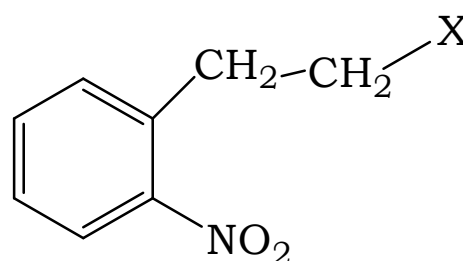


C'est dans ce cadre que s'inscrit le présent travail.

Nous avons d'abord envisagé l'électroréduction des composés p-nitro hydrocinnamiques (**A**) et o-nitro hydrocinnamiques (**B**).



A



B

X=CO₂H, CO₂C₂H₅, CONH₂.

Avant de présenter l'ensemble de nos résultats, nous donnerons dans le chapitre I (première partie) une présentation des méthodes électrochimiques et d'identifications utilisées. Nous présenterons ensuite quelques résultats basés sur l'application de ces méthodes en chimie organique (chapitre II), ainsi que la synthèse organique de quelques composés obtenus par la réduction chimique des produits étudiés (chapitre III).

Dans la deuxième partie (partie expérimentale), nous détaillerons dans le chapitre IV la synthèse des composés de départ. Nous avons abordé par comparaison l'étude du comportement électrochimique (polarographie et électrolyses) des dérivés (A) (chapitre V) et des dérivés (B) (chapitre VI) et ceci dans trois types d'électrolytes différents : 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.

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

Bibliographie

1. P.N. PRESTON et G. TENNANT, *chem. Rev.*72 (6) ,627 **(1972)**.
2. A.R. KATRITZKY et J.M. LAGOWSKI, ``*Chemistry of the Heterocyclic N-oxides*``, Academic Press, 81 **(1971)**.
3. H.LUND dans ``*Organique Electrochemistry*``, édite par M.BAIZER, M.DEKKER, New York, 3^{ème} édition, 107 **(1991)**.
4. A. TALLEC, *L'actualité Chimique*, 7 **(1977)**.
5. M. GUADER, *Bull .Soc. Chim. Fr*, 1848 **(1966)**.
6. H.LUND, ``*Organique Electrochemistry*``, édité par M.M.BAIZER, M.DEKKER, New-York, 3^{ème} edition, 298. **(1991)**.

CHAPITRE I

TECHNIQUES INSTRUMENTALES

I-LES TECHNIQUES INSTRUMENTALES :

I.1-LES TECHNIQUES INSTRUMENTALES D'ELECTROCHIMIE:

I.1.1-Polarographie :

A-Présentation:

La méthode électrochimique connue sous le nom de polarographie a son origine dans un travail publié en 1922 par *JAROSCLAV HYROVSKY* 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, une sensibilité élevée.

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 : Intensité-Potentiel ($I = f(V)$), en portant en abscisses la tension appliquée entre les électrodes, le domaine des différences de potentiel exploré varie entre 2 et 3 Volts ; et on prend l'intensité du courant en ordonnées, cette intensité varie selon la concentration.

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

- -Le potentiel de demi-vague.
- -L'intensité limitée I_l .

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

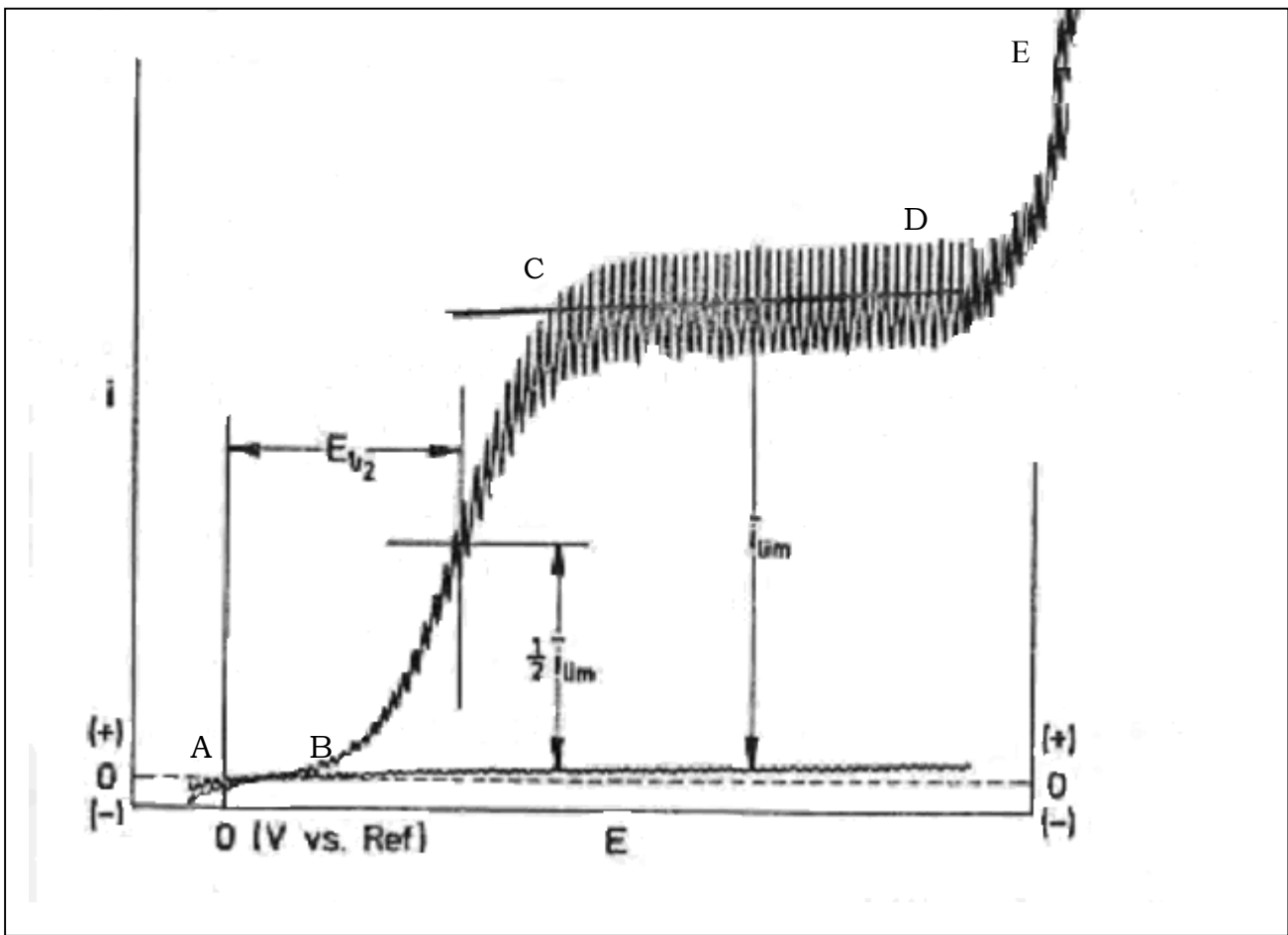


Figure 1 : Schéma général d'un polarogramme.

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.

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 $I < 1 \mu A$.
- *- 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 hauteur légèrement croissante (C-D).
- *- Une partie où l'intensité du courant croît très fortement sans atteindre de limite (E-F ; la décharge).

B- Appareillage de mesure :

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 lente 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.

B.1-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.
- Sa mesure doit être bien définie et suffisamment rapide.

**- Electrode à goutte de mercure (cathode) :*

Elle est constituée par des gouttes de mercure délivrées par un tube capillaire de quelque μm de diamètre alimenté sous une pression telle que la cadence des gouttes soit comprise entre 2 et 6 gouttes par seconde.

L'intérêt de l'électrode à goutte de mercure (presque uniquement employée en polarographie) apparaît facilement, elle est due à la nature du métal et à la forme de l'électrode :

-Le domaine utilisable du mercure va de +0.2V/ECS, au-delà du quel il s'oxyde notablement jusqu'à un potentiel assez négatif où le milieu est réduit.

-L'utilisation d'une électrode formée d'une goutte renouvelée présente deux avantages :

1. On peut définir avec précision une intensité moyenne rapidement mesurable.

2. La chute de la goutte entraîne les produits de la micro-électrolyse ce qui supprime certaines complications électrochimiques possibles.

L'inconvénient sérieux 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. Ces caractères essentiels qui définissent une électrode réversible de deux espèces 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 :

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

K_s: le produit de solubilité de Hg₂Cl₂

a (Cl) : activité des ions chlorures.

2°/ *La cellule de polarographie* :

Des cellules de polarographie spéciales sont toujours livrées par les constructeurs de polarographes. Les réalisations sont guidées par les conditions suivantes :

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 introduction de mercure. 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 compte.

Dans le montage [fig. 2], 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 de polarographie [1].

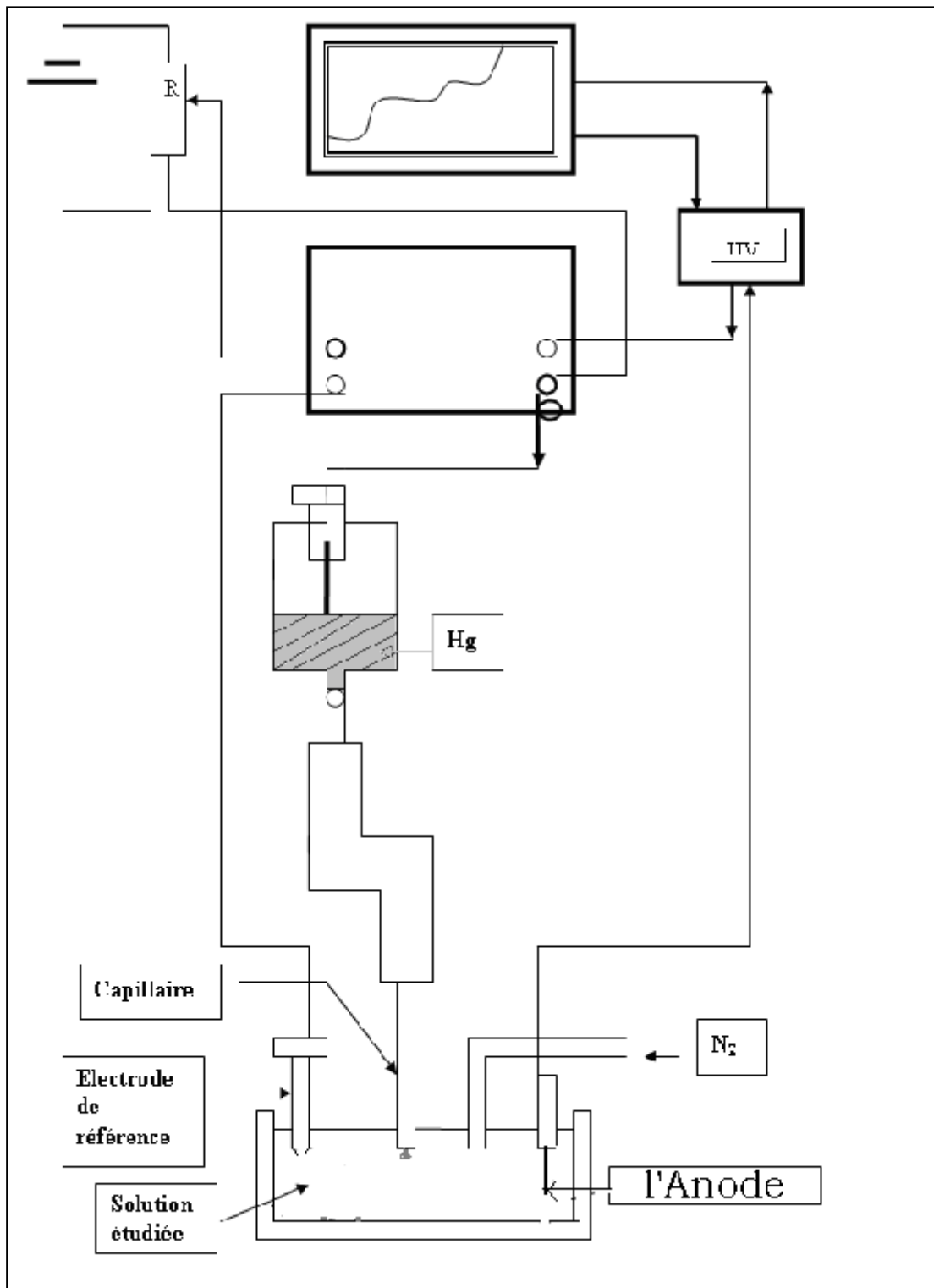


Figure 2 : schéma simplifié d'un montage de polarographie.

C-Les facteurs influençant le potentiel de demi-vague :

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 équation :

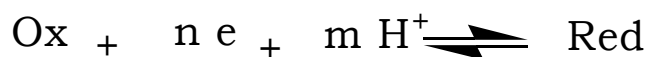
$$E_{1/2} = E^\circ - (2,3 m R T / \alpha n F) \text{ pH.}$$

m: Le nombre de protons intervenant dans la réaction.

n : Le nombre d'électrons.

α : constant d'équilibre

Pour une réaction réversible de type :

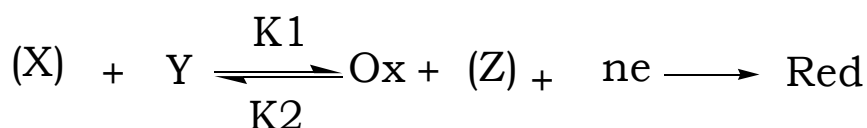


$E_{1/2}$ serait donné par : $E_{1/2} = E^\circ - (2,3m RT/nF) \text{ PH}$

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

D-la vague cinétique :

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



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 solution [2].

E - 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 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 :

$$q = n F a s$$

a, représentent le nombre de molécules adsorbées par unité de surface, est égale selon l'isotherme de Langmuir :

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

Z : Le nombre maximal de molécules adsorbées.

$|Red|^{\circ}$: La concentration en Red à la surface de l'électrode.

w : Un coefficient d'adsorption.

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

m : La masse de la goutte.

t : Le temps de la chute.

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, triton x100) 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 étudiée [3].

- *Les conditions expérimentales utilisés :*

La solution à polarographier est préparée en mélangeant volume à volume d'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.

I.1.2:- La Voltampérométrie cyclique :

La connaissance des caractéristiques fondamentales des réactions électrochimiques est obtenue, sur le plan expérimental, au moyen de la détermination des figures qui expriment la relation entre le courant et le potentiel d'électrode. Ces figures sont appelées voltampérogrammes ; leur détermination est l'objet de la voltampérométrie.

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 conserve en générale la vitesse).

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 :

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

A: est la surface de l'électrode.

V: la vitesse de balayage du potentiel.

K : est un coefficient numérique.

n : représente le nombre d'électron échangé dans la réaction d'électrode.

D : le coefficient de diffusion de l'espèce électroactif.

C : la concentration du substrat.

La technique de voltammétrie cyclique peut être utilisée à des fins analytiques ; elle possède un meilleur pouvoir de résolution que la polarographie.

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

Mais pour un système irréversible E_p est en fonction de la vitesse V [4].

$$E_p = c^{te} \pm [(0.06/\alpha n) \log V^{1/2}]$$

Pour une vitesse donnée on peut trouver des aspects différents des voltampérogrammes cycliques (fig.3).

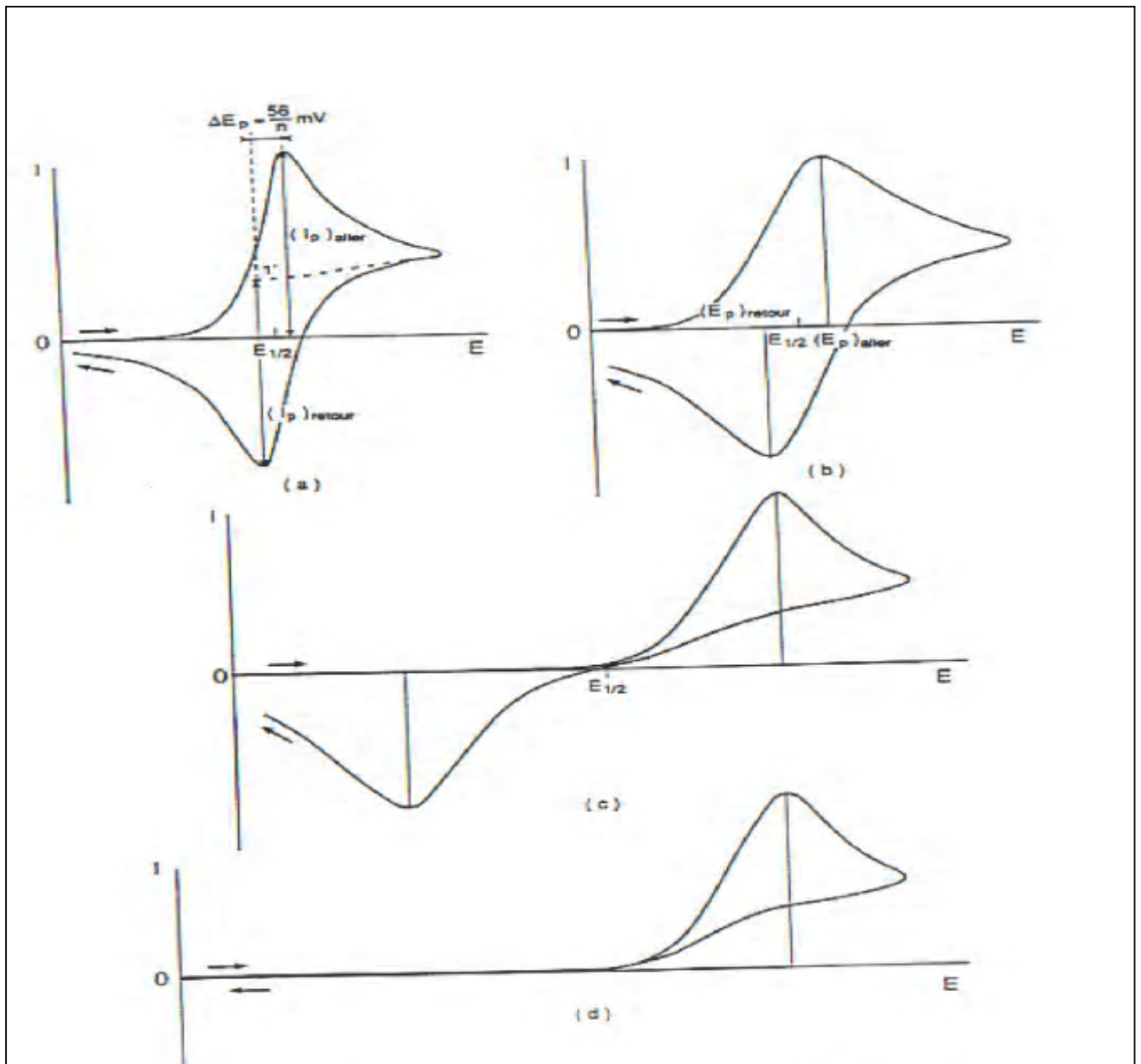


Figure 3: différents aspects des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système. "a" Cas d'un système rapide. "b" Cas d'un système quasi rapide. "c" cas d'un système très lent. "d" cas d'une réaction totalement irréversible.

I.1.3-L'électrolyse ou coulométrie :

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 du substrat, isoler puis caractériser le produit obtenu, la quantité du réactif mise en œuvre est variable (de l'ordre de grandeur du 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 de l'électricité passée :

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

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 efficace.

Les coulométries actuelles donnent la lecture directe de la quantité d'électricité consommée **[4]**.

1°/ -Le 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.4) **[6]**.

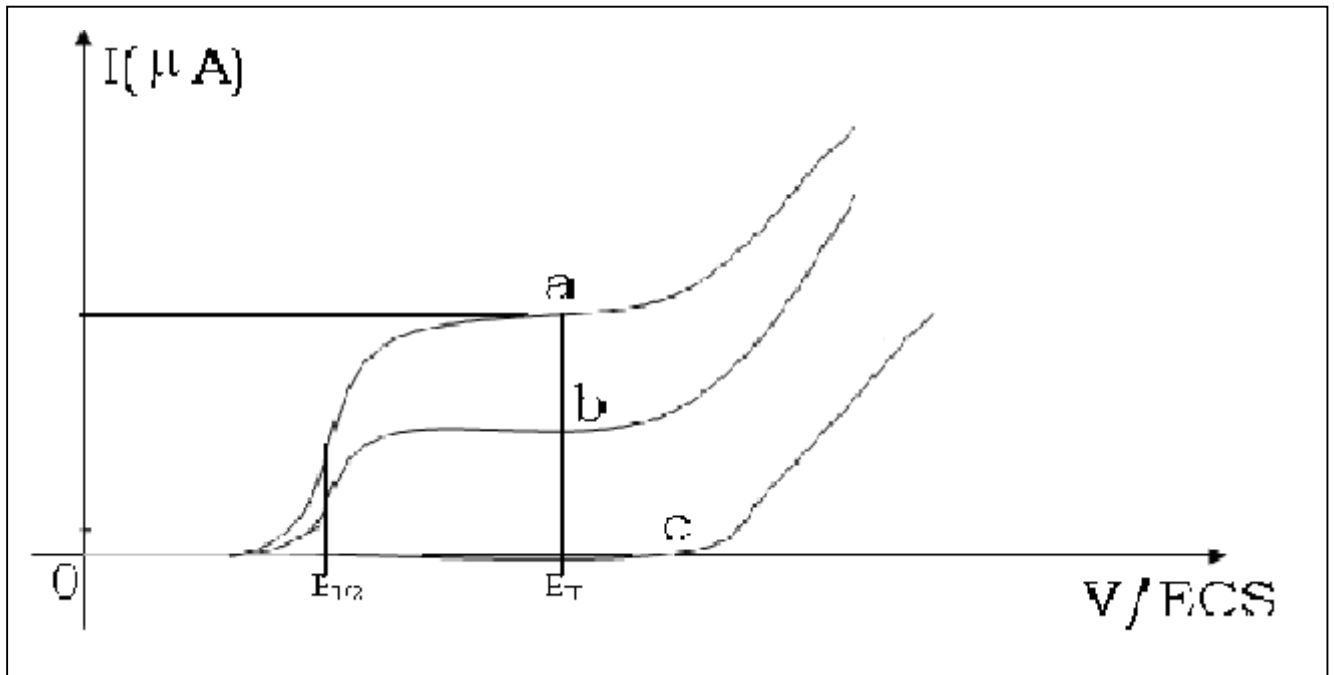


Figure 4 : le polarogramme lors de l'électrolyse. « a » début d'électrolyse, « b » pendant l'électrolyse, « c » fin d'électrolyse.

2°/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 auxiliaire).

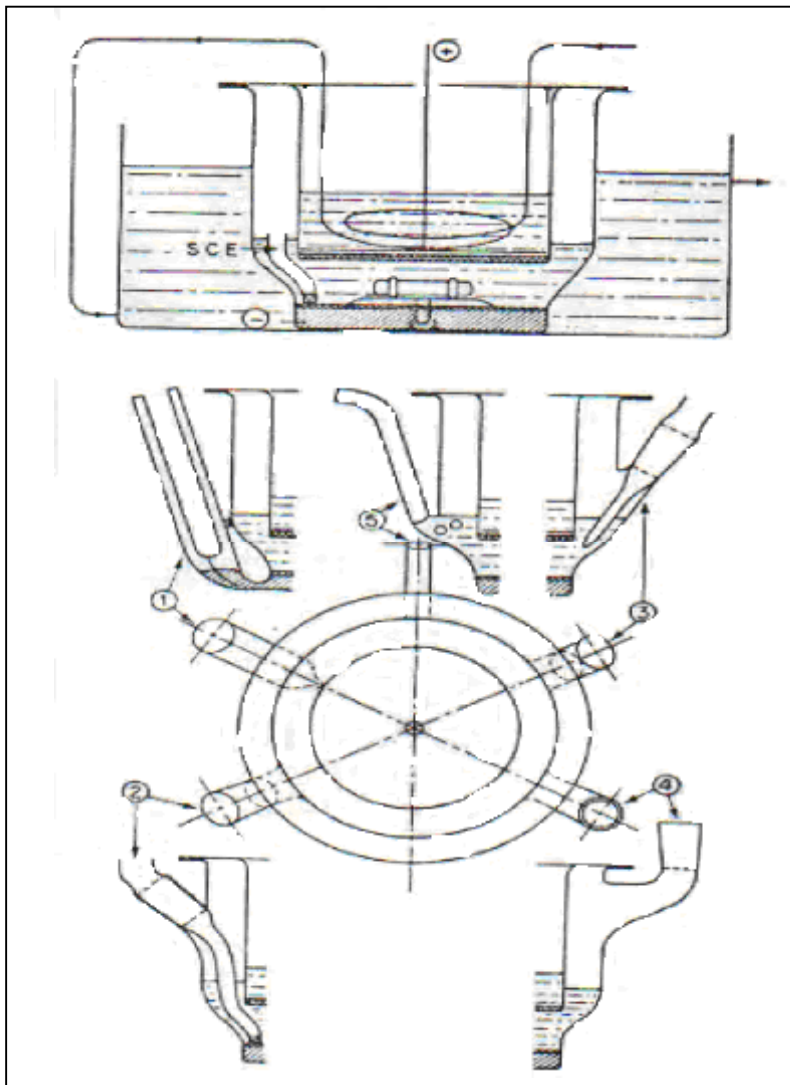
Deux impératifs supplémentaires sont essentiels à la réalisation d'une telle cellule :

1. Afin d'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 diaphragme en verre frittée 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.

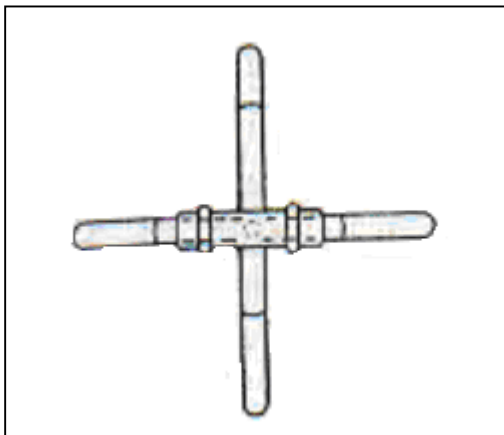
La figure suivante (5) représente les divers aspects de la cellule et la disposition des différentes tubulures :

- L'anode et la cathode sont horizontales de même diamètre ($\theta = 605\text{mm}$, $s = 33\text{cm}^2$ en générale et distante de 2.5cm environ).

- 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 140cm³.
- 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 frittée du puit anodique.
- La cathode est une nappe de mercure de 1cm d'épaisseur compte tenu de l'agitation [7].



1. contact de cathode.
2. ESC.
3. Thermomètre.
4. Gaz de désaération.



Agitateur magnétique

Figure 5 : la cellule d'électrolyse.

I.2-LES TECHNIQUES INSTRUMENTALES D'IDENTIFICATION :I.2.1-Introduction :

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

- D'une technique basée sur les mesures du point de fusion obtenus par la mesure directe sur un appareil à point de fusion électrothermique et comparer 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.

I.2.2-Ultra violet – visible :

Le spectre ultraviolet –visible donne l'absorption de la lumière UV/Vis par la molécule et conduit à une transition des électrons de l'état fondamental à un état électronique excité.

Les spectres U.V sont pris dans des solution diluées (1mg /100ml de solvant).Une partie de cette solution se transforme dans une cellule de silicone, l'autre cellule contient un solvant pur déjà préparé et chaque cellule est placée dans sa propre place dans le spectromètre.

On indiquera dans le tableau 1 quelques nombres d'onde de quelques groupements fonctionnels [8] :

Tableau 1 : valeur d'adsorption de quelques groupements fonctionnels.

fonction	Transion	λ_{\max}
Alcyne	π a π^*	170
Alcène	π a π^*	175
Alcool	n a σ^*	180
Ether	n a σ^*	180
cétone	π a π^*	180
	n a π^*	280
Aldéhyde	π a π^*	190
	n a π^*	290
Amine	n a σ^*	190
acide	n a π^*	205
ester	n a π^*	205
amide	n a π^*	210
Nitro	n a π^*	271
Azo	n a π^*	340

I.2.3-L'infra rouge :

La spectrophotométrie d'absorption IR est basée essentiellement sur l'absorption de photons peu énergétiques par les composées. Ce qui va donc entraîner des mouvements de vibration et de rotation parmi les atomes de ces substances. Le domaine spectral qui est exploitée s'étend de 600 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

La principale application de l'IR est l'analyse fonctionnelle ; c'est-à-dire, la recherche des différents groupes de fonction appartenant à la substance.

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

On présente dans le tableau 2 quelques fréquences caractéristiques des groupements organiques [9] :

Tableau 2 : quelques modes de vibration infrarouge.

Nature du groupement vibrant	Position de la bande (cm^{-1})
O-H	3590-3650
C-H	2850-3300
C-O	900-1200
C=C	1600-1680
C=O	1700-1750
-CH ₂	1300-1600
C-N	1280-1350
C=N	1690-1640
N-H	3400-3500
N=O (RNO ₂)	1350 et 1550

2.4-Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire :

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est également une technique fondée sur l'absorption du rayonnement électromagnétique par la matière, mais la transition provoquée concerne le noyau de certains atomes présents dans la molécule (¹³C, ¹H, ³¹F...) et le phénomène observé se produit dans le domaine spectrale des ondes hertziennes.

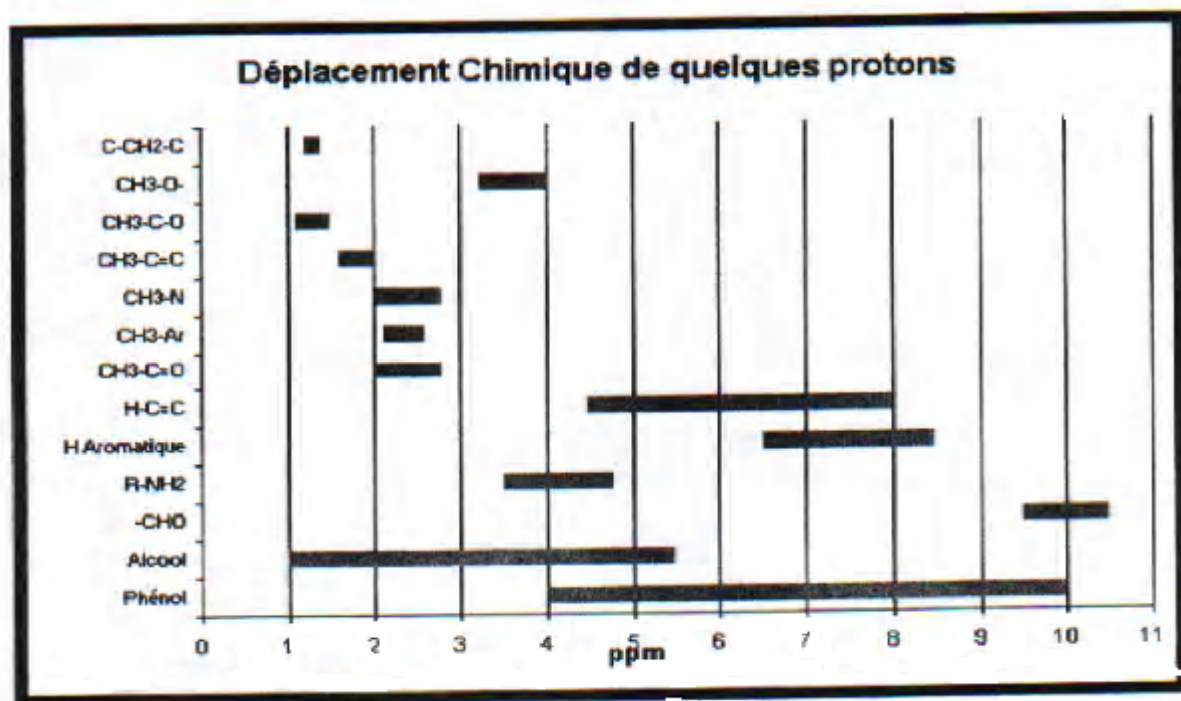
Pour obtenir un spectre de résonance nucléaire, on place un échantillon du composé à étudier dans un champ magnétique H, produit par un aimant ou un électroaimant puissant, et on le soumet simultanément à un rayonnement hertzien dont la fréquence varie dans un intervalle convenablement choisi (en fonction de la valeur du champ H). Pour un noyau déterminé présent dans la molécule, une partie de l'énergie du rayonnement est absorbée et cette absorption détectée par un dispositif approprié se traduit par un pic sur un diagramme.

Les spectres de RMN sont enregistrés sur des diagrammes dont l'abscisse correspond à la fréquence γ du rayonnement croissante de gauche à droite. Dans la pratique on mélange à l'échantillon étudié une petite quantité d'un composé de référence produisant un pic unique à une fréquence γ_0 servant d'origine pour définir la position relative des autres pics du spectre (le composé de référence habituel est TMS $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ [10]).

Nous avons utilisé un spectromètre 250 MHz haute résolution BRUCKER, les solvants sont CD_3COCD_3 et ClD_3 .

On cite quelques déplacements chimiques (en ppm) du proton et du carbone 13 de quelques groupements caractéristiques [11].

Spectre de proton :



Spectre de carbone-13:

C-C aromatique	130-150 ppm.
C-N aromatique	140-160 ppm.
C=O-N	150-180 ppm.
CH ₂ -CO	30-50 ppm.
CH ₂ -N	40-60 ppm.

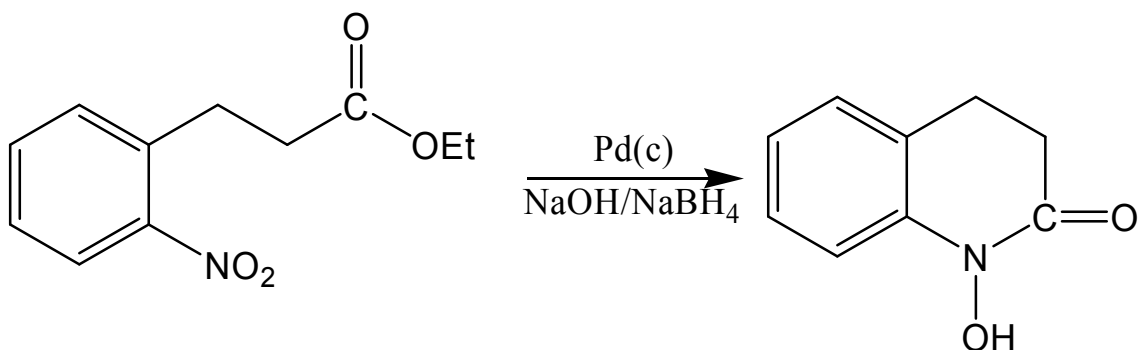
Bibliographie

1. R.POINTTEAU, J.BONASTRE, « *Eléments de polarographie* », MASSON et Cie, Paris, 7, **(1970)**.
2. E.LAVIRON, *Bull. Soc. Chim.*, 2325 **(1961)**.
3. R.POINTTEAU, J.BONASTRE, « *Eléments de polarographie* », MASSON et Cie, Paris, 110, **(1970)**.
4. B.TREMILLON. « *Electrochimie Analytique et Réaction en Solution* », Tome 2, MASSON, Paris Milan Barcelone, 130 **(1993)**.
5. D.PELTIER, C.MOINET, *Bull.Soc.Chim.Fr*, 2657 **(1968)**.
6. H.LUND, « *Organique Electrochemistry* », édité par M.M.MARCEL DEKKER, New York, 3^{ème} édition, 162 **(1963)**.
7. C.MOINET, D.PELTIER, *Bull.Soc.Chim.Fr*, 690 **(1969)**.
8. R.M. SILVERSTEIN, F.X. WEBSTER, S.B.MARRILL, « *Spectrometric Identification of Organic Compounds* », 6th edition, JWILLY et Sons Inc. Paris, 305 **(1996)**.
9. R.M. SILVERSTEIN, F.X. WEBSTER, S.B.MARRILL « *Spectrometric Identification of Organic Compounds* », 6th edition, JWILLY et Sons Inc. Paris, 124 **(1996)**.
10. D.CANET, « *RMN. Concepts et Méthodes* » Inter. Editions, Paris, 86 **(1991)**.
11. J.K.M.SANDERS, B.K.HUNTER “*Modern NRM Spectroscopy*”, oxford University Press, 80 **(1997)**.

CHAPITRE III

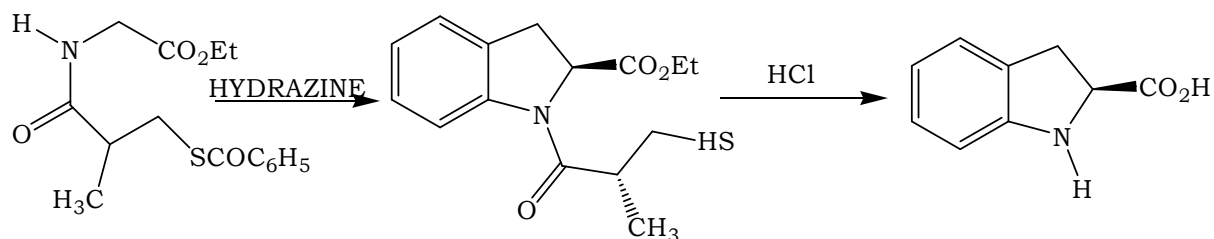
SYNTHESE ORGANIQUE DES

COMPOSES OBTENUS

III- SYNTHÈSE ORGANIQUE DES COMPOSES OBTENUS :III.1-Synthèse du 1.2.3.4-tetrahydro-1-hydroxy-2-oxoquinoléine :

Une solution de 3-(o-nitrophényl) propionate d'éthyle (0,1 moles) dans le dioxane est ajoutée pendant 5 min à une suspension de palladium sur charbon dans 20ml 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 plates incolores dans l'éthanol. F=117-118°C. Les propriétés spectroscopiques données par la littérature sont : $\nu_{\max} = 2700-3200\text{cm}^{-1}(\text{OH})$, 1690cm^{-1} pour la fonction C=O [1].

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

Le traitement du 2-(3-(benzoylthio)-2-methyl propanamide) acétate d'éthyle par l'hydrazine, donne 1((R) du propanoyl de -3- mercapto-2-methyl) indoline-2-carboxylate d'éthyle (S) (produit **1**).

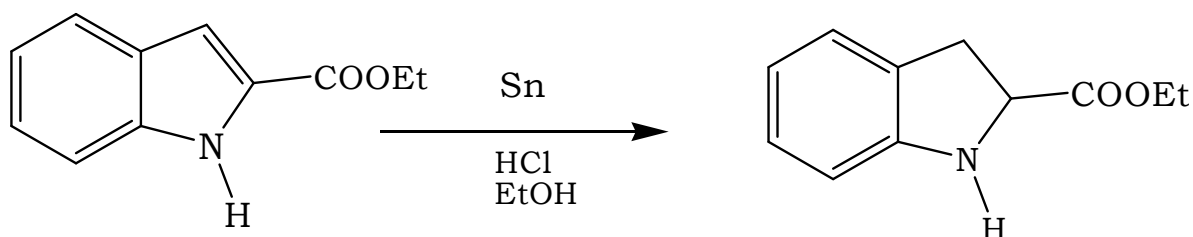
1,5g (0,005 mole) du produit **1** est dissout dans 30ml de MeOH. 5,5 ml de KOH (2N) préalablement désoxygénée par N₂ pendant 5 minutes, sont ajoutés à la solution. Le mélange est abandonné à température ambiante pendant 2h sous courant N₂. La solution est diluée avec 70 ml de H₂O, extraite par 2 fois 50 ml d'éther.

La phase aqueuse est acidifiée avec l'acide chlorhydrique concentré, est ré extraite par 3 fois 40 ml de CH₂Cl₂. Les phases organiques sont réunies,

séchées sur Na_2SO_4 , le solvant est éliminé sous vide, le produit obtenu est le carboxylate d'éthyl de l'indoline de propionyl 1-(3-mercapto-2(s)-methyl -) -2(s).

Ce produit a été hydrolysé dans l'acide HCl 1N; il donne l'acide (s)-indoline -2-carboxylique. $F=120-130^\circ \text{C}$ [3].

III.3- Synthèse de l'indoline Carboxylate d'éthyle :

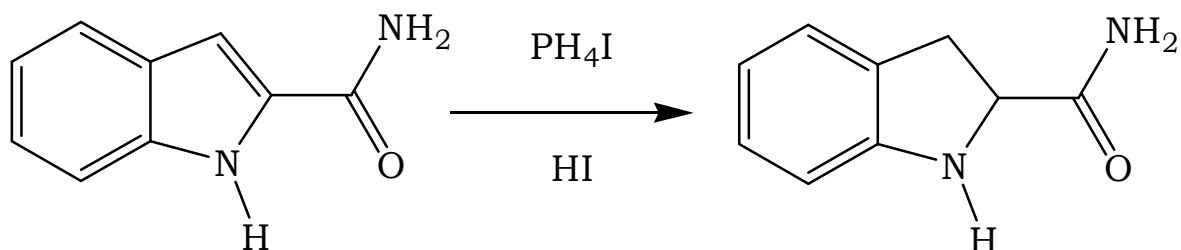


Dans un récipient (1l) de polyéthylène contenant 450 ml d'éthanol absolu, On dissout 45.2 g (0.238 mole) de l'indole-2-Carboxylate d'éthyle. La solution est refroidie dans un bain (éthanol + glace).

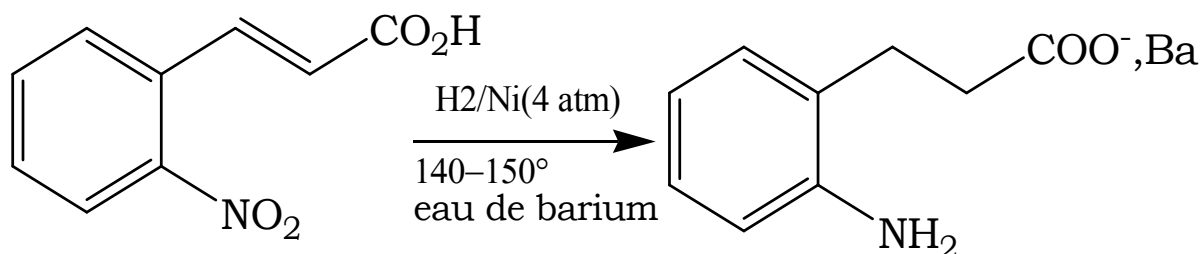
La solution est saturée avec du chlorure d'hydrogène sec jusqu'à ce que un volume de 875 ml. Le métal granulaire de Sn (84.2 g. 0.710 mole) est ajouté. Le récipient est scellé dans un autoclave de capacité 1.4 l, refroidi à l'avance, qui possède toutes ces surface enduites de l'huile de silicone. Le mélange est agité à la température ambiante pendant 36 heures, le contenu est filtré, Abandonnée à une température de -15°C pendant une nuit.

Le complexe cristallin jaune de Sn , (73.6 g) $F = 108-117^\circ\text{C}$, dissout en 750 ml d'éthanol absolu, et traité avec un courant d'ammoniaque anhydre jusqu'au $\text{PH}=8$. Le résidu cristallin, obtenu par l'évaporation de l'éthanol, était trituré dans 700ml d'éther, filtré et lavé avec l'éther. Le filtra étheré est extraite par 300 ml d'un mélange 1 :1 d'eau, solution saturée de sel.

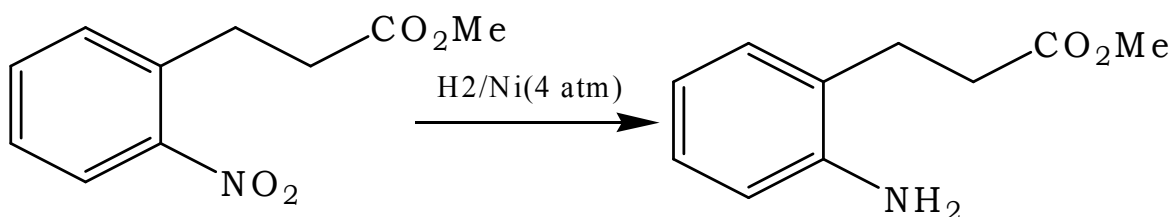
Les sels basiques de Sn sont éliminés dans l'eau. La phase étherée est séchée sur sulfate de magnésium, puis évaporé. 33.82 g d'huile est obtenu qui est cristallisé spontanément. Le 2-ethylindolinecarboxylate obtenu est recristallisé dans 15 ml d'hexane, $m=28.5 \text{ g}$ (62.5%), $F=54.1-56.9^\circ$.

III.4- Synthèse de l'indoline carboxamide-2 et l'acide indoline carboxylique :

L'Indole -2-carboxamide est réduit en présence de PH_4I et l'acide HI concentré en DL- indoline-2-carboxamide, l'hydrolyse de ce dernier donne aisément l'acide-2-indole carboxylique. [5].

III.5- Synthèse d'o-amino hydrocinnamique :

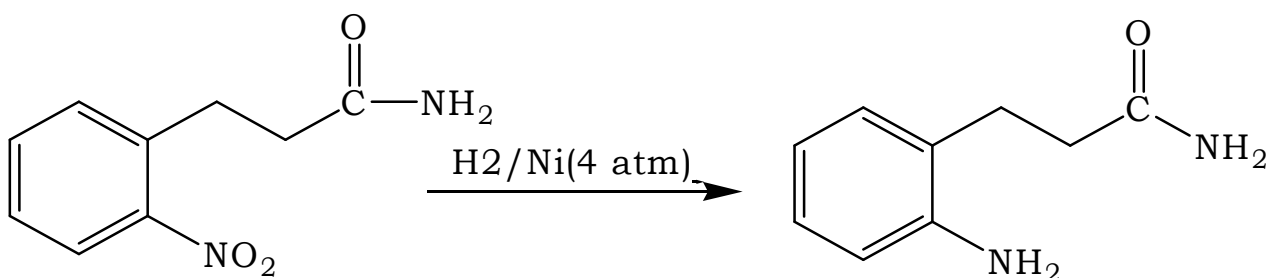
L'hydrogénation de l'acide o-nitrocinnamique dans l'éthanol en présence du Nickel de Raney et sous une pression de 4 atm. La 1, 2, 3,4-tetrahydro -2-quinolone est obtenu avec un rendement de 95%, $F=167^\circ\text{C}$, le chauffage de ce composé dans l'eau de baryte sous pression à $140-150^\circ\text{C}$ donne le sel de baryum de l'acide o-aminohydrocinnamique qui est transformée ultérieurement en sel de sodium suivent le procédé de Mayer.

III.6-Synthèse du o-amino hydrocinnamate de méthyle :

Par hydrogénation catalytique d'o-nitro hydrocinnamate de méthyle ; dans l'éthanol et en présence de Nickel de Raney et sous pression de 4 atm.

En dehors de l'ester, le produit de cyclisation (1, 2, 3,4-tetrahydro quinolin-2-one) est obtenu. On sépare les deux produits comme suit : après avoir filtré le catalyseur on concentre la solution alcoolique sous vide.

Le produit de cyclisation cristallise F=163°C. Le filtrat, après addition de l'eau, laisse déposer ces cristaux de l'o-aminohydrocinnamate de méthyle F=56-57°C (25% de rendement) après recristallisation dans l'éther de pétrole.

III.7-Synthèse d'o-amino hydrocinnamide :

Il est obtenu par l'hydrogénation en présence de Nickel de Raney dans l'éthanol et sous pression de 4 atm. Après l'élimination du catalyseur et la concentration du filtrat, l'amide précipite par l'addition d'eau F=53°C [2].

Bibliographie

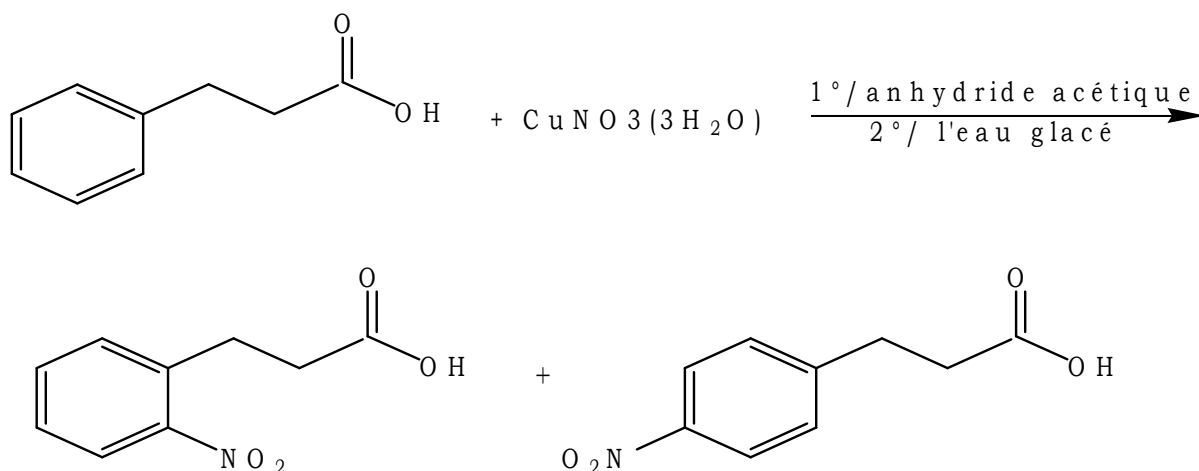
1. R.T.COUTTS, D.NOBLE et D.G.WIBBERLEY, *J. Pharm. Pharmacol.*, 16, p. 773 **(1964)**.
2. G.TSATSAS, N.VASSILIADOU et N.CHOULIS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10, p. 2617 **(1964)**.
3. J.L.STATON, et al. *J. Med. Chem.*, 26, p. 1267 **(1983)**.
4. E.J.COREY. RONALD, J. Mc. CANELLY, S. Sachdev, *J.A.C.S.*, 22, p.2480 **(1970)**.
5. C.B.HUDSON, et al. *Aust. J. Chem.* 20, p.1935 **(1967)**.

CHAPITRE IV

SYNTHESE ORGANIQUE

DES

PRODUITS DE DEPART

CHAPITRE IV : PREPARATION DES PRODUITS DE DEPART**IV.1- PREPARATION DE L'ACIDE NITRO HYDROCINNAMIQUE (ORTHO ET PARA):**

Selon la littérature [1] ; 6.17g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,025 mole) sont ajoutées par petites quantités pendant une heure à un mélange de 3g d'acide hydrocinnamique et 50ml d'anhydride acétique à 0°C . Après une heure d'agitation on lave avec 150ml d'eau glacée et on laisse reposer le mélange pendant quelques heures. On récupère un précipité jaune qui est recristallisé dans l'alcool éthylique. Le produit obtenu est sous forme d'aiguilles blanches $F=162^\circ\text{C}$ (isomère *para*) conforme à la littérature [2] (Fig. 1 annexe).

Le filtrat est extraite avec l'éther éthylique, la phase étheré est séché sur MgSO_4 , on obtient une poudre jaune $F=110^\circ\text{C}$ (brute) qui est recristallisé dans l'eau. $F=112-113^\circ\text{C}$ (isomère *ortho*) conforme a la littérature [3] (Fig. 2,3 annexe).

- *caractéristiques des produits obtenus :*
L'acide *p*-(nitro phényl) propanoïque :

Cristaux blancs.

$F=162^\circ\text{C}$ (EtOH 95%).

Spectre RMN ^1H CD_3COCD_3 [4,5] :

δ 8,19 ppm (2Ha ; dd ; $J=8,85, 2,03$).

δ 7,6 ppm (2Hb ; dd ; $J=8,85, 2,03$).

δ 3,06 ppm (CH_2 ; t ; $J=7,441$).

δ 2,73 ppm (CH₂ ; t ; J=7,499).

L'acide *o*-(nitro phényle) propanoïque :

Poudre jaune.

F=110°C (H₂O).

Spectre RMN H¹ CDCl₃:

δ 8,2 ppm (Ha ; dd ; J=8,30,1,30).

δ 7,6 ppm (Hd ; dd ; J=8,30,1,31).

δ 7,8, 7.48 ppm (Hb, Hc ; m).

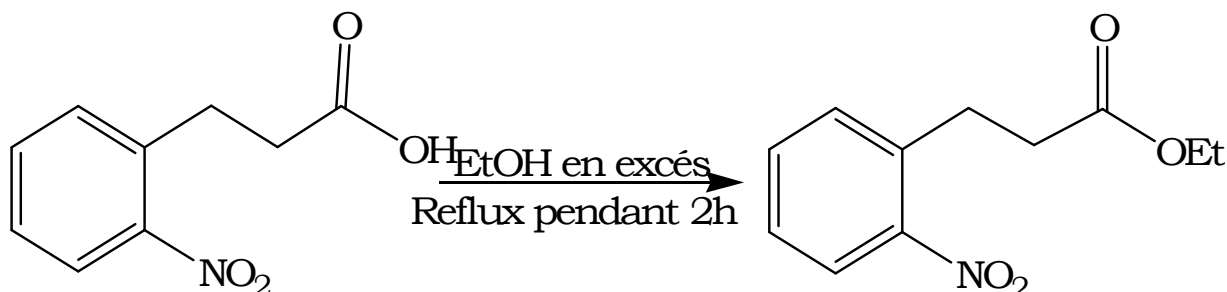
δ 3,09 ppm (2H ; t ; J=7,402).

δ 2,75 ppm (2H ; t ; J=7,441).

Spectre IR (KBr) [6]: $\nu_{\text{O-H}}=3419,6 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=O}}=1701,1 \text{ cm}^{-1}$;

$\nu_{\text{N-O}}=1521,7 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-O}}=1344,3 \text{ cm}^{-1}$; ν système aromatique ortho substitué=729,0 cm^{-1} .

IV.2- PREPARATION DE L'ESTER NITRO-HYDROCINNAMATE D'ETHYLE:



Selon la méthode décrite dans la littérature [7]. À 2g d'acide *o*-nitro hydrocinnamique, 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 (isomère ortho) [2] (fig.4).

On traite de la même façon l'isomère *para* ; le produit obtenu après extraction est sous forme de cristaux blancs F=31°C (eau), (litt. F=32°C [3]) (fig.5).

- *Caractéristiques des produits obtenus :*

L'ester p-(nitro phényl) propanoate d'éthyle :

Cristaux jaunes

F=32°C (H₂O).

Spectre RMN ¹H CDCl₃ [4,5]:

δ 8,16 ppm (2Ha ; dd ; J=6,77, 2,39).

δ 7,4 ppm (2Hb ; dd ; J= 6,79, 2,02).

δ 4,25 ppm (2H ; q ; J=7,14).

δ 3,10 ppm (2H ; t ; J=7,51).

δ 2,69 ppm (2H ; t ; J=7,50).

δ 1,25 ppm (3H ; t ; J=7,51).

L'ester o-(nitro phényle) propanoate d'éthyle :

Huile jaune.

Spectre RMN ¹H CDCl₃ [4,5]:

δ 8,15 ppm (Ha ; dd ; J=6,79, 2,39).

δ 7,95 ppm (Hb ; dd ; J=7,93,1,39).

δ 7,6-7.32 ppm (Ha-Hb ; m).

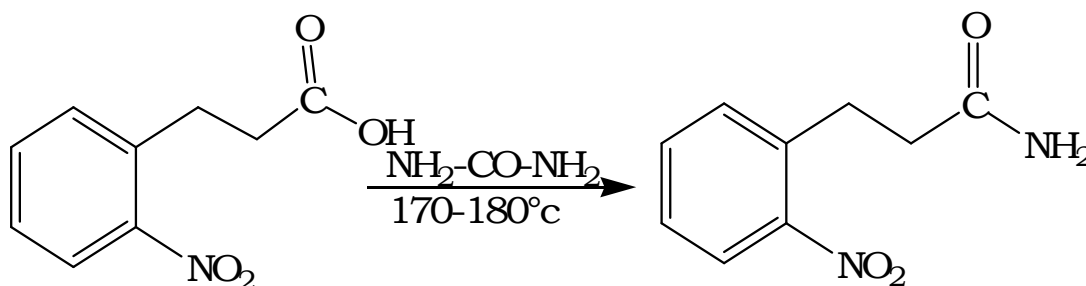
δ 4,30 ppm (2H ; q; J=7,14).

δ 3,45ppm (2H ; t ; J=7,48).

δ 2,89 ppm (2H ; t ; J=7,53).

δ 1,01ppm (3H ; t ; J=7,15).

IV.3- LA SYNTHÈSE DU NITRO HYDROCINNAMIDE:



Le produit a été synthétisé selon la littérature [8]: On prend 2g d'acide o-nitrohydrocinnamique avec 1,23g d'urée dans ballon. Le mélange chauffé dans un bain de huile entre 170-180°C pendant 4 heures .puis on ajoute 50

ml du carbonate de sodium NaCO_3 (5%) ; on obtient un précipité sous forme d'un solide de couleur crème . On filtre le produit obtenu et on le recristallise dans l'eau $F=173^\circ\text{C}$ (litt. $F=175^\circ\text{C}$ **[2]**) (fig.7).

Même mode opératoire que précédemment est utilisé avec l'acide *p*-nitrohydrocinnamique ; le produit obtenu est recristallisé dans l'eau, $F=122^\circ\text{C}$ (124°C) dans la littérature **[3]** (fig.8).

- *Caractéristiques des produits obtenus :*

p-(nitro phényle) propanamide:

Aiguilles crèmes.

Spectre RMN ^1H CD_3COCD_3 **[4,5]**:

δ 8,17 ppm (2Ha ; dd ; $J=8,83, 2,39$).

δ 7,15 ppm (2Hb ; d-d ; $J=8,88, 2,02$).

δ 6,50 ppm (2H, NH_2).

δ 3,15-2,69 ppm (2H ; t ; $J=7,51$).

δ 2,89 ppm (2H ; t ; $J=7,50$).

Spectre IR (KBr) **[6]** : $\nu_{\text{N-H}}=3309,6 \text{ cm}^{-1}$ et $1604,7 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=O}}=1666,4 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-N}}=1109,9 \text{ cm}^{-1}$; ν système aromatique para substitué = $860,2 \text{ cm}^{-1}$.

o-(nitro phényle) propanamide :

Poudre jaune.

$F=120^\circ\text{C}$ (H_2O).

Spectre RMN ^1H CD_3COCD_3 **[4, 5]**:

δ 8,17 ppm (Ha ; dd ; $J=6,79, 2,39$).

δ 7,93 ppm (Hb ; d-d ; $J=7,93, 1,39$).

δ 7,77-7.45 ppm (Ha-Hb ; m).

δ 6,15 ppm (2H, NH_2).

δ 3,15 ppm (2H ; t ; $J=7,14$).

δ 2,80 ppm (2H ; t ; $J=7,48$).

Bibliographie

1. D.HURD, W.JENKINS, *J. Org. Chem.* 22, 1421 (1957).
2. F.BEILESTEIN, *Annalen*, 163, 132 (1872).
3. A. JAENICH, *Ber.* 56, 2448 (1923).
4. D.CANET, « *RMN. Concepts et Méthodes* » Inter. Editions, Paris, 86 (1991).
5. J.K.M.SANDERS B.K.HUNTER « *Modern NRM Spectroscopy* », oxford University Press, 80 (1997).
6. R.M. SILVERSTEIN, F.X. WEBSTER, S.B.MARRILL « *Spectrometric Identification of Organic Compounds* », 6th edition, JWILLY and Sons Inc., 124 (1996).
7. C.A. GROBET, O.WEISSBHCH, *Heltivica, Chemica. Acta.* 44, 1748(1967).
8. J.L.GUTHRIE, N.ROBFOHM, *Org. Synth. Coll.* 4, 513 (1963).

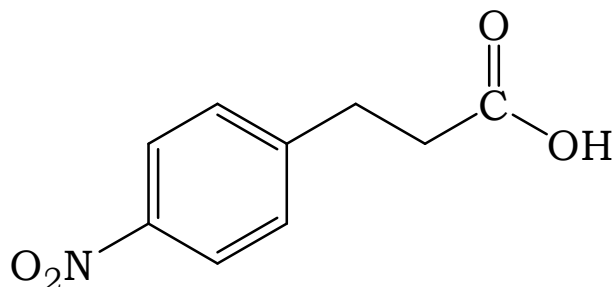
CHAPITRE V

REDUCTION DES DERIVES

P-NITRO HYDROCINNAMIQUE

**V- LA REDUCTION DES DERIVES P-NITRO
HYDROCINAMIQUES :**

V.1-REDUCTION DE L'ACIDE P-NITROHYDROCINNAMIQUE I:



V.1.1- Etude polarographique:

a)-Dans l'éthanol :

En milieu acide sulfurique ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH}=0$), le polarogramme du composé **I** présente deux vagues successives (fig.1) ; la première est à 4 électrons. La seconde est à 2 électrons.

En milieu tampon acétique ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH}=4,75$) on observe deux vagues correspond à une réduction à 4 électrons et à 2 électrons (fig.2).

En milieu ammoniacal ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH}=9,25$) on observe une vague à 4 électrons, suivie d'une vague cinétique et une autre vague correspond approximativement à 1 électron, elle peut être une vague cinétique (fig.3).

Les potentiels de demi-vague sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1: potentiels de demi-vague ($E^{1/2}V/ECS$) du composé I dans l'éthanol (1/1).

ELECTROLYTE + L'ETHANOL (1/1)	1 ^{ère} VAGUE (4e) (V/ECS)	2 ^{ème} VAGUE (2e) (V/ECS)
H_2SO_4 $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{pH}=0$	-0,19	-0,80
Tampon acétique $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{pH}=4,75$	-0,59	-1,47
Tampon ammoniacal $0,5\text{mol.L}^{-1}$ $\text{pH}=9,25$	-0,81	-1,17

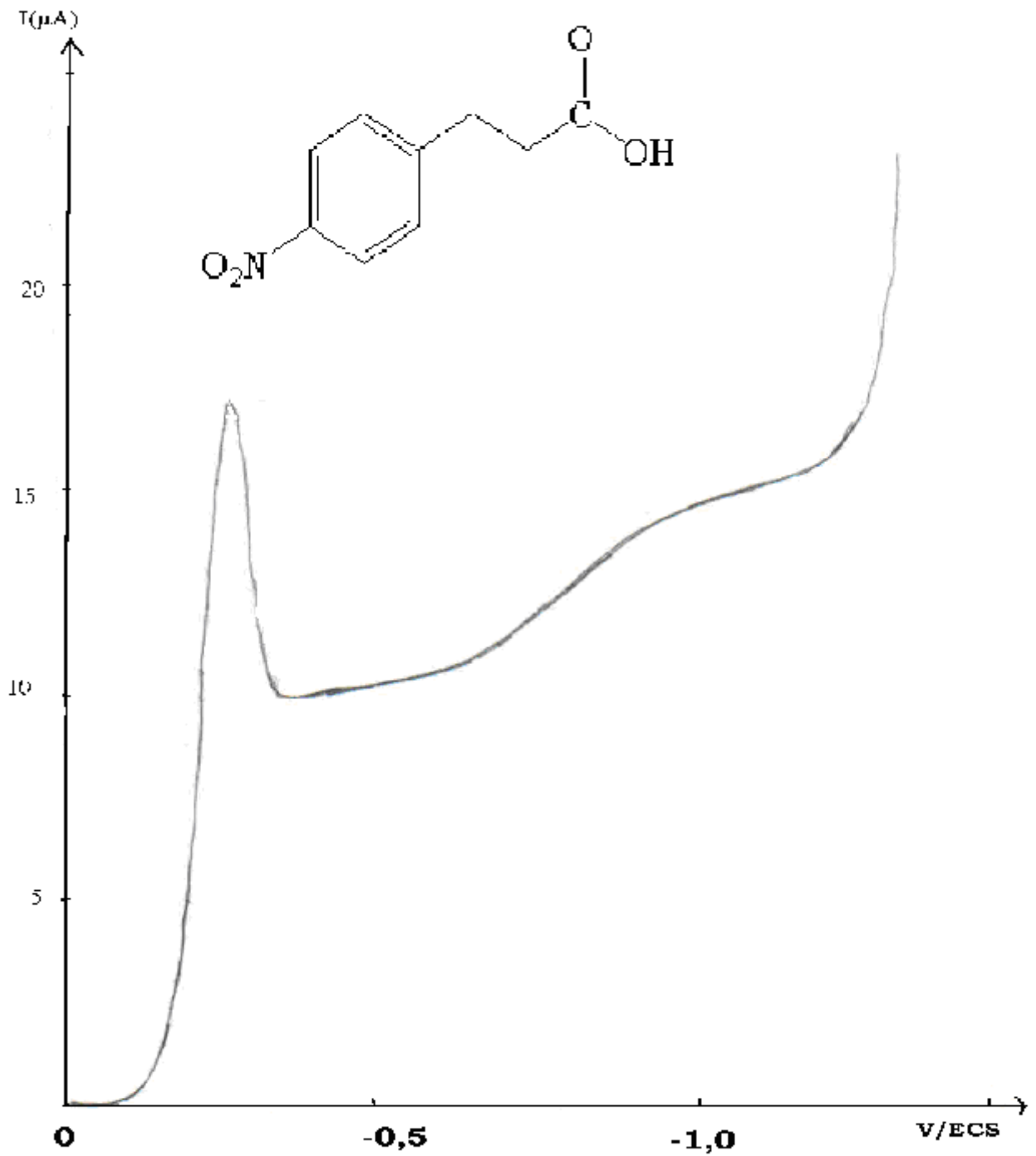


Figure 1 : polarogramme de l'acide *p*- nitrohydrocinnamique I ($2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) dans H_2SO_4 (0,5 mol.L⁻¹) + éthanol (1/1).

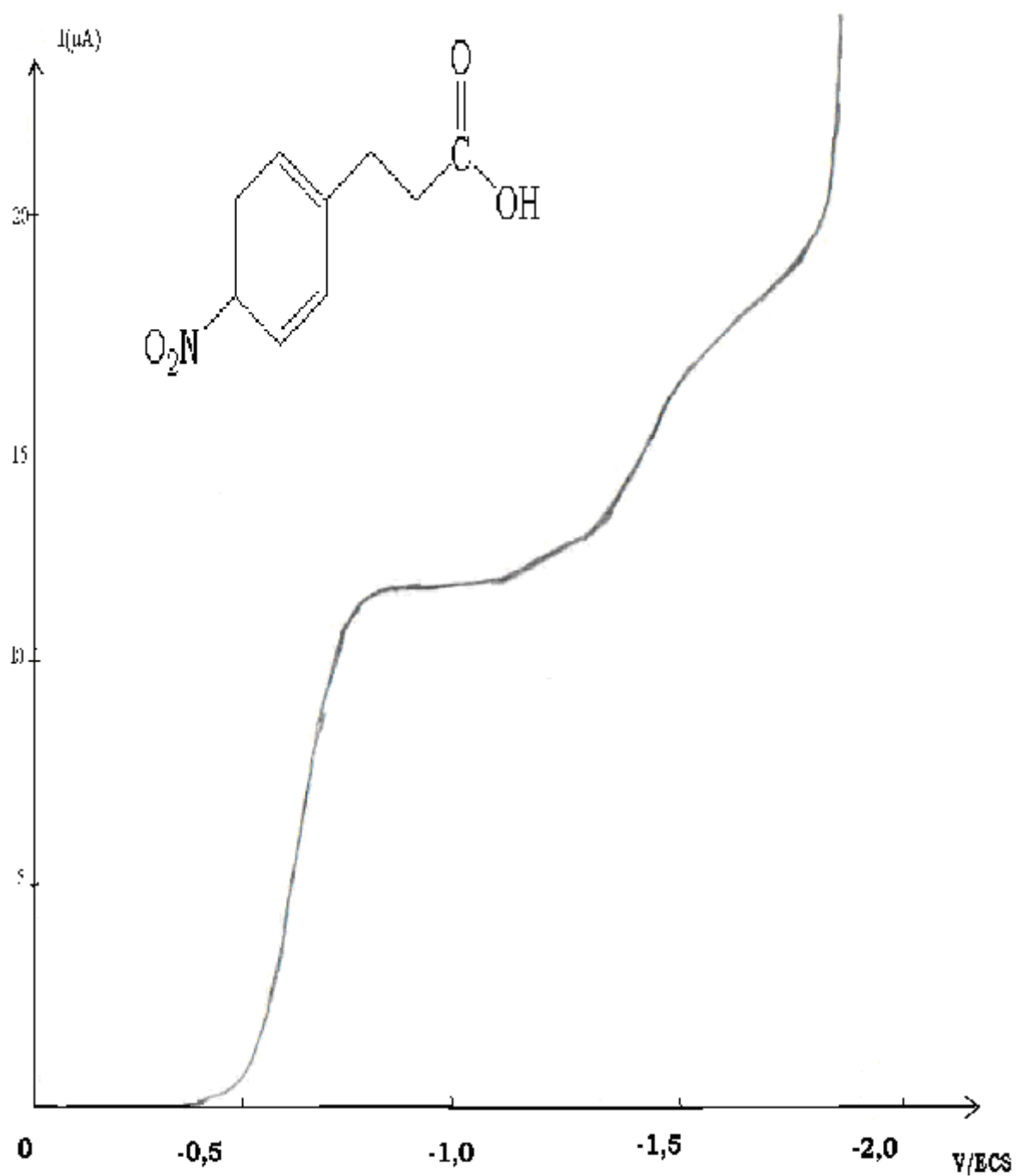


Figure 2 : polarogramme de l'acide *p*-nitrohydrocinnamique I ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans TAC ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) + éthanol.

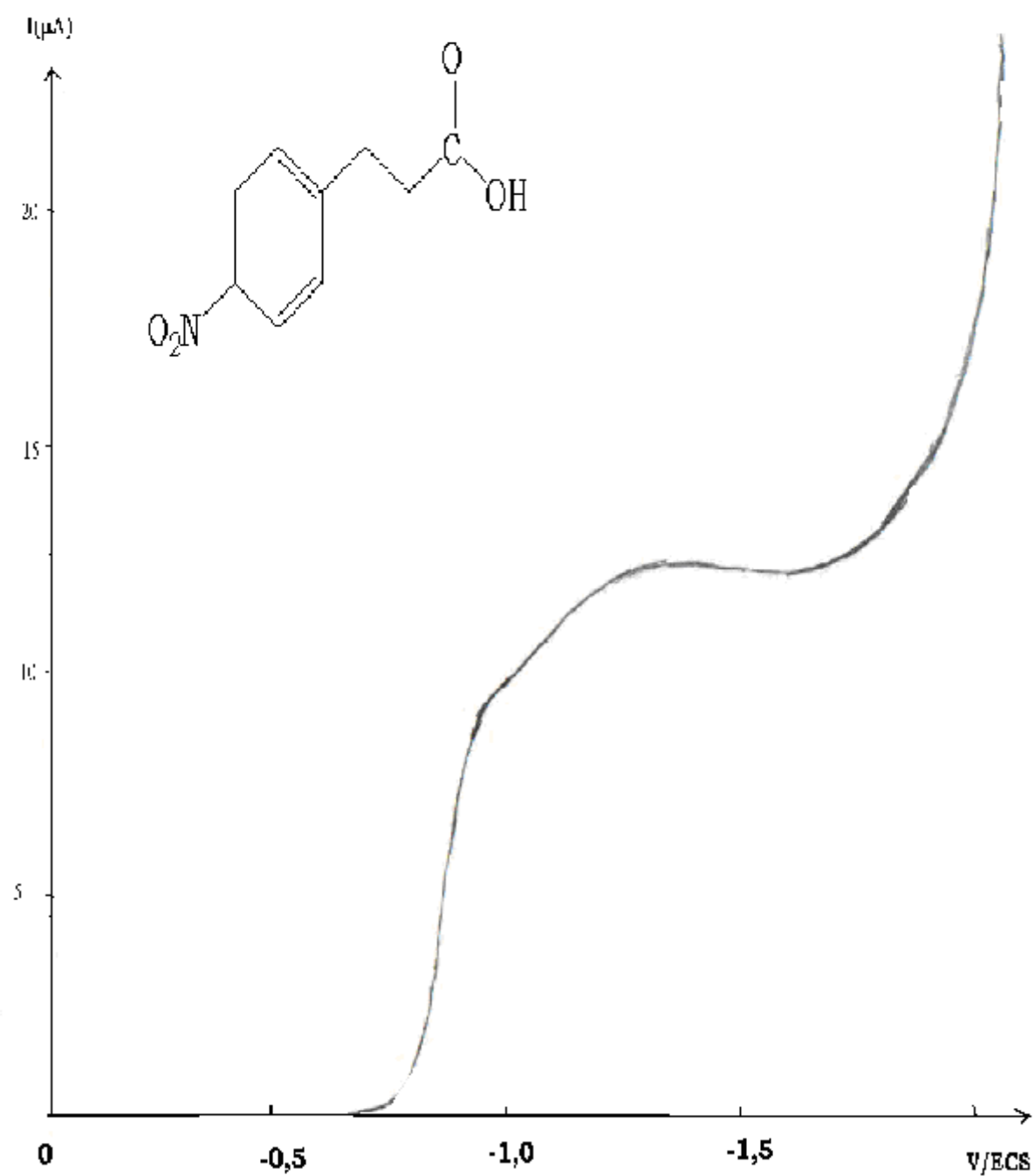


Figure 3 : polarogramme de l'acide *p*-nitrohydrocinnamique ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans TAM ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) + éthanol.

b)-l'effet du solvant :

Comme dans l'éthanol, 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.

On constate que l'éthanol est le meilleur solvant. Cependant, on a remarqué la présence de deux vagues de même hauteur dans le milieu basique (TAm. $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), avec l'acetonitrile (fig.4).

Tableau 2 : Différents potentiels de demi-vague du composé I dans les trois solvant.

L'acide p-nitro hydro cinnamique	l'éthanol		méthanol		acetonitrile	
	V.1	V.2	V.1	V.2	V.1	V.2
H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pH=0	-0,19	-0,8	-0,1	-0,4	-0,16	-0,54
Tampon acétique $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pH=4,75	-0,59	-1,47	-0,3	-0,9	-0,51	-1,04
Tampon ammoniacal $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pH=9,25	-0,80	-1,17	-0,5	-0,8	-0,5	-0,73

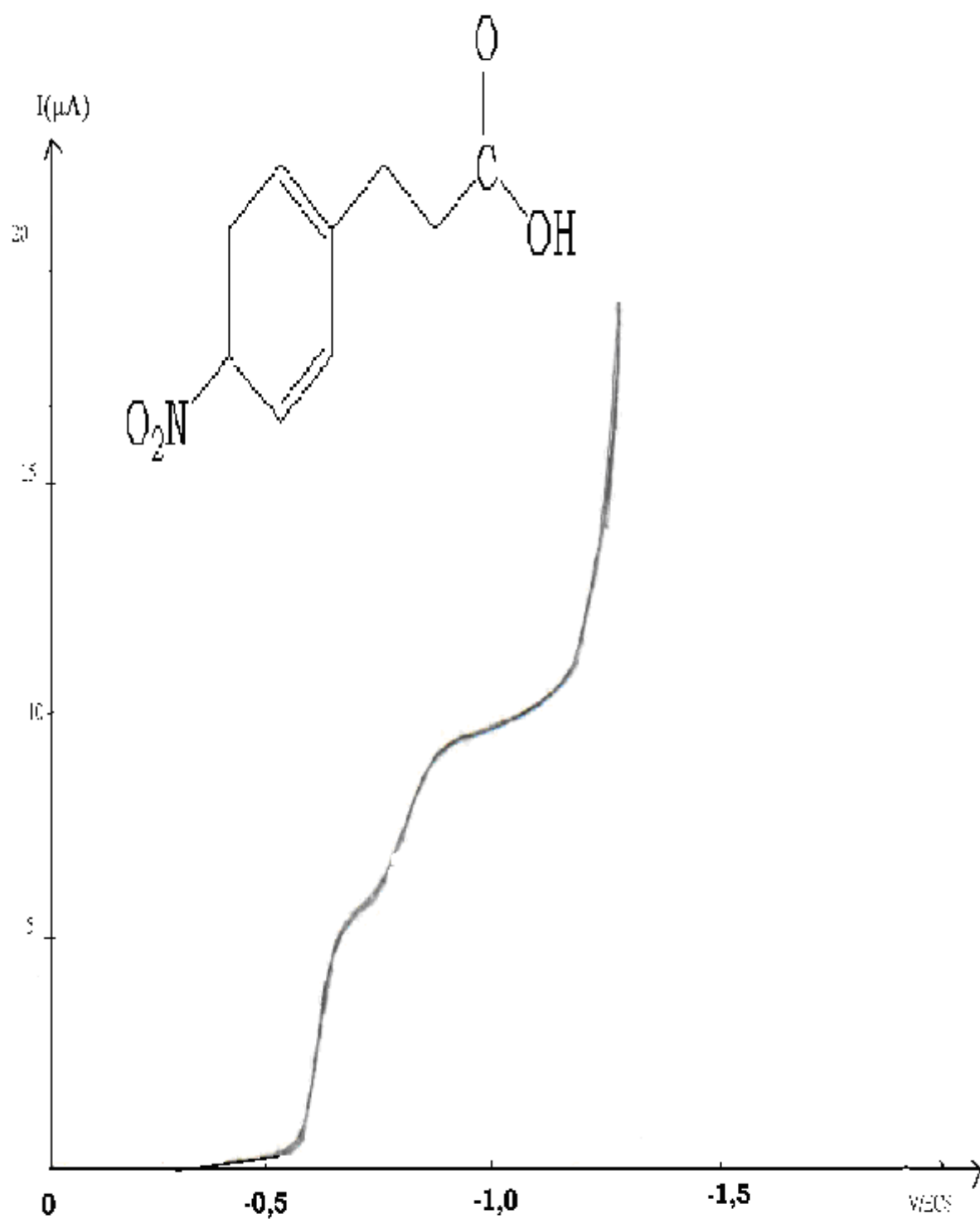
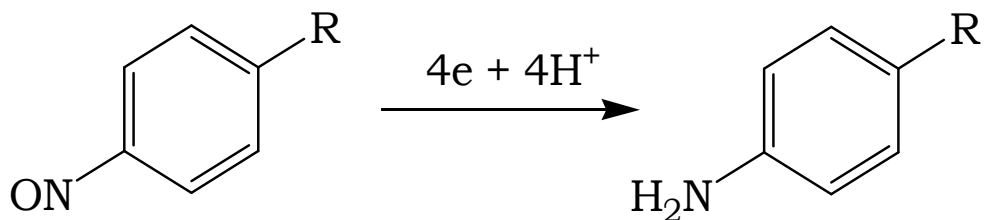
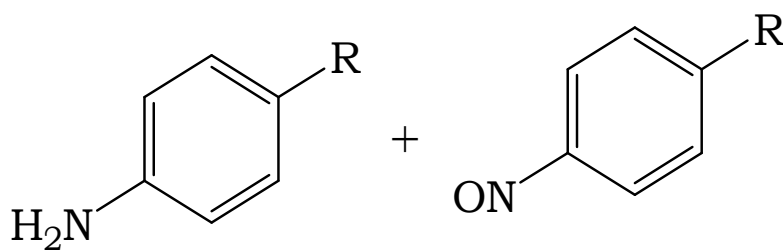
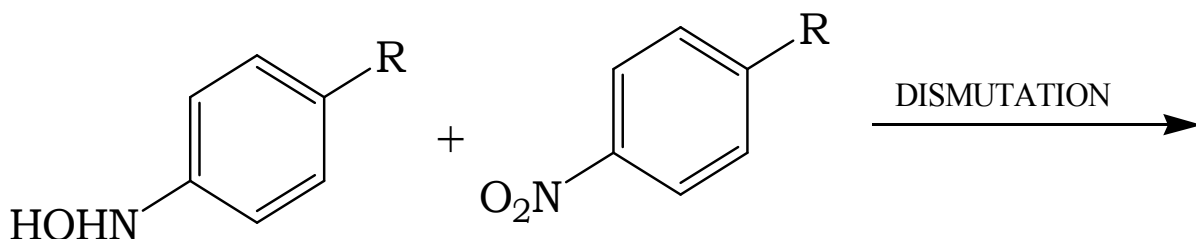
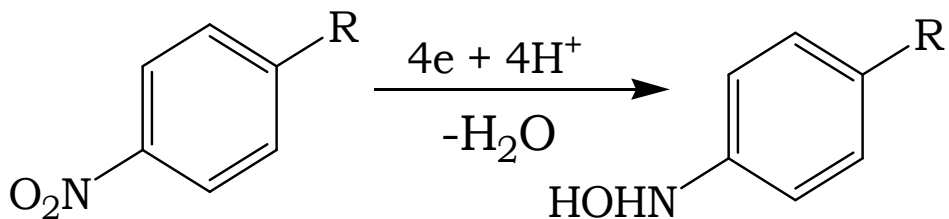


Figure 4 : polarogramme de l'acide *p*-nitrohydrocinnamique I ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans le milieu TAM ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) + acetonitrile.

On peut constaté que l'hydroxylamine formé par la réduction directe du dérivé nitro en milieu basique est subi à une dismutation, et donné les dérivés amine et nitroso, se dernier est réductible en amine (sa réduction nécessite (4é) selon le mécanisme suivant **[1,2]**:



BILAN TOTALE= 4,4

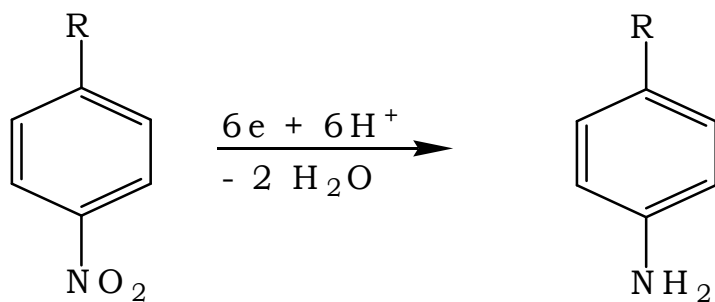
V.1.2- Réduction préparative (dans H_2SO_4 0,5 M + éthanol (1/1)) :

L'électrolyse effectuée à $E_T = -0,23$ V/ECS correspond au palier de la première vague polarographique, consomme 4 moles d'électron par mole de substrat (fig.5).

La solution obtenue ne contient plus de produit réductible, même à potentiel plus négatif, dans les conditions utilisées.

Après l'évaporation de l'éthanol, une extraction à l'éther permet d'isoler un produit non réductible pour des potentiels très négatifs ce produit fond à $135^\circ C$; cette valeur correspond au point de fusion du composé para aminohydrocinnamique **I₁[3]**.

La réduction est totale. Selon *A.DARCHEN* ; les phénylhydroxylamines en solution sont déstabilisées par l'effet donneur d'un substituant, surtout en milieu acide, la réduction de leurs dérivés nitro s'effectue directement à 6 électrons **[4]**.



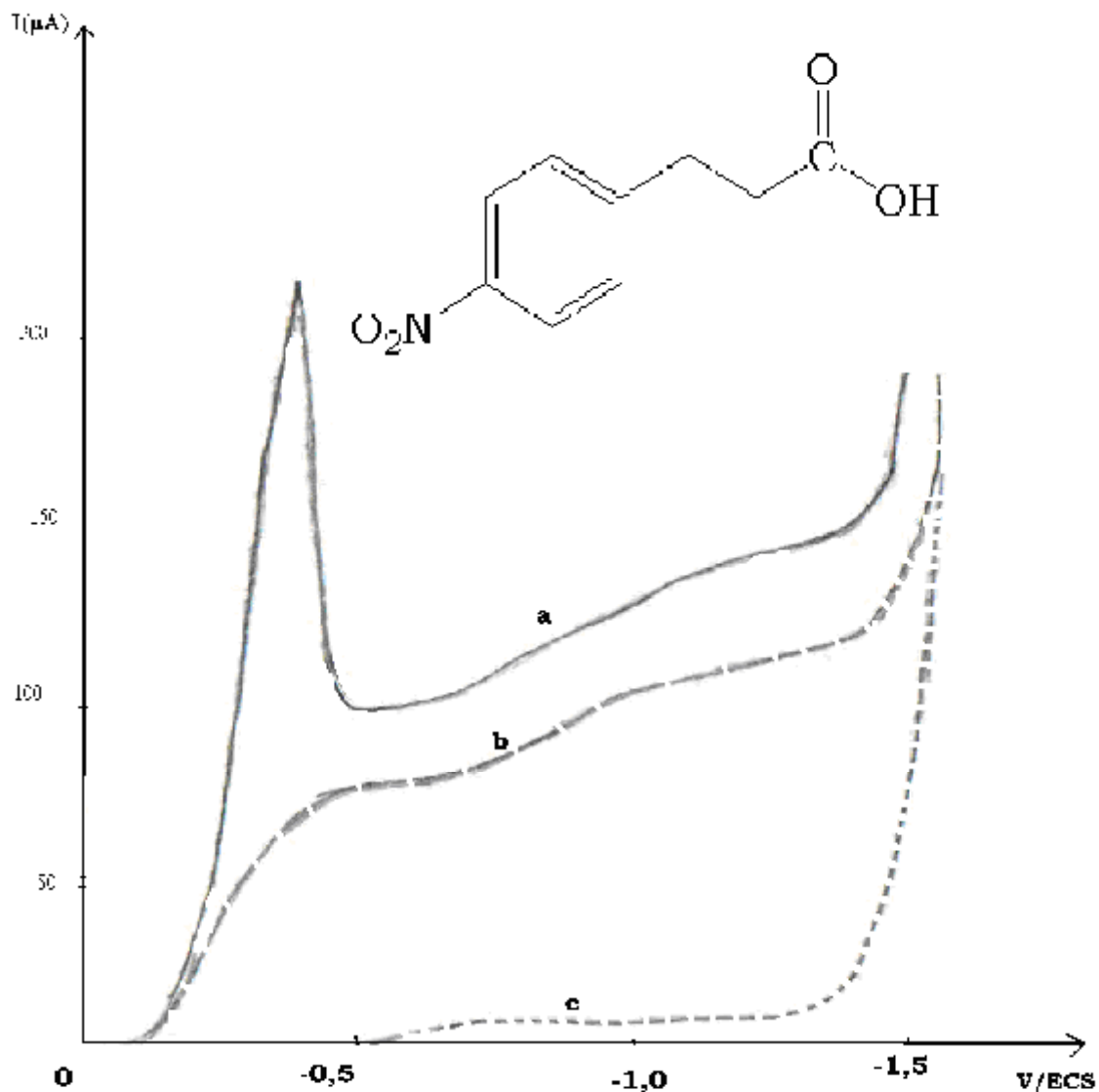
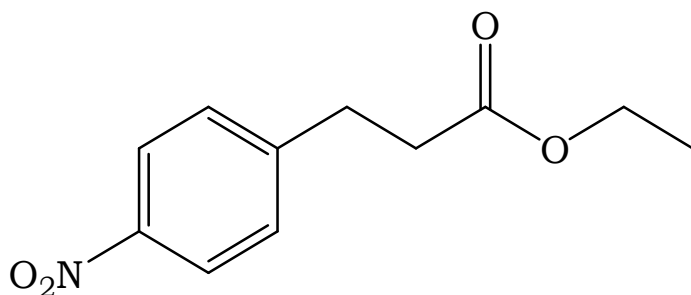


Figure 5 : Réduction de *p*-nitro hydrocinnamique en milieu H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) + éthanol (1/1) à $E_T = -0,23 \text{ V/ECS}$.

a-) Avant réduction.

b-) Après passage de 0,8 mole d'électrons par mole de substrat.

c-) A 3,8 électrons.

V.2- L'ESTER P- NITRO HYDROCINNAMATE D'ETHYLE II:V.2.1- Etude polarographique :a)-Dans l'éthanol :

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

En milieu acide sulfurique et tampon acétique ; la deuxième vague est à 2 électrons (fig. 6, 7).

Mais en milieu tampon ammoniacal, il n'y a qu'une seule vague à 4 électrons (fig.8). Et une vague cinétique de hauteur correspond à 0,5 électrons.

Les potentiels de demi vague sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3 : potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ (V/ECS) du composé II dans l'éthanol.

ELECTROLYTE + ETHANOL (1/1)	1 ^{ère} VAGUE (4e) (V/ECS)	2 ^{ème} VAGUE (2e) (V/ECS)
H ₂ SO ₄ 0,5mol.L ⁻¹ pH=0	-0,38	-0,65
Tampon acétique 0,5mol.L ⁻¹ pH=4,75	-0,47	-1,25
Tampon ammoniacal 0,5mol.L ⁻¹ pH=9,25	-0,70	-

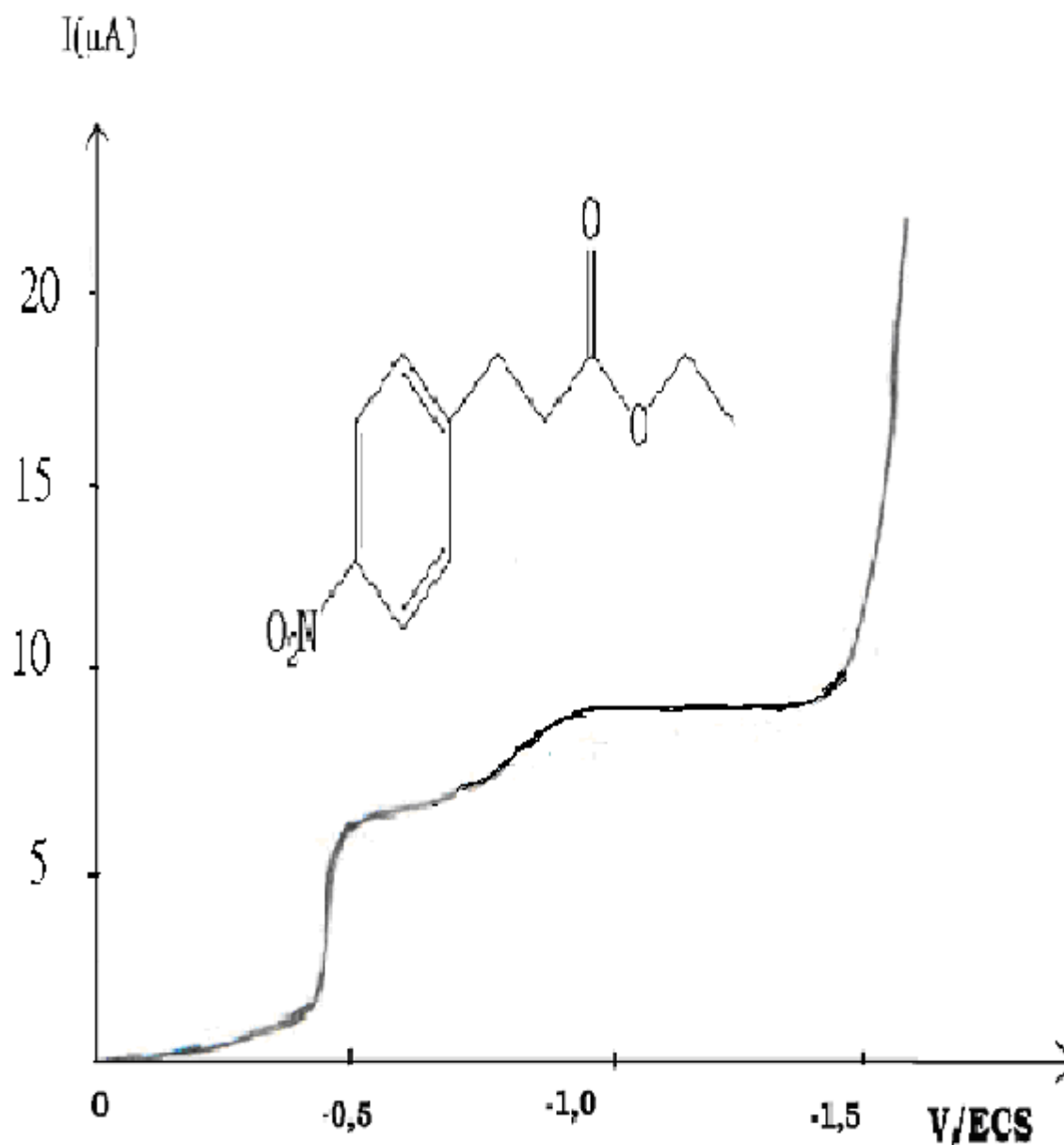


Figure 6 : polarogramme de l'ester *p*-nitrohydrocinnamate d'éthyle II ($2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) dans H_2SO_4 (0,5 mol.L⁻¹) + éthanol (1/1).

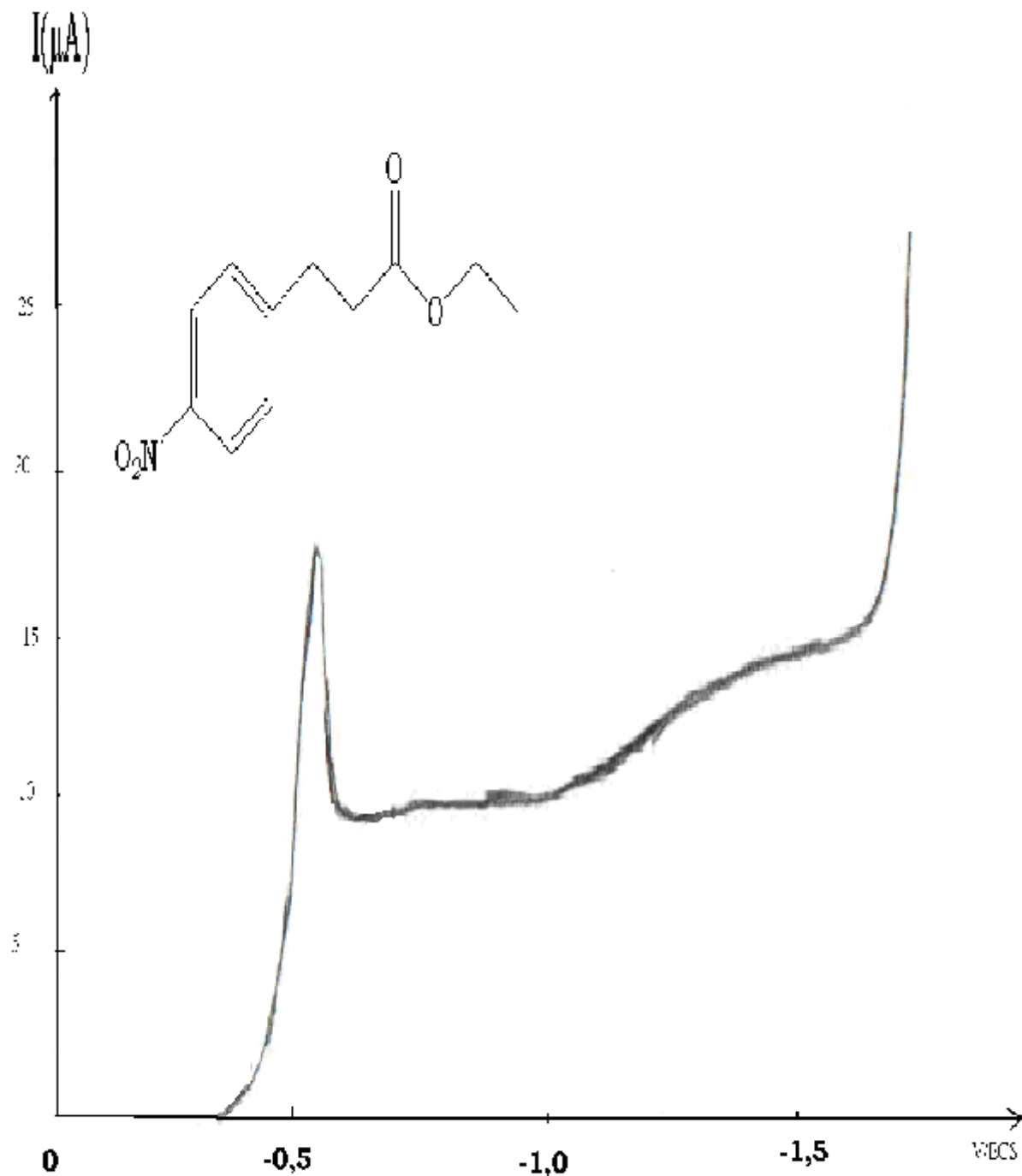


Figure 7 : polarogramme de l'ester *p*-nitrohydrocinnamate d'éthyle II ($2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) dans Tac (0,5 mol.L⁻¹) + éthanol (1/1).

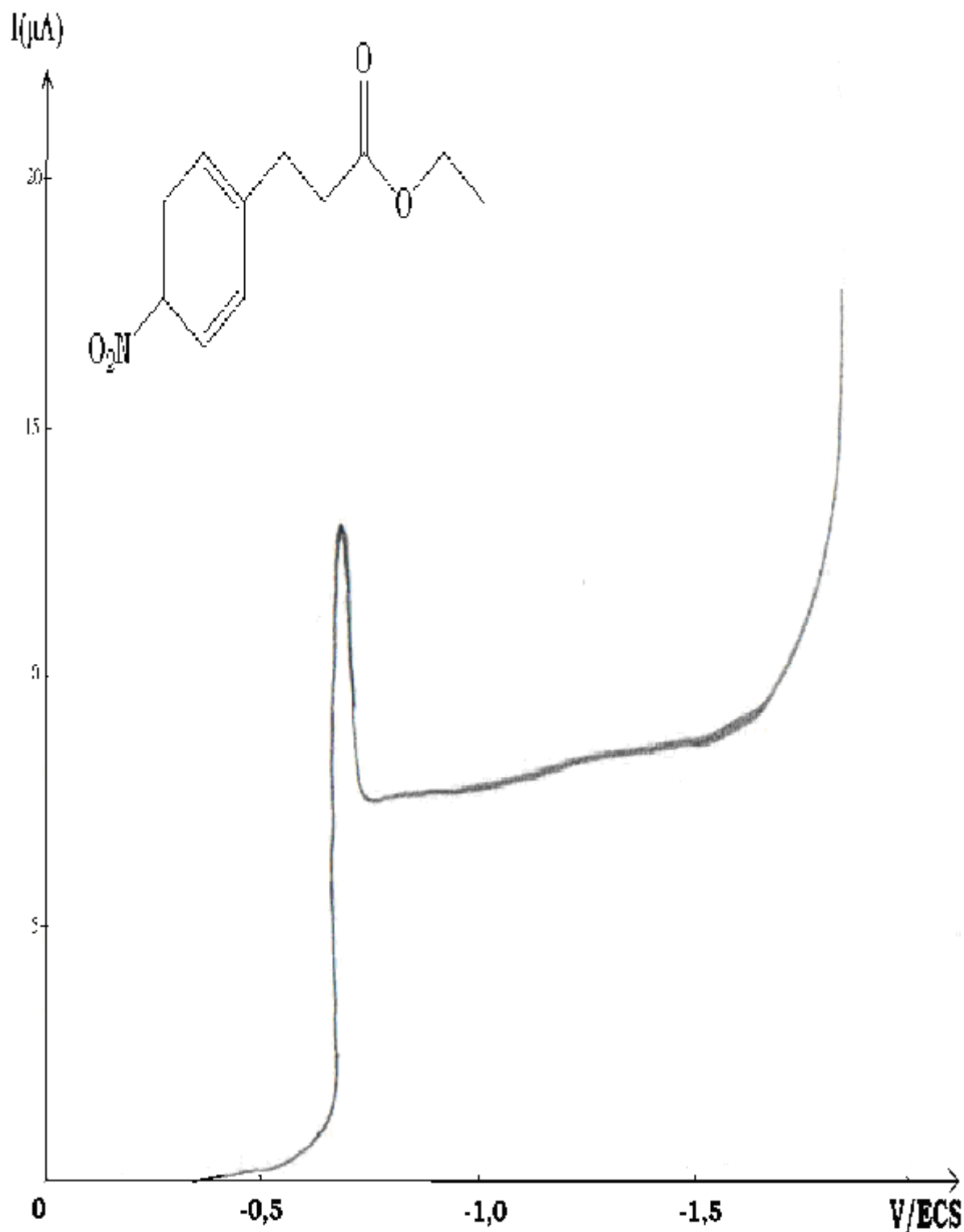


Figure 8 : polarogramme de l'ester *p*-nitrohydrocinnamate d'éthyle II ($2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) dans TAM (0,5 mol.L⁻¹) + éthanol.

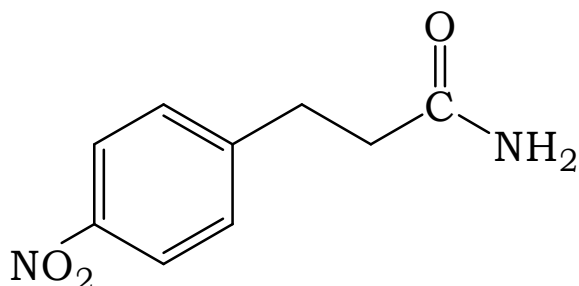
b)- L'effet des solvants :

Comme pour le composé I, 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 6.

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

On remarque l'existence d'une deuxième vague correspondant presque à 1 électron avec ces deux solvants dans le milieu ammoniacal (vague cinétique).

P-NITRO HYDROCINNAMATE D'ETHYLE	ETHANOL		METHANOL		ACETONITRILE	
	V.1	V.2	V.1	V.2	V.1	V.2
H ₂ SO ₄ 0,5mol.L ⁻¹ pH=0	-0,38	-0,65	-0,21	-0,41	-0,23	-0,65
Tampon acétique 0,5mol.L ⁻¹ pH=4,75	-0,47	-1,25	-0,42	-1,3	-0,59	-1,48
Tampon ammoniacal 0,5mol.L ⁻¹ pH=9,25	-0,70	-	-0,64	-	-0,62	-

V.3- L'AMIDE P-NITRO HYDROCINNAMIDE III :V.3.1- Etude polarographique :a)-dans l'éthanol :

En solution diluée ($2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹), ce composé présente une première vague à 4 électrons ; correspondant à la réduction du groupement nitré en hydroxylamine (fig.9, 10, 11.).

Une deuxième vague à un potentiel très négatif correspondant à 2 électrons, apparaît dans le milieu très acide et dans le tampon acétique.

En milieu tampon ammoniacal, on n'observe pas de deuxième vague.

Les potentiels de demi-vague sont rassemblés dans le tableau 5.

Tableau 5 : potentiels de demi-vague E_{1/2} (V/ECS) du composé III dans l'éthanol.

ELECTROLYTE + ETHANOL (1/1)	1 ^{ère} VAGUE (4e) (V/ECS)	2 ^{ème} VAGUE (2e) (V/ECS)
H ₂ SO ₄ 0,5mol.L ⁻¹ pH=0	-0,17	-0,82
Tampon acétique 0,5mol.L ⁻¹ pH=4,75	-0,51	-1,3
Tampon ammoniacal 0,5mol.L ⁻¹ pH=9,25	-0,72	-

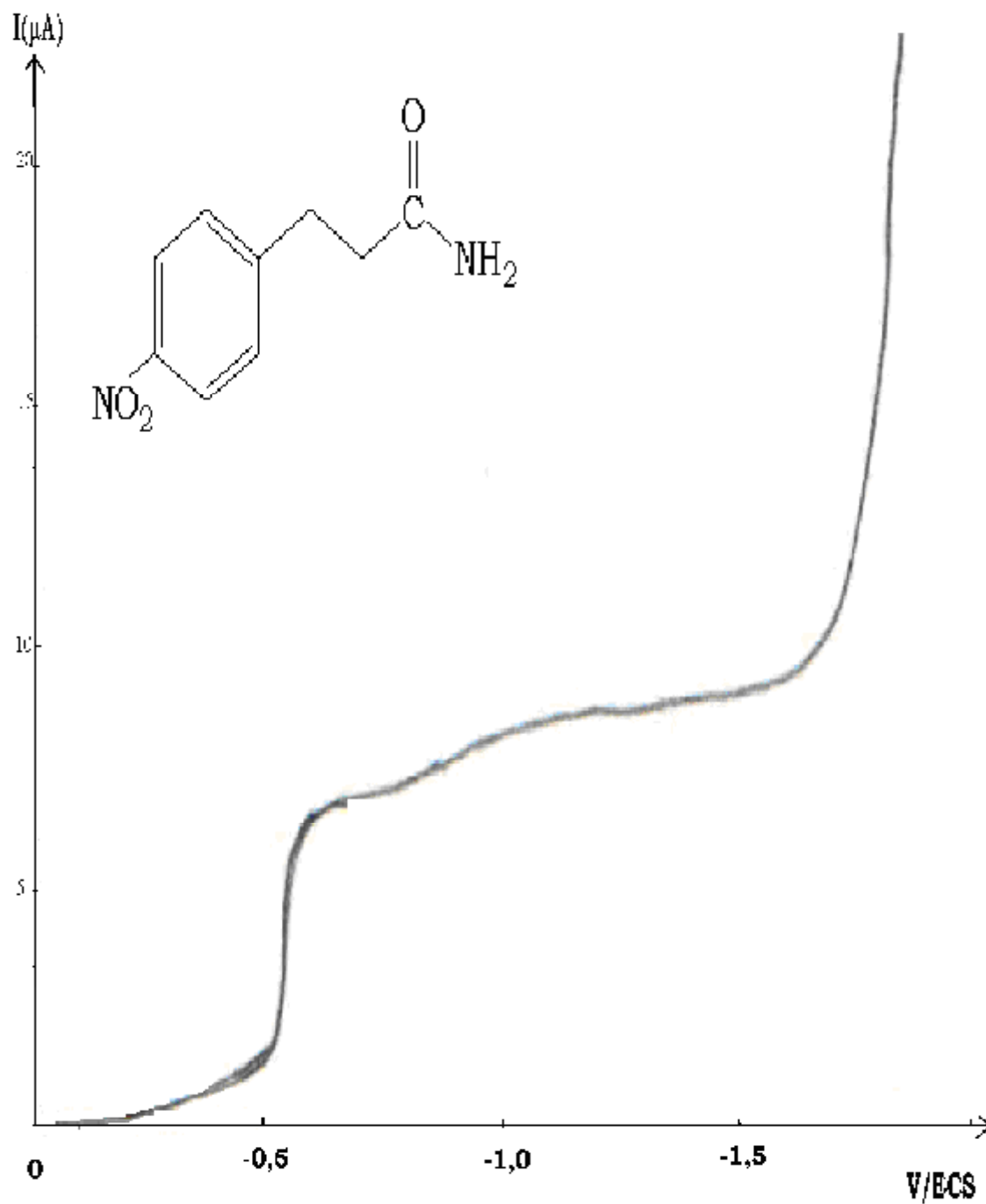


Figure 9 : polarogramme de l'amide *p*-nitrohydrocinnamide III ($2 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) dans H_2SO_4 ($0,5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) + éthanol (1/1).

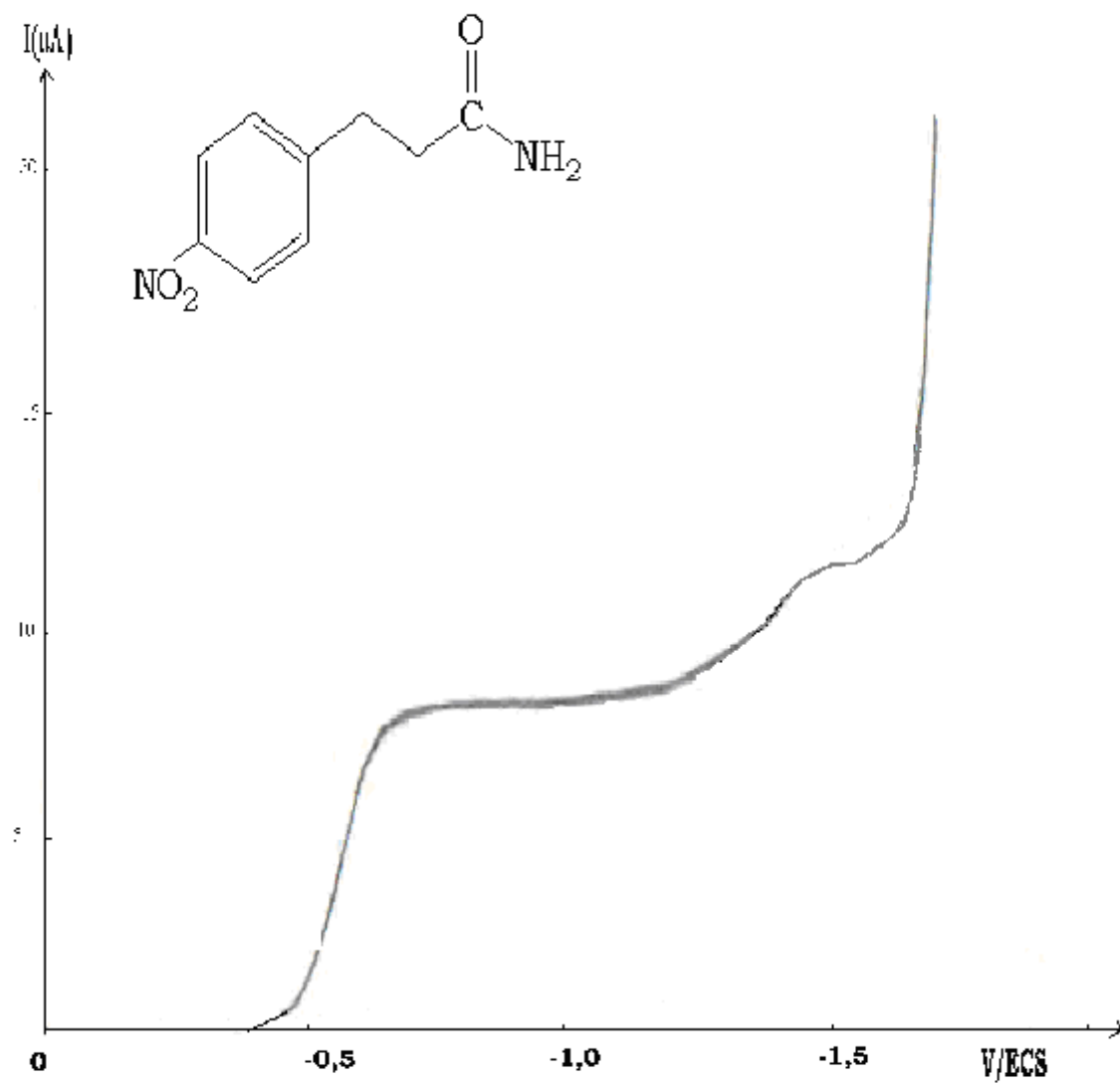


Figure 10 : polarogramme de l'amide *p*-nitrohydrocinnamide III ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) dans Tac ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) + éthanol.

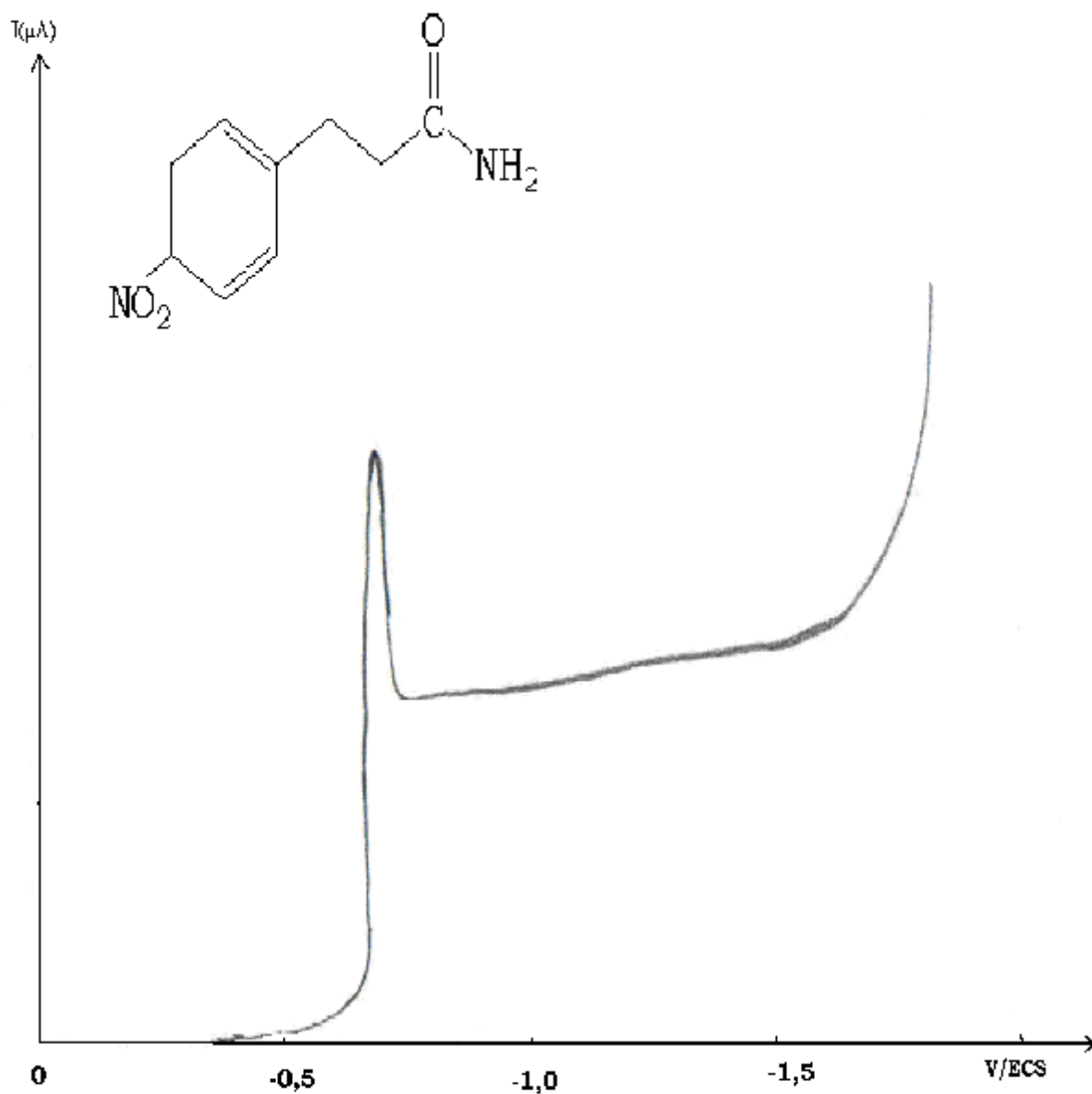


Figure 11 : polarogramme de l'amide *p*-nitrohydrocinnamide III ($2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) dans TAm (0,5 mol.L⁻¹) + éthanol (1/1).

b)- l'effet du solvant :

Comme pour le composé I et II, 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 6.

Ici aussi nous constatons que l'éthanol est le meilleur solvant.

Tableau 6 : différents potentiels de demi-vague du composé III dans les trois solvants.

P-NITRO HYDROCINNAMIDE	ETHANONL		METHANOL		ACETONITRILE	
	V.1	V.2	V.1	V.2	V.1	V.2
H ₂ SO ₄ 0,5mol.L ⁻¹ pH=0	-0,17	-0,82	-0,18	-0,62	-0,22	-0,89
Tampon acétique 0,5mol.L ⁻¹ pH=4,75	-0,51	-1,3	-0,44	-1,32	-0,55	-1,44
Tampon ammoniacal 0,5mol.L ⁻¹ pH=9,25	-0,72	-	-0,65	-	-0,75	-

Bibliographie

1. P.RUGGLI, E.ISELIN, *Helv. Chim. Acta.* 733 (1947).
2. D.PELTIER, A.DARCHEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1608 (1973).
3. H.BUDZIKIEWICZ, *Monatsh. Chem.* 95, 1396 (1964).
4. M. LE GUADER, A.DARCHAEN, *C.R. Acad. Sci.*, 267, 3809 (1968).

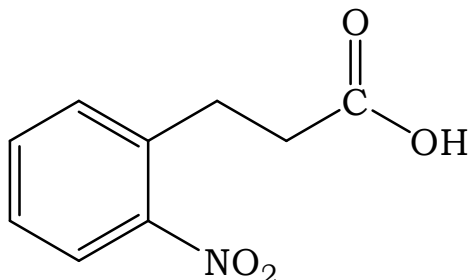
CHAPITRE VI

REDUCTION ELECTROCHIMIQUE

DES DERIVES O-NITRO HYDROCINNAMIQUES

III-ELECTROREDUCTION DES DERIVES O-NITRO HYDROCINNAMIQUES :

III.1-L'ACIDE O-NITRO HYDROCINNAMIQUE I :



III.1.1- Etudes polarographiques:

a)- Dans l'éthanol :

Le polarogramme, enregistré en milieu acide sulfurique ($0,5\text{mol.L}^{-1}$; $\text{pH}=0$), sur une solution diluée ($2.10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$) montre 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).

En milieu tampon acétique ($0,5\text{ mol.L}^{-1}$; CH_3COOH , CH_3COONa) : $\text{pH}=4,75$, le polarogramme montre l'existence de deux vagues successives. La première est à 4 électrons et la seconde à 2 électrons (fig. 2).

On observe la même chose trouvée dans le milieu tampon ammoniacal $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ (NH_4Cl , NH_3 : $\text{pH}=9,25$), la hauteur de la deuxième vague est mal définie (fig. 3).

Les potentiels de demi vague sont rassemblés dans le tableau1.

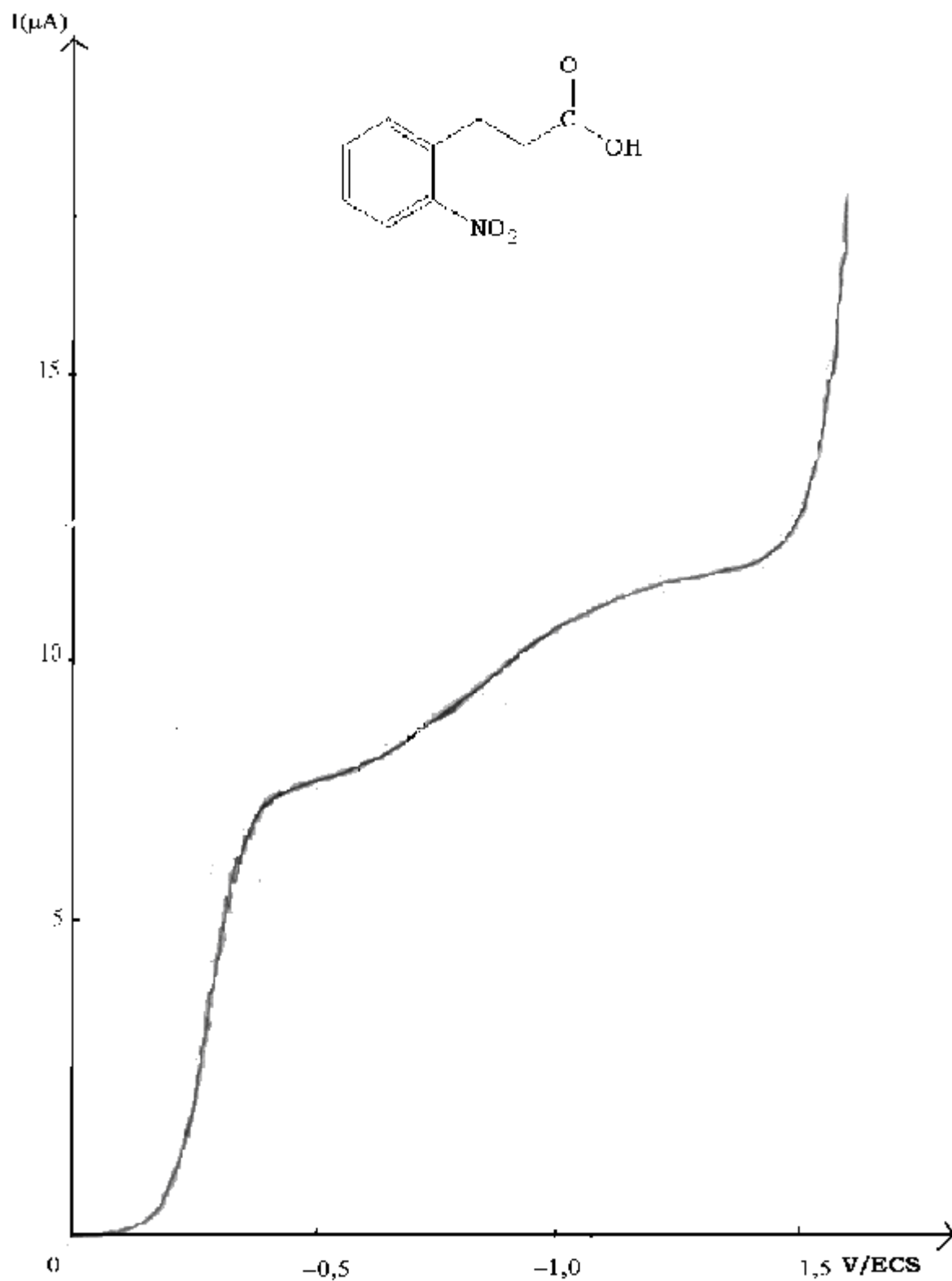


Figure 1 : Polarogramme de l'acide *o*-nitrohydrocinnamique I ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) + éthanol (1/1).

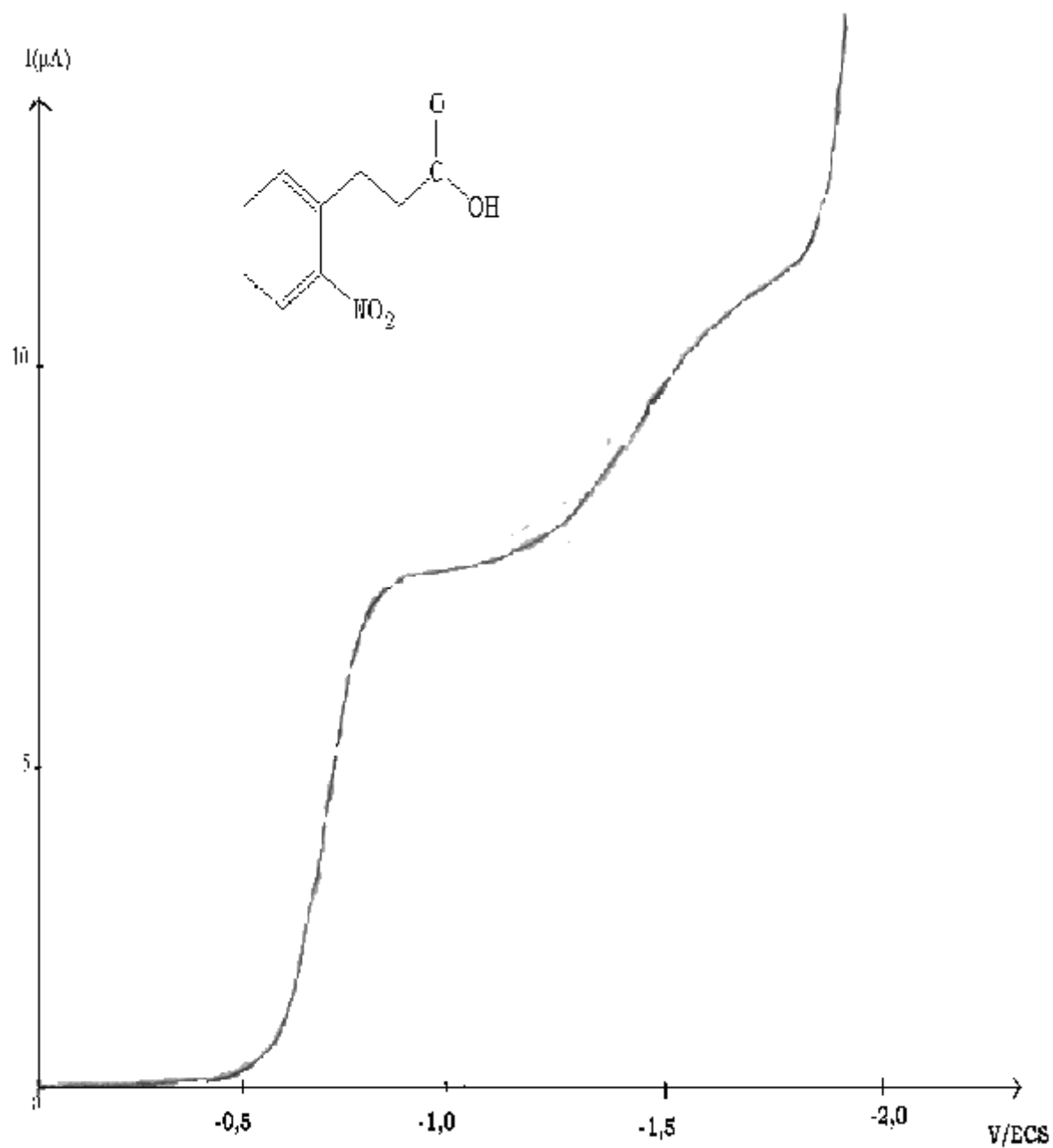


Figure 2 : polarogramme de l'acide *o*-nitrohydrocinnamique I ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans Tac ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) + éthanol (1/1).

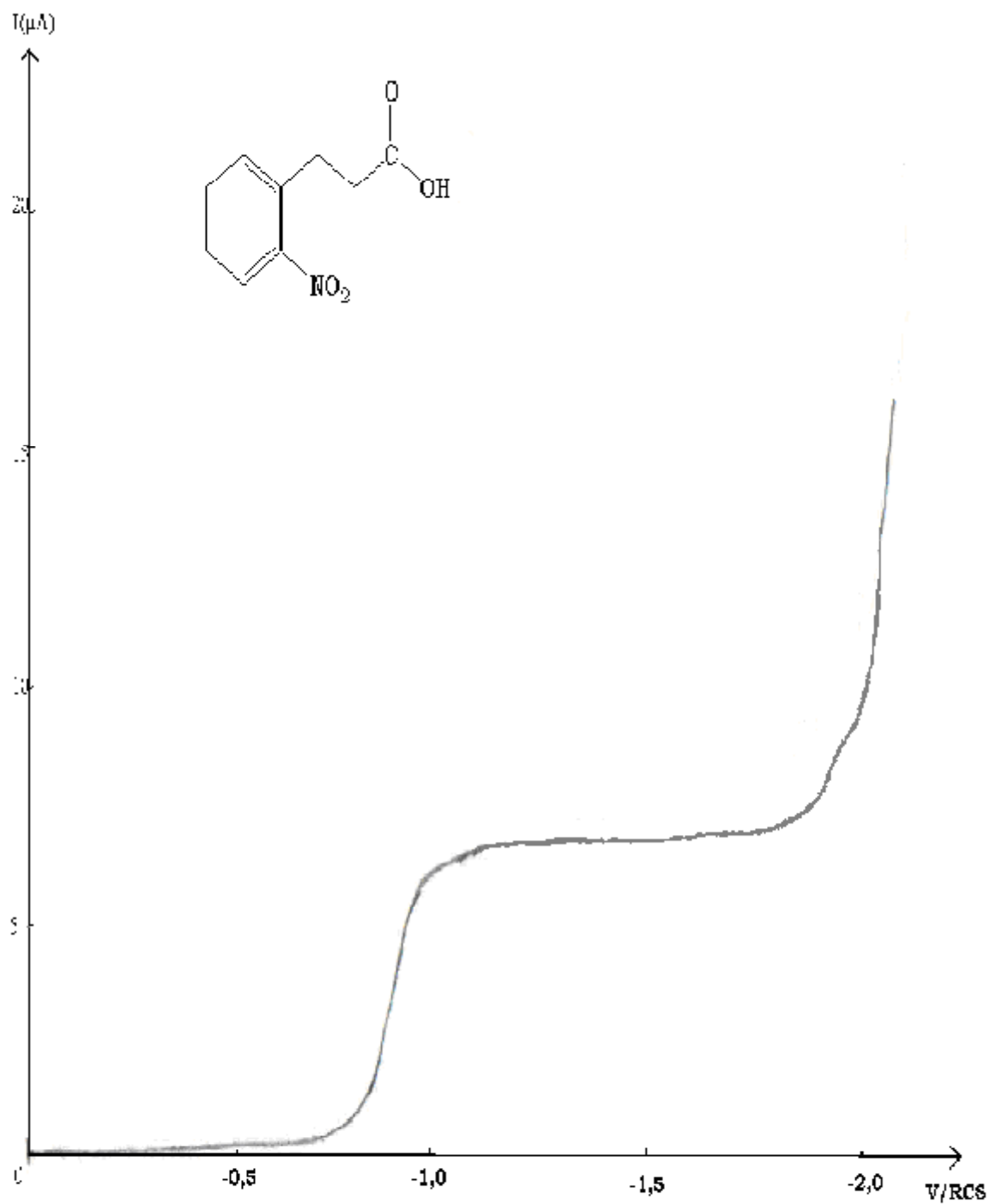


Figure 3 : Polarogramme de l'acide *o*-nitrohydrocinnamique I ($2 \cdot 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$) dans TAm ($0,5 \text{mol.L}^{-1}$) + éthanol (1/1).

Tableau 1 : potentiels de demi vague $E_{1/2}(V/ECS)$ du composé I dans l'éthanol.

ELECTROLYTE + ETHANOL (1/1)	1 ^{ère} VAGUE (4e) (V/ECS)	2 ^{ème} VAGUE (2e) (V/ECS)
H ₂ SO ₄ 0,5mol.L ⁻¹ pH=0	-0,23	-0,72
Tampon acétique 0,5mol.L ⁻¹ pH=4,75	-0,56	-1,25
Tampon ammoniacal 0,5mol.L ⁻¹ pH=9,25	-0,62	-1,75

b)-Effet de solvants :

Nous avons enregistré les polarogrammes du composé I dans les différents milieux en utilisant, comme solvant ; le méthanol et l'acetonitrile.

Dans le tableau 2 ; nous avons rassemblé les potentiels de demi vague. En comparant les valeurs des différents $E_{1/2}$, nous constatons que l'éthanol est le meilleur solvant vu que les deux vagues sont mieux séparées.

Tableau 2 : différents potentiels de demi vagues du composé I dans les trois solvants.

L'acide o-nitro hydro cinnamique	ETHANOL		METHANOL		ACETONITRIL	
	V.1	V.2	V.1	V.2	V.1	V.2
H ₂ SO ₄ 0,5mol.L ⁻¹ pH=0	-0,23	-0,72	-0,13	-0,35	-0,17	-0,51
Tampon acétique 0,5mol.L ⁻¹ pH=4,75	-0,56	-1,25	-0,23	-1,25	-0,47	-1,01
Tampon ammoniacal 0,5mol.L ⁻¹ pH=9,25	-0,62	-1,75	-0,53	-0,84	-0,62	-0,83

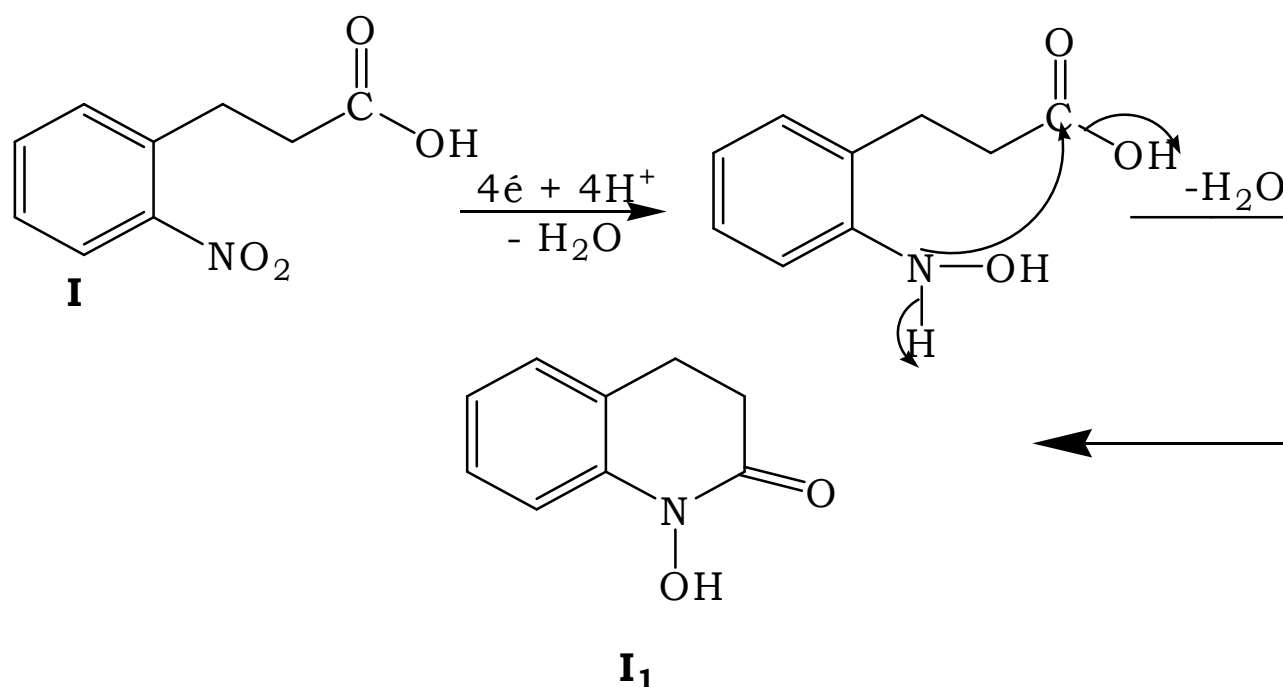
III.1.2- Réduction préparative :III.1.2.1- Electrolyse en milieu acide sulfurique (H_2SO_4 0,5mol.L⁻¹) + éthanol (1/1) :

a) l'électrolyse effectuée à -0,3 V/ECS correspondant au palier de la première vague polarographique, consomme 4 moles d'électrons par mole de substrat (fig. 4).

La solution obtenue ne contient plus de produit réductible, même à potentiel plus négatif, dans les conditions utilisées, l'hydroxylamine formée s'est donc transformée, et le produit de l'électrolyse n'est pas réductible.

Après évaporation de l'éthanol, la solution laisse précipiter un produit (plates roses claires) qui après recristallisation dans l'eau, fond à 120°C, la littérature [1,2] donne F=116-118°C. Un seul composé majoritaire est isolé par traitement de la solution d'électrolyse.

L'analyse spectrale (fig.8 annexe) montre qu'il s'agit de la N-HYDROXY-1,2, 3,4TETRAHYDROQUINOLINONE-2 **I₁**; elle correspond à la cyclisation de la phénylhydroxylamine formée par l'électroréduction du dérivé nitré **I**.



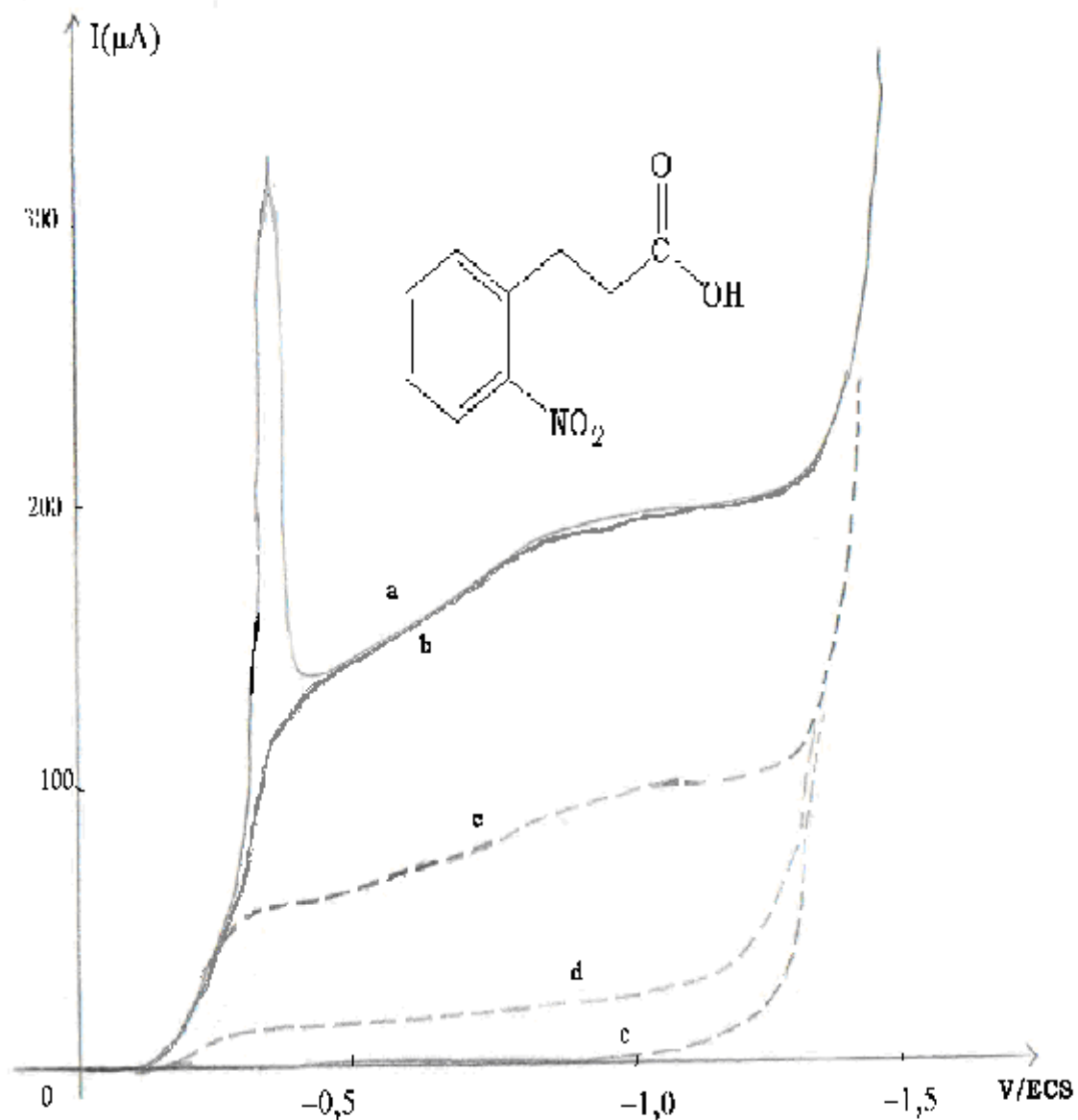
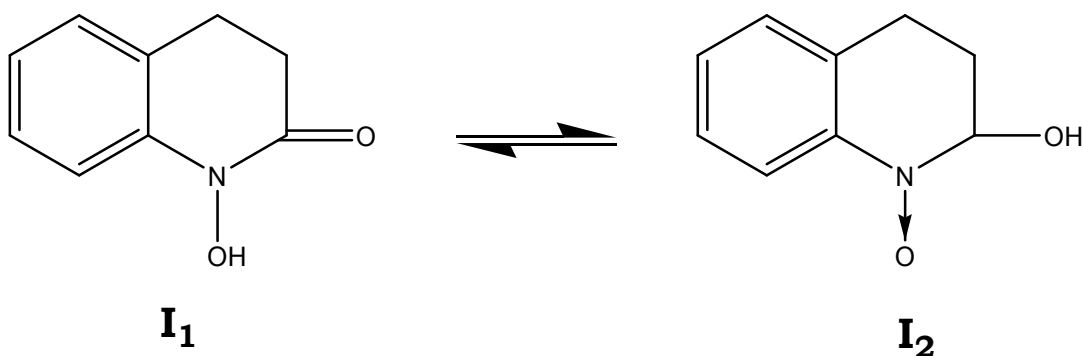


Figure 4 : réduction de l'acide *o*-nitrohydrocinnamique en milieu H_2SO_4 ($0,5\text{mol.L}^{-1}$) + éthanol (1/1) à $E_T = 0,3 \text{ V/ECS}$.

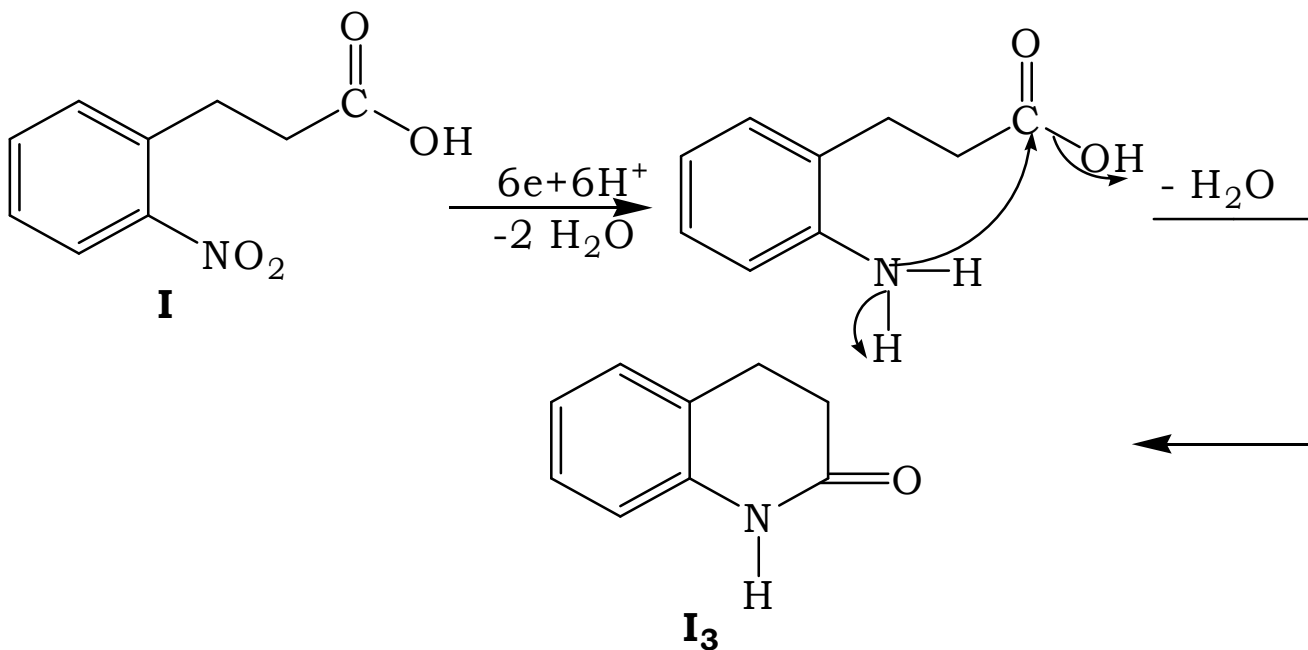
- a : avant réduction.
- b : a +gélatine.
- c : passage de 2,19 e.
- d : passage de 3,64 e.
- e : fin de réduction.

Le composé **I₁** peut être en équilibre avec l'hétérocycle **I₂** :



b) la réduction à un potentiel plus négatif $E_T = -0,94V/ECS$ correspondant au palier de la seconde vague, consomme 6 moles d'électron par mole de substrat.

Après évaporation de l'éthanol; la solution laisse précipiter un composé qui après recristallisation dans l'éthanol et de l'eau, fond à $167^\circ C$. La littérature [3] donne $F=168^\circ C$. L'analyse spectrale (*fig.9 annexe*) montre qu'il s'agit du composé 1, 2, 3,4-TETRAHYDROQUINONE-2 **I₃**, obtenu suivant le mécanisme :



III.1.2.2-Electrolyse en milieu tampon ammoniacal (0,5mol.L⁻¹) + éthanol (1/1) :

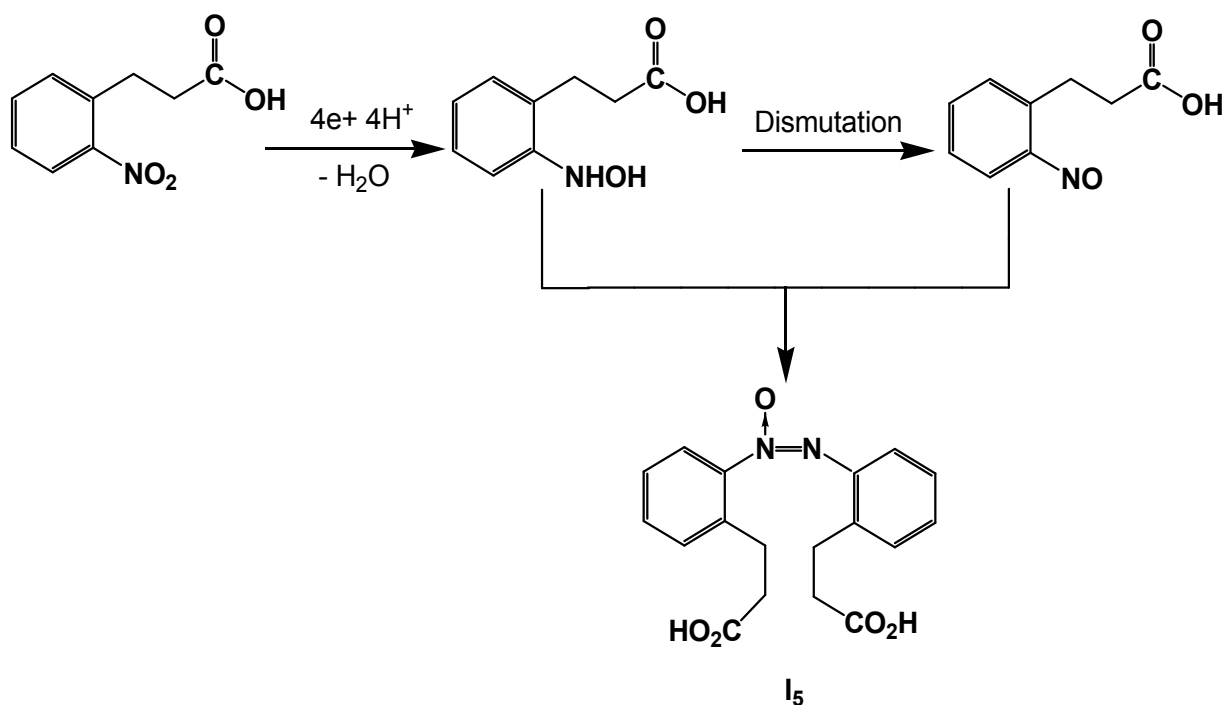
Pour un potentiel cathodique de -1,15 V/ECS, les résultats coulométriques sont de 4 moles d'électrons par mole de substrat.

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.5).

La solution obtenue après l'électrolyse est laissée à l'air libre pendant 70 heures. L'évaporation de l'éthanol et la concentration de la solution, donne un précipité blanc (composé majoritaire), qui se décompose à partir de 245°C. L'analyse spectrale (*fig.11annexe*) montre qu'il s'agit du composé **I₅**.

La formation de ce composé implique une dismutation de l'hydroxylamine **[4,5]** avec formation simultanée du dérivé nitroso.



Le composé **I₅** est stable dans les conditions utilisées ; il est réductible à potentiel très négatif ($E_{1/2} = -1,81$ V/ECS), la hauteur de sa vague polarographique correspondant à 4 électrons ; la réduction préparative n'a pas été effectuée mais on peut penser qu'elle conduit au composé **I₆** **[6,7]**.

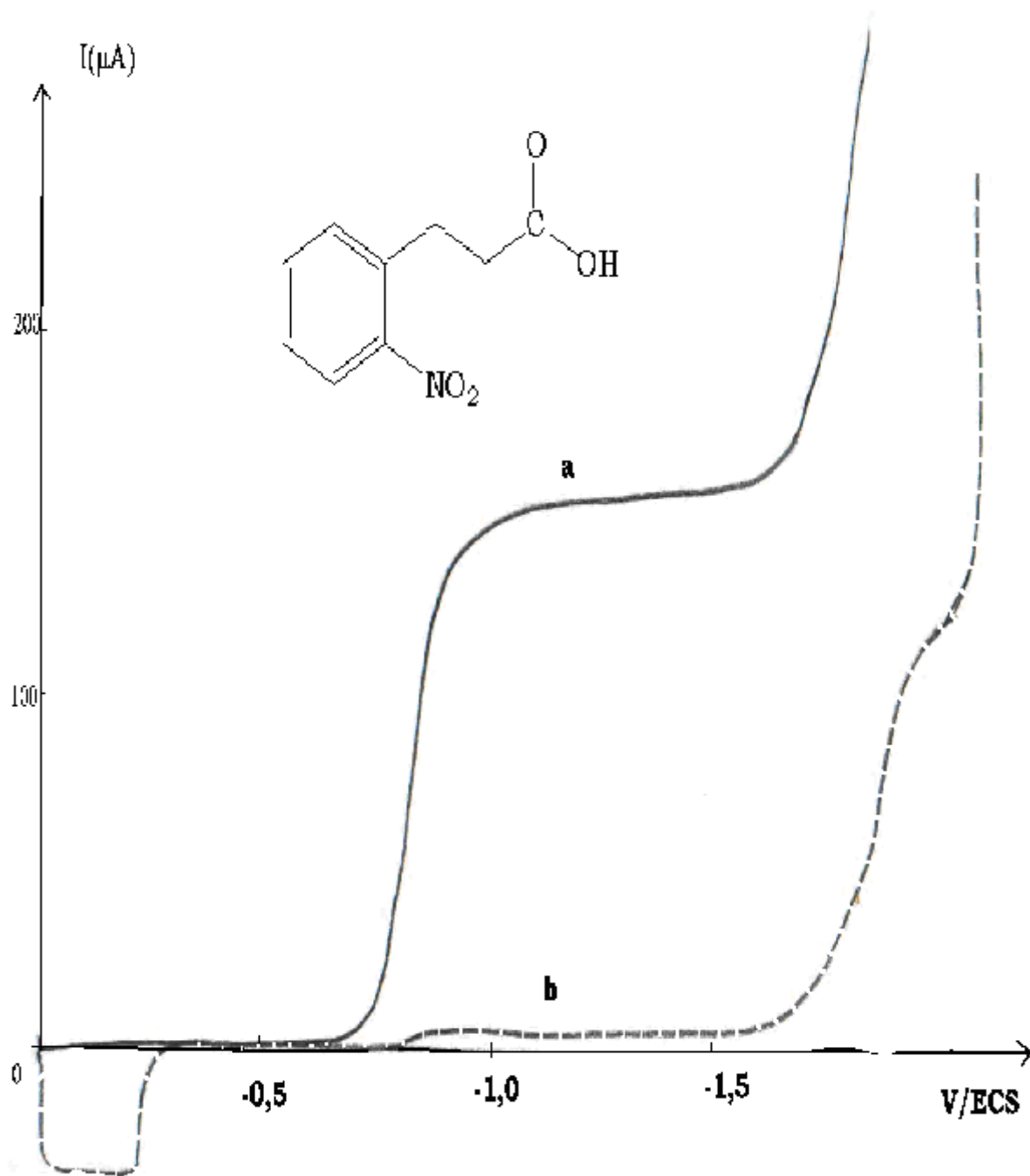
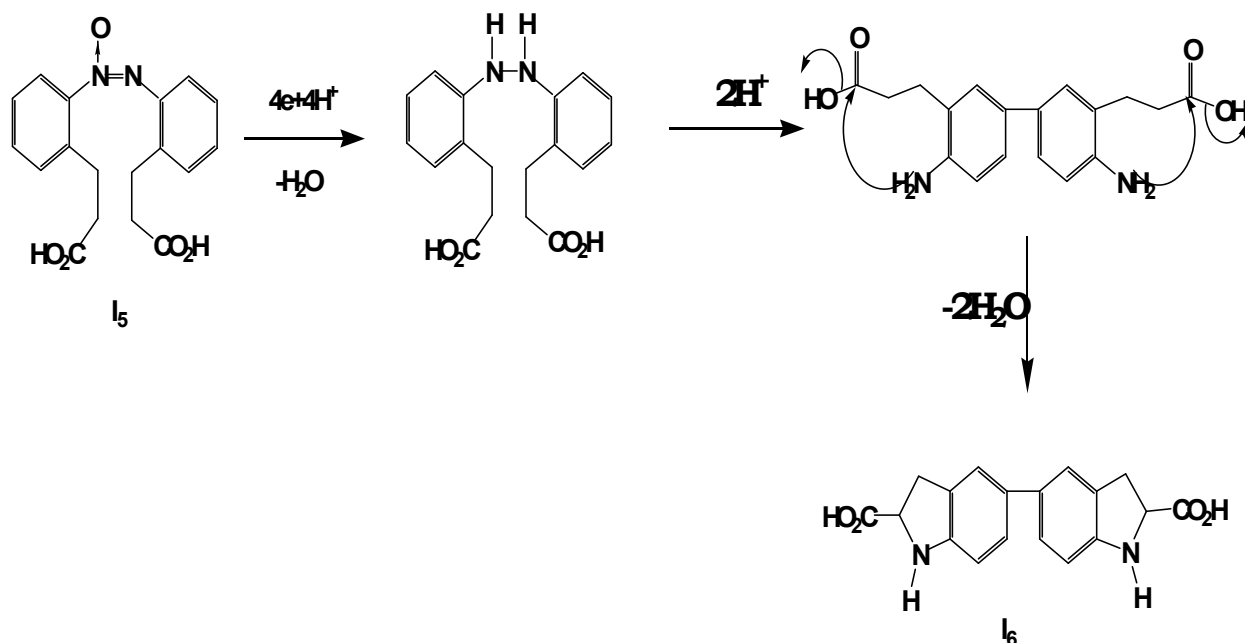


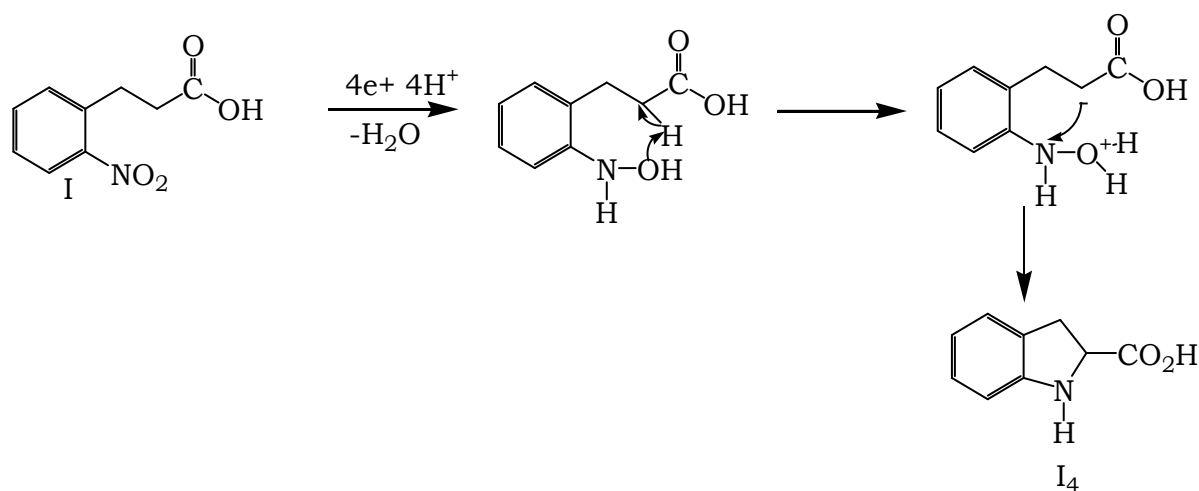
Figure 5 : Réduction de l'acide *o*-nitrohydrocinnamique en milieu TAm. ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) + Éthanol (1/1) $E_T = -1,5 \text{ V/ECS}$.

a- avant la réduction.

b- passage de 3,97 e.



Le filtrat est soumis à une acidification avec l'acide hydrochlorique HCl 20% et une extraction dans l'éther éthylique, donne un précipité orangé, qui après recristallisation dans l'éther de pétrole, décompose à 132°C. Le spectre d'analyse (*fig.10 annexe*) montre qu'il s'agit de l'acide INDOILINE-2 CARBOXYLIQUE **I4** (selon la littérature [8] F=120-150°C dec.)



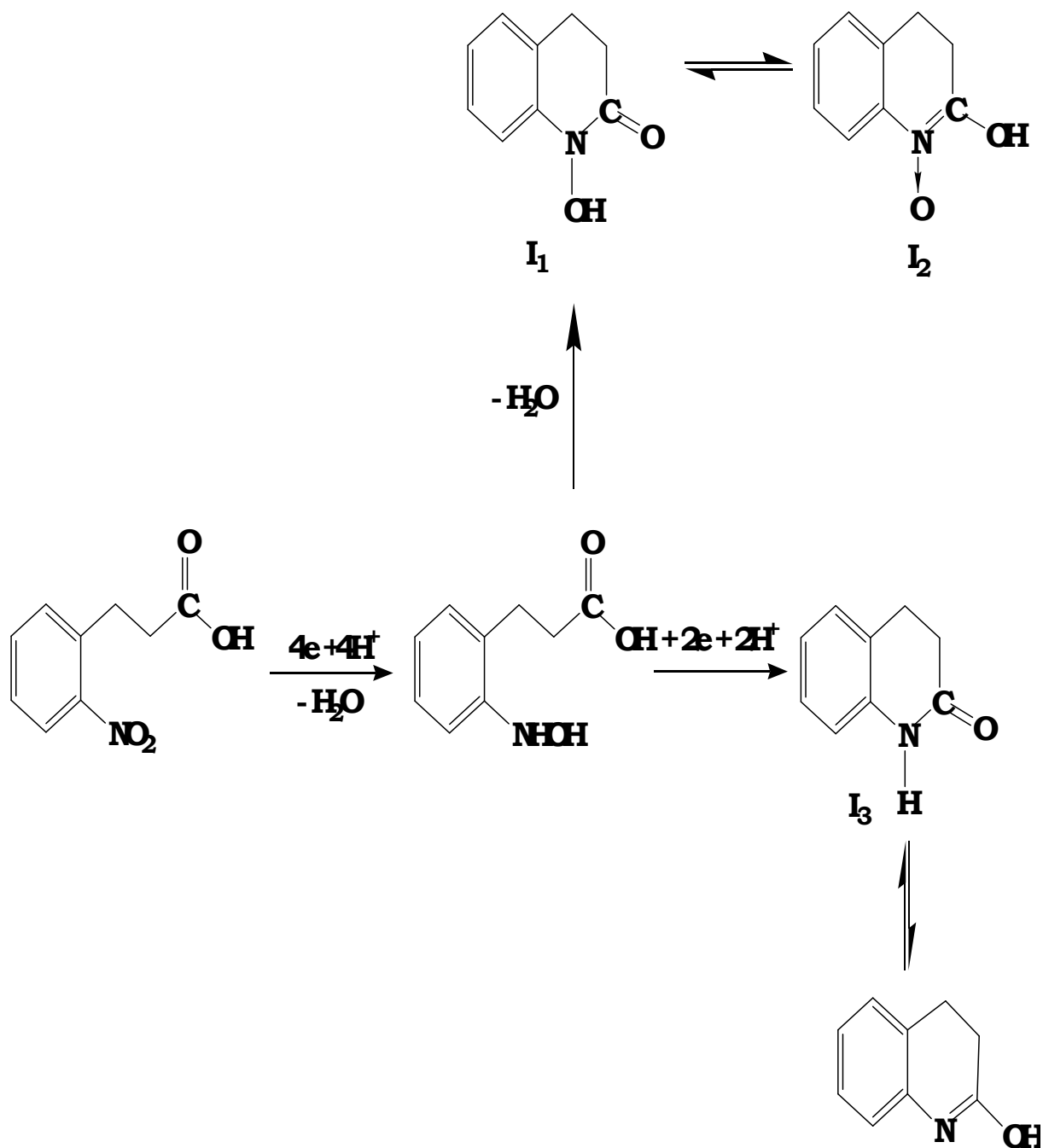


Schéma 1 : Schéma récapitulatif de l'électroréduction de l'acide o-nitrophényl propanoïque en milieu très acide (H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹) + éthanol.

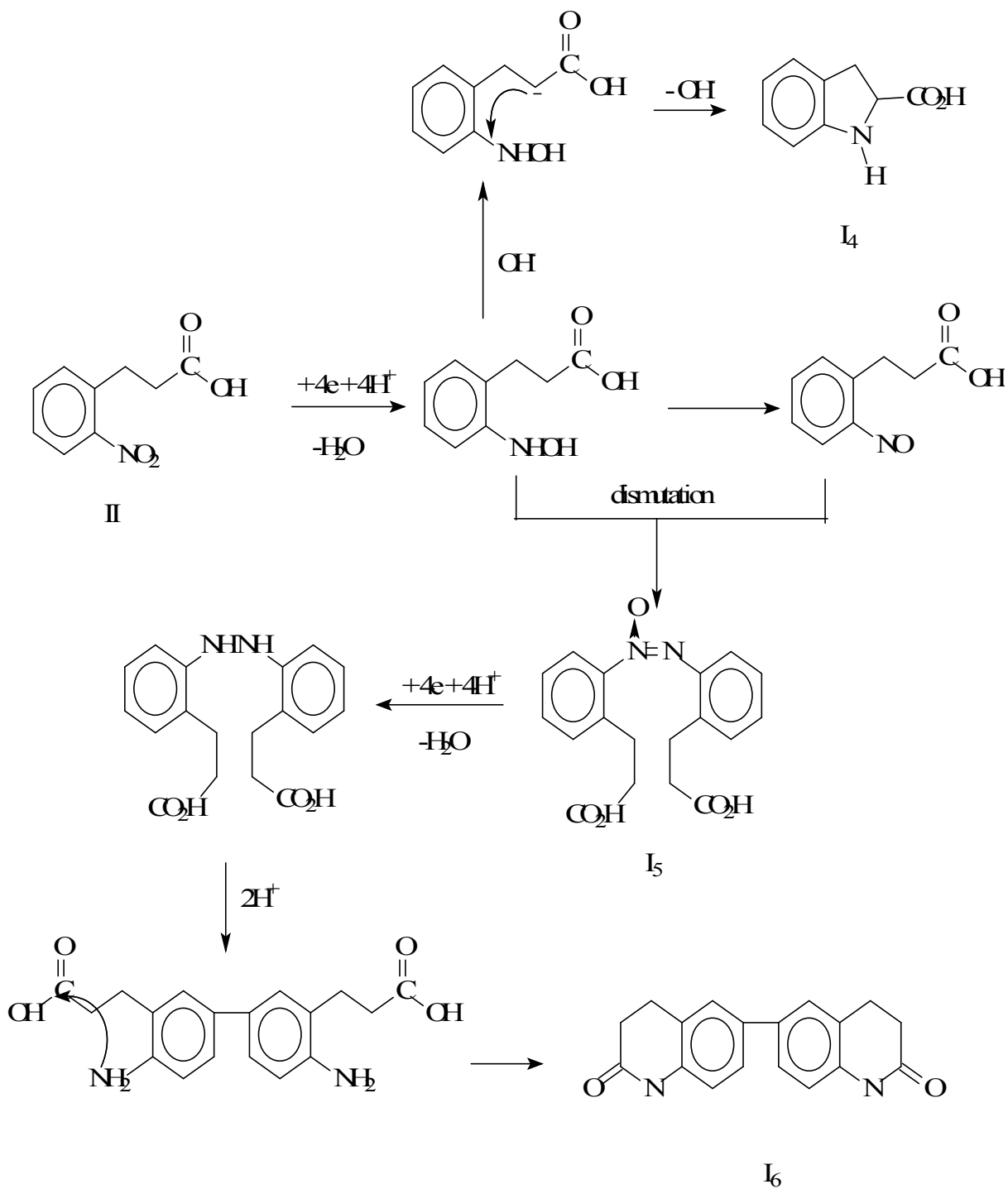
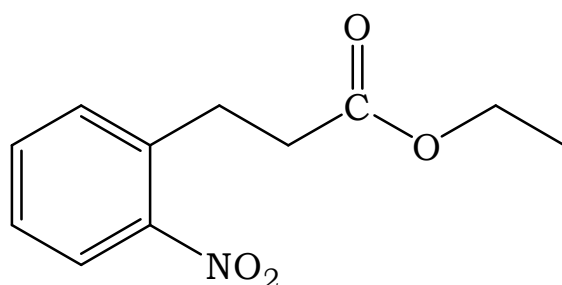


Schéma 2 : Schéma récapitulatif de l'électroréduction de l'acide o-nitrophényl propanoïque en milieu basique (TAm 0,5 mol.L⁻¹) + éthanol.

III.2- L'ESTER O-NITRO HYDROCINNAMATE D'ETHYLE II :III.2.1- Etude polarographique :a)- Dans l'éthanol :

En milieu sulfurique + éthanol (1/1) ; la première vague est correspond à 4 électrons, la deuxième vague correspond à une réduction avec 2 électrons (fig.5).

En milieu tampon acétique + éthanol (1/1) ; il apparaît également deux vagues de 4 puis 2 électrons (la deuxième vague est mal définie) (fig.6).

Mais pour le milieu tampon ammoniacal + éthanol (1/1) on observe seulement une vague (fig.7).

Les potentiels de demi-vague sont rassemblés dans le tableau5.

Tableau 5 : Potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ (V/ECS) du composé II.

ELECTROLYTE + L'ETHANOL (1/1)	1 ^{ère} VAGUE (4e) (V/ECS)	2 ^{ème} VAGUE (2e) (V/ECS)
H ₂ SO ₄ 0,5mol.L ⁻¹ pH=0	-0,16	-0,61
Tampon acétique 0,5mol.L ⁻¹ pH=4,75	-0,53	-1,30
Tampon ammoniacal 0,5mol.L ⁻¹ pH=9,25	-0,74	-

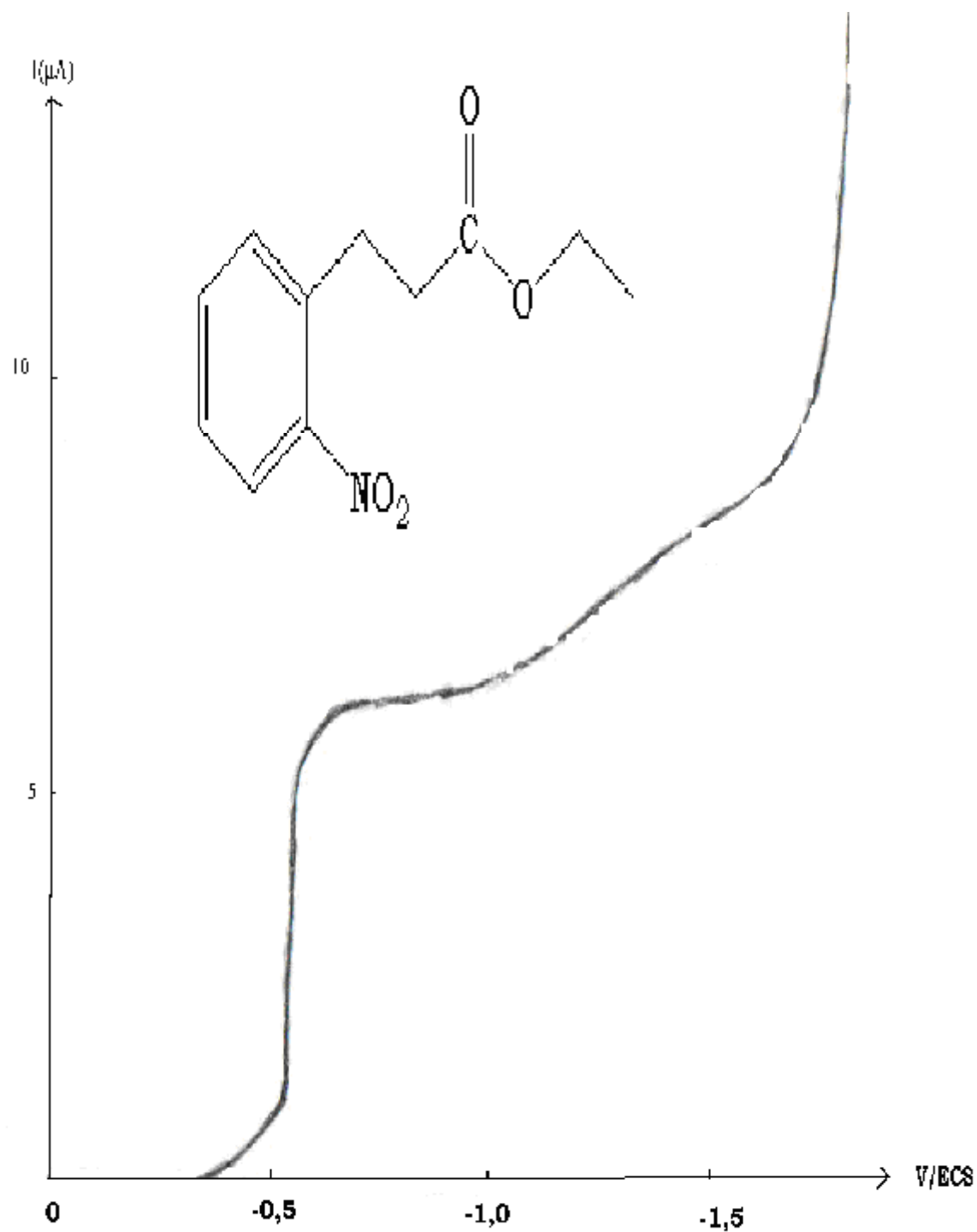


Figure 6 : polarogramme de l'ester *o*-nitro hydrocinnamate d'éthyle II ($2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) dans H₂SO₄ (0,5mol.L⁻¹) + éthanol (1/1).

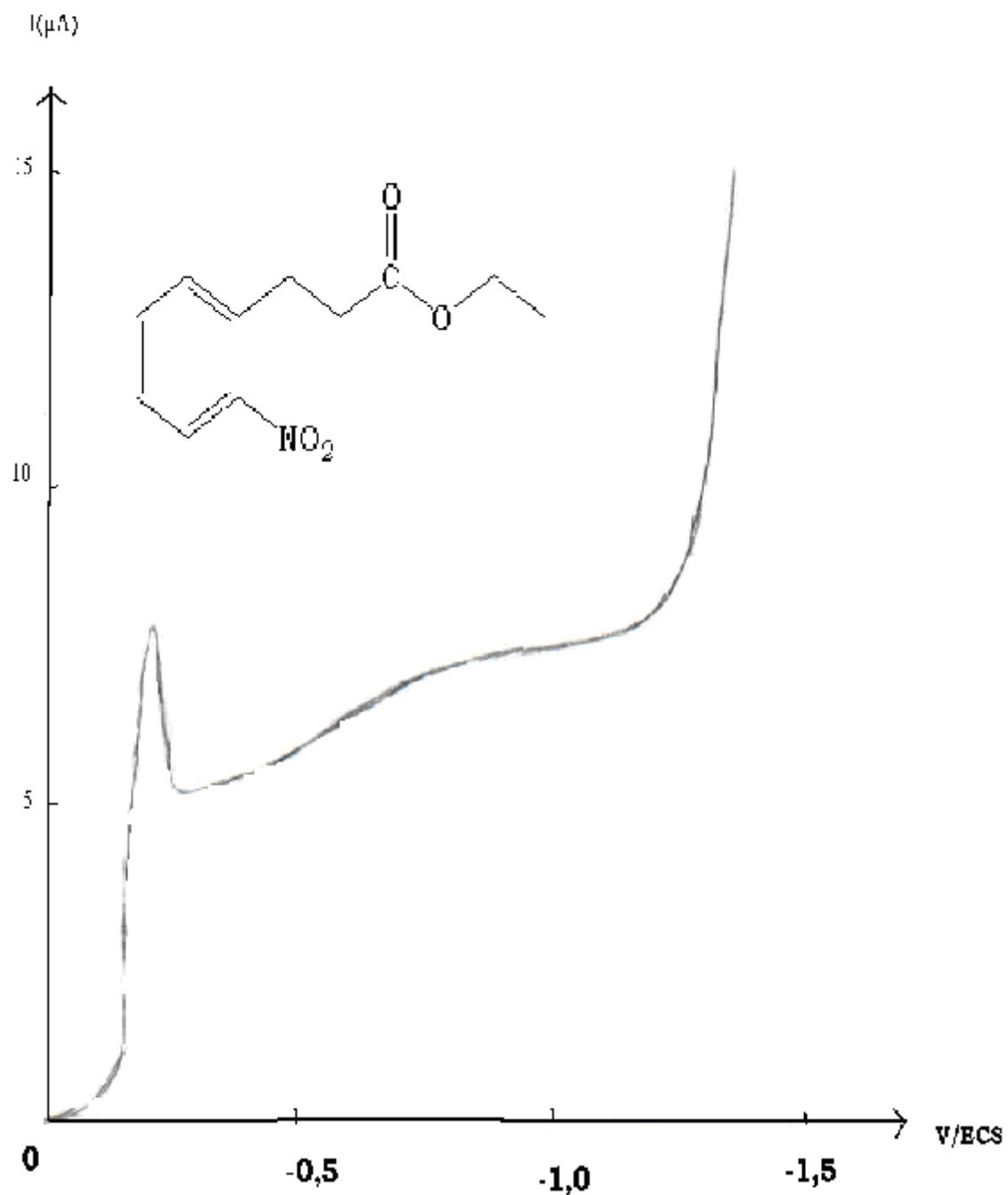


Figure 7 : polarogramme de l'ester *o*-nitrohydrocinnamate d'éthyle II ($2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) dans Tac (0,5 mol.L⁻¹) + éthanol (1/1).

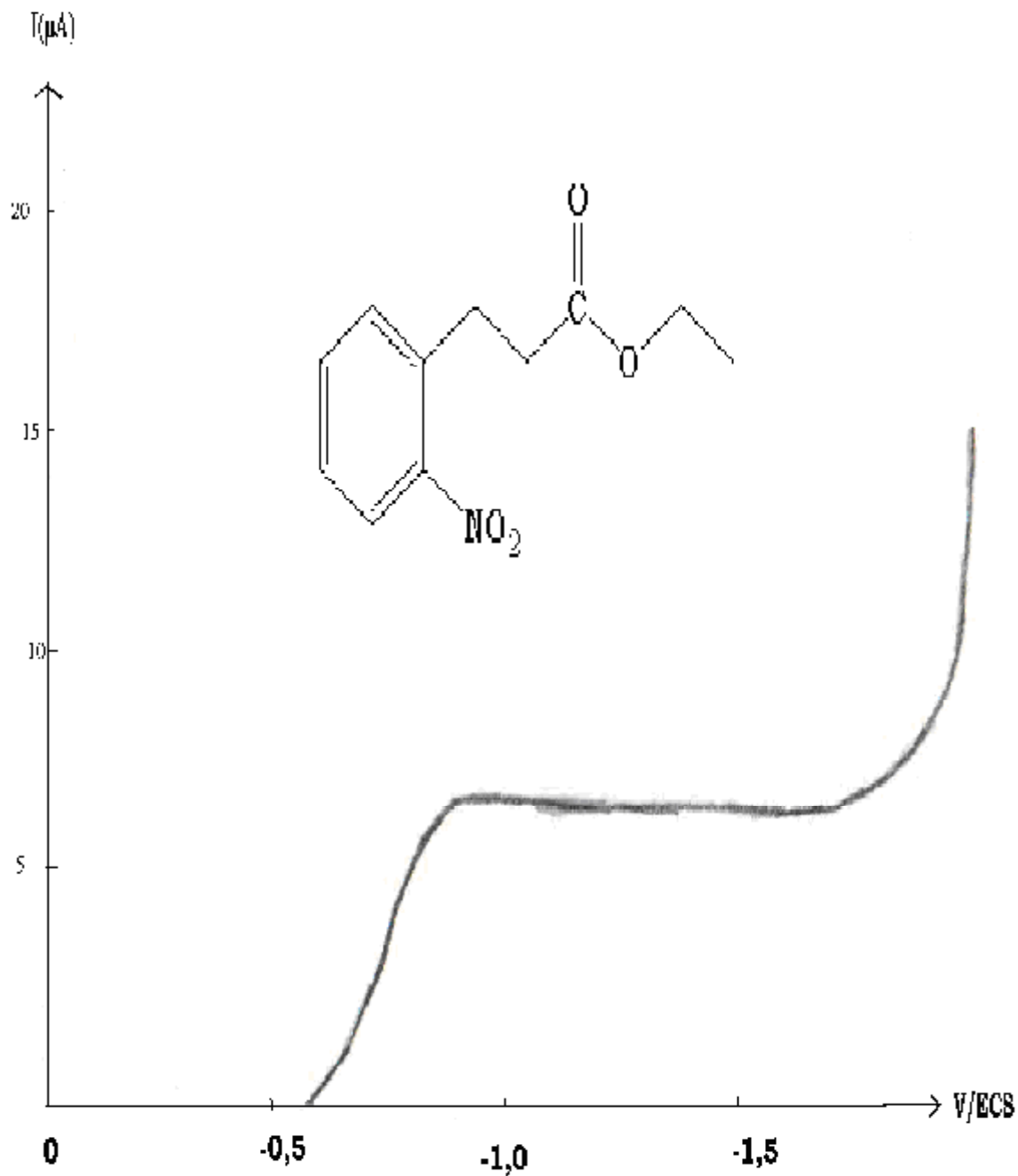


Figure 8 : polarogramme de l'ester *o*-nitrohydrocinnamate d'éthyle II ($2 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$) dans TAm (0,5 mol.L $^{-1}$) + éthanol (1/1).

b)-L'effet de solvants :

Comme pour le composé **I** ; 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 6.

Ici aussi nous constatons également que l'éthanol est le meilleur solvant.

Tableau 6 : différents potentiels de demi-vague du composé II dans les trois solvants.

L'ester o-nitro hydrocinnamate d'éthyle	ETHANOL		METHANOL		ACETONITRILE	
	V.1	V.2	V.1	V.2	V.1	V.2
H ₂ SO ₄ 0,5mol.L ⁻¹ pH=0	-0,16	0,61	-0,13	-0,66	-0,13	-0,35
Tampon acétique 0,5mol.L ⁻¹ pH=4,75	-0,53	-1,30	-0,47	-1,29	-0,45	-1,22
Tampon ammoniacal 0,5mol.L ⁻¹ pH=9,25	-0,74	-	-0,68	-	-0,62	-

III.2.2- Réductions préparatives :III.2.2.1- Electrolyse en milieu tampon acétique (0,5 mol/l) + éthanol (1/1) :

a)- L'électrolyse est effectuée à -0,7V/ECS, correspondant au palier de la première vague polarographique (fig.9.).

Après évaporation de l'éthanol, une extraction à l'éther permet d'isoler deux produits ; le premier donne avec l'eau un précipité rose clair, qui fond après recristallisation à 120°C ; correspondant au composé **I₁**.

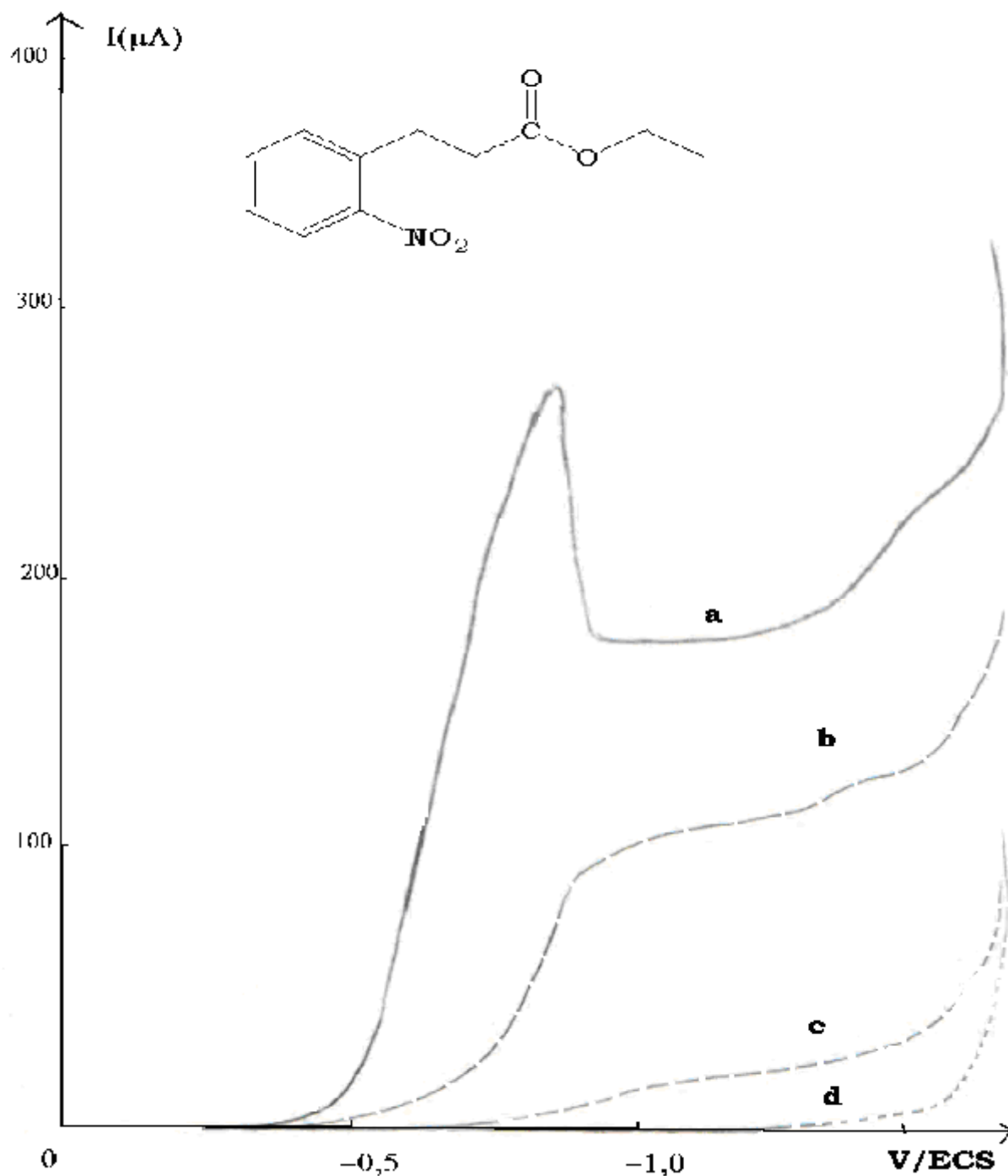
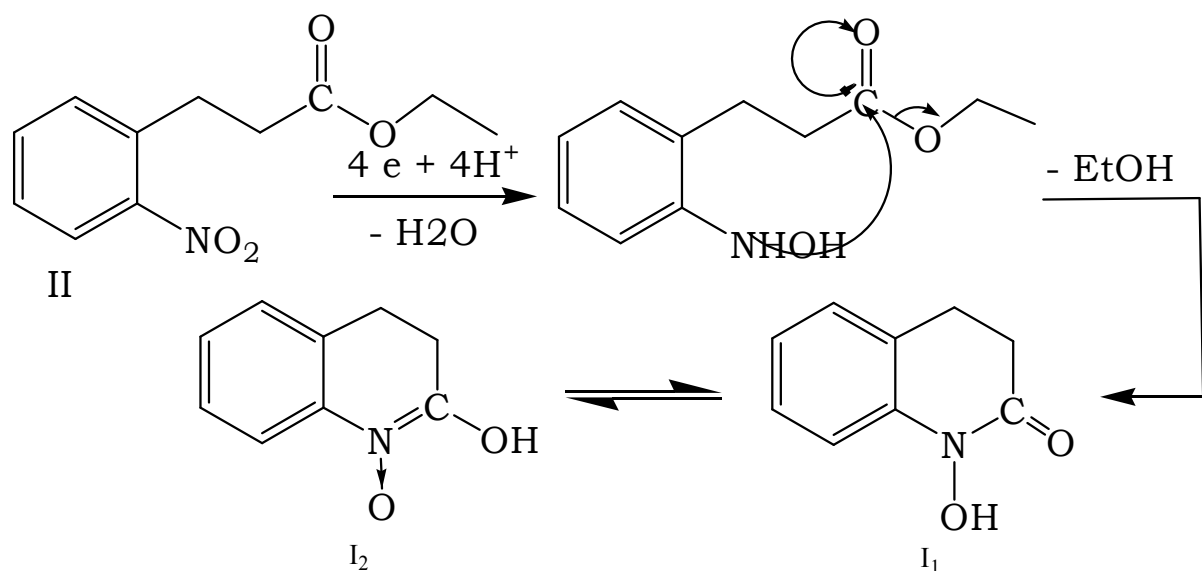
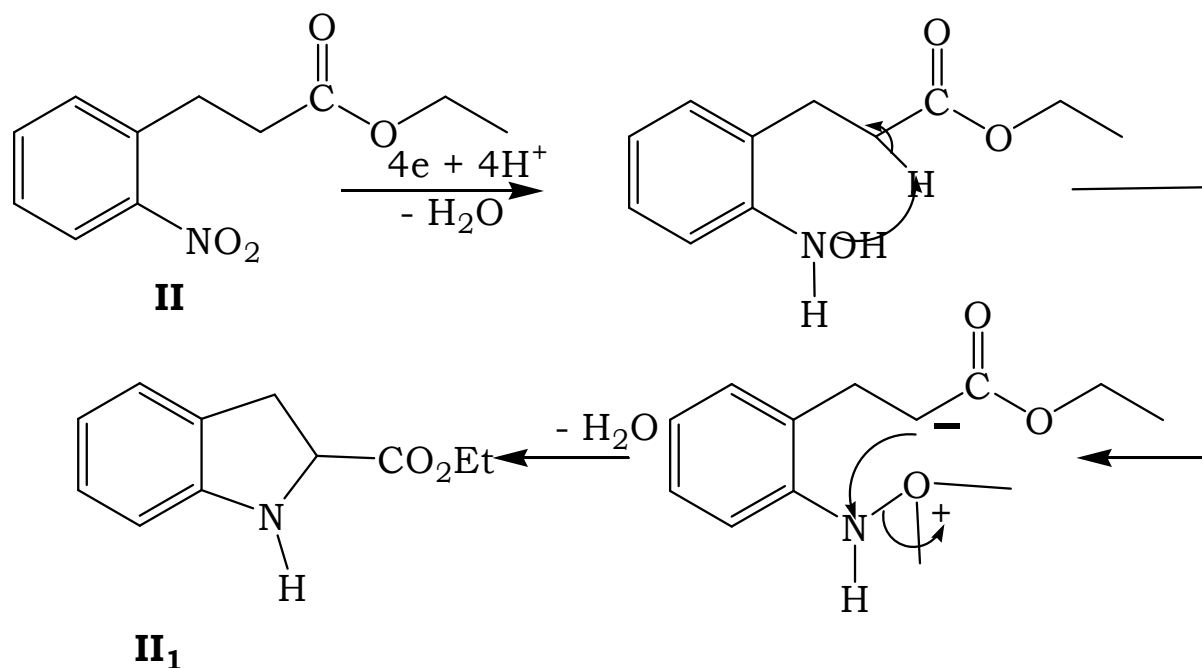


Figure 9 : Réduction de l'ester *o*-nitrohydrocinnamate d'éthyle II en milieu Tac (0,5 mol/l) + éthanol à $E_T = -0,7$ V/ECS.

- a- avant réduction.
- b- Passage de 2,3 e.
- c- Passage de 3,4 e.
- d- Fin de réduction.

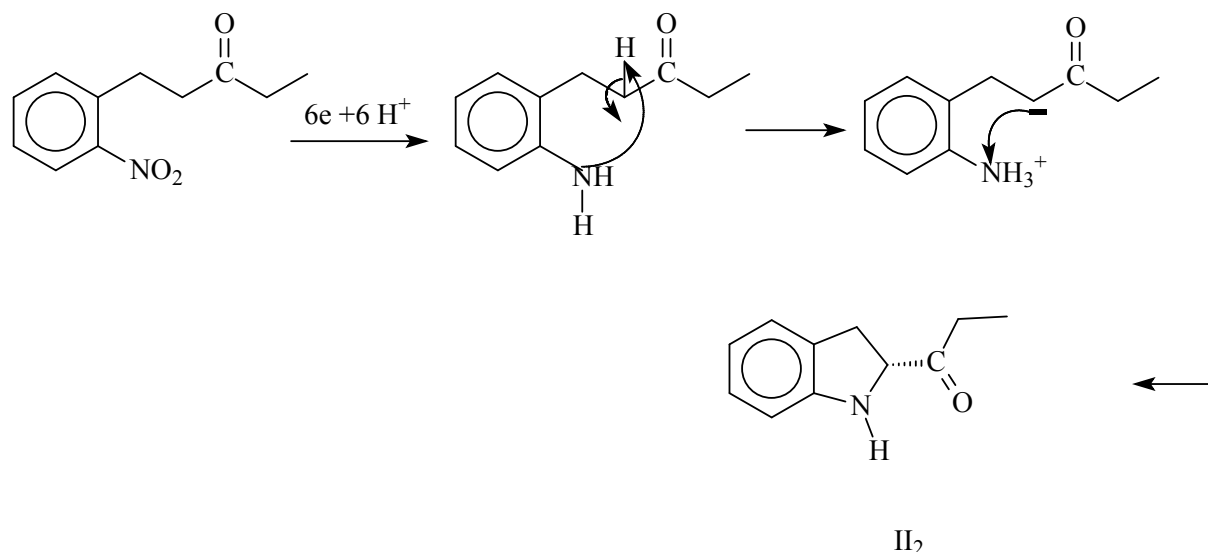


Et une huile orange, recristallise dans l'éthanol et l'éther éthélique ; F=180°C (la littérature donne F=179-181°C [9]). L'analyse spectrale (fig.12 annexe) montre qu'il s'agit du composé **II₁** ((S) INDOLE-2 CARBOXYLATE ETHYLE), et dont le mécanisme d'obtention est détaillé comme suivant:



b)- La réduction à un potentiel plus négatif $E_T = -1,1$ V/ECS correspondant au palier de la deuxième vague, consomme 6 moles d'électrons par mole de substrat.

L'évaporation de l'éthanol et l'extraction à l'éther donne deux produits : une huile orange donne avec l'EtOH et l'hexane un précipité jaune fond à 62°C [10]; c'est (\pm) l'INDOLE-2 CARBOXYLE D'ETHYLE **II₂**.



Et produit précipite (poudre blanche) dans l'eau, qui fond à 166°c (**I₃**).

III.2.2.2-Electrolyse en milieu tampon ammoniacal (0,5 mol/l) + éthanol (1/1) :

La réduction du dérivé II, à potentiel $E_T = -1,15\text{V/ECS}$ correspondant au palier de la première vague, consomme 4 moles d'électron par mole de dérivé nitré.

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.10).

La solution obtenue après l'électrolyse est laissée à l'air libre pendant 70 heures. L'évaporation de l'éthanol et la concentration de la solution, donne un précipité jaune (composé majoritaire), qui fond à 98°C . Comme le cas avec l'acide *o*-nitrohydrocinnamique, on peut penser que l'hydroxylamine formé se dismute et donne le composé **II₄** (nous n'avons pas pu tracer les spectres d'IR et du RMN).

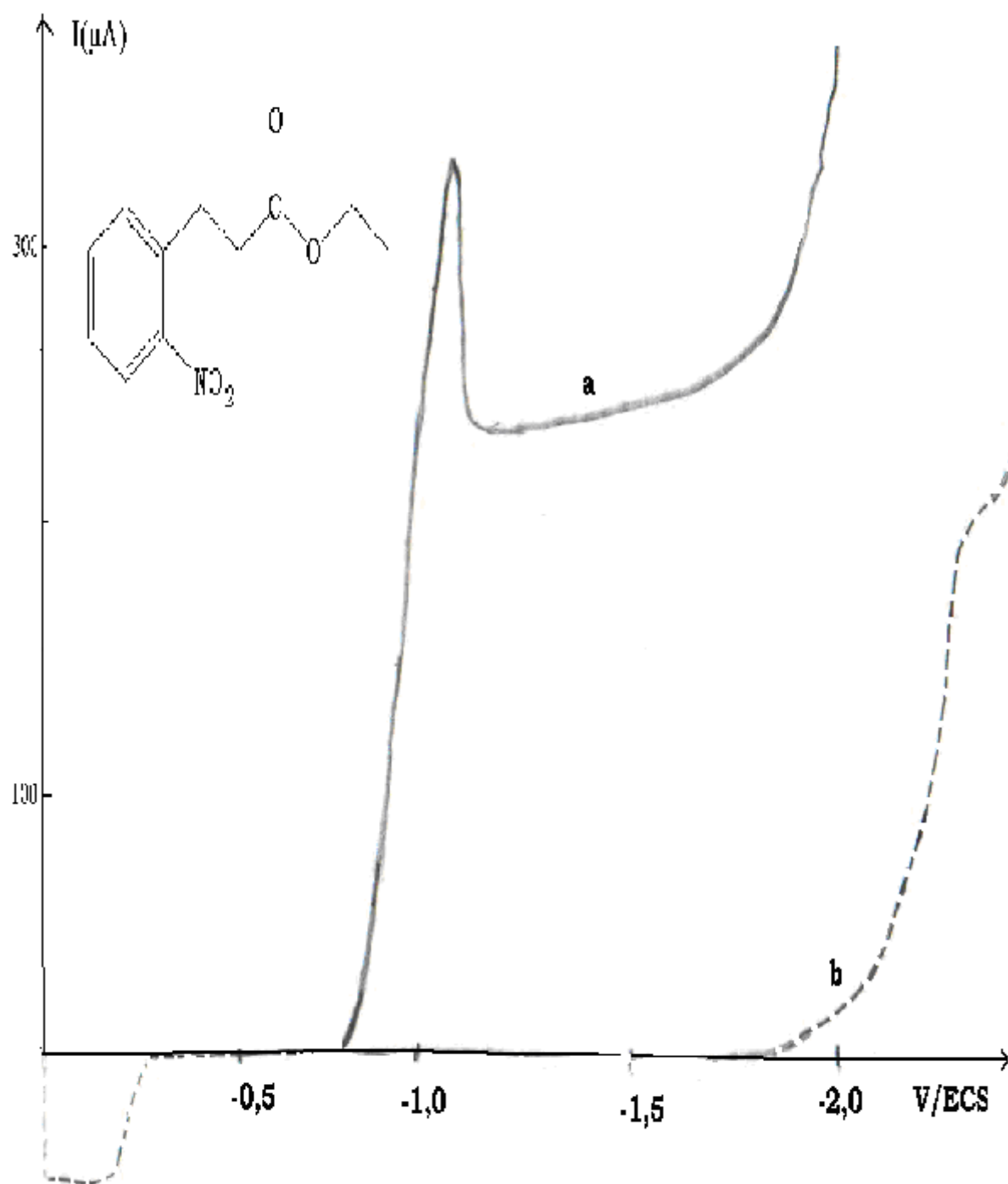


Figure 9 : Réduction de *o*-nitrohydrocinnamate d'éthyle II en milieu tampon ammoniacale (0,5 mol/l) + éthanol (1/1) à $E_T = -1,5\text{V}/\text{ECS}$.

- a- avant réduction.
- b- Fin de réduction.

Ce dernier composé est réductible à $E_{1/2} = -1,97$ V/ECS. La hauteur de sa vague polarographique correspond à quatre électrons.

L'acidification du filtrat et l'extraction à l'éther éthérique permet d'isoler un autre produit fond à 179°C , alors une faible quantité de l'hydroxylamine obtenue se transforme en (\pm) INDOLE CARBOXYLATE D'ETHYLE-2.

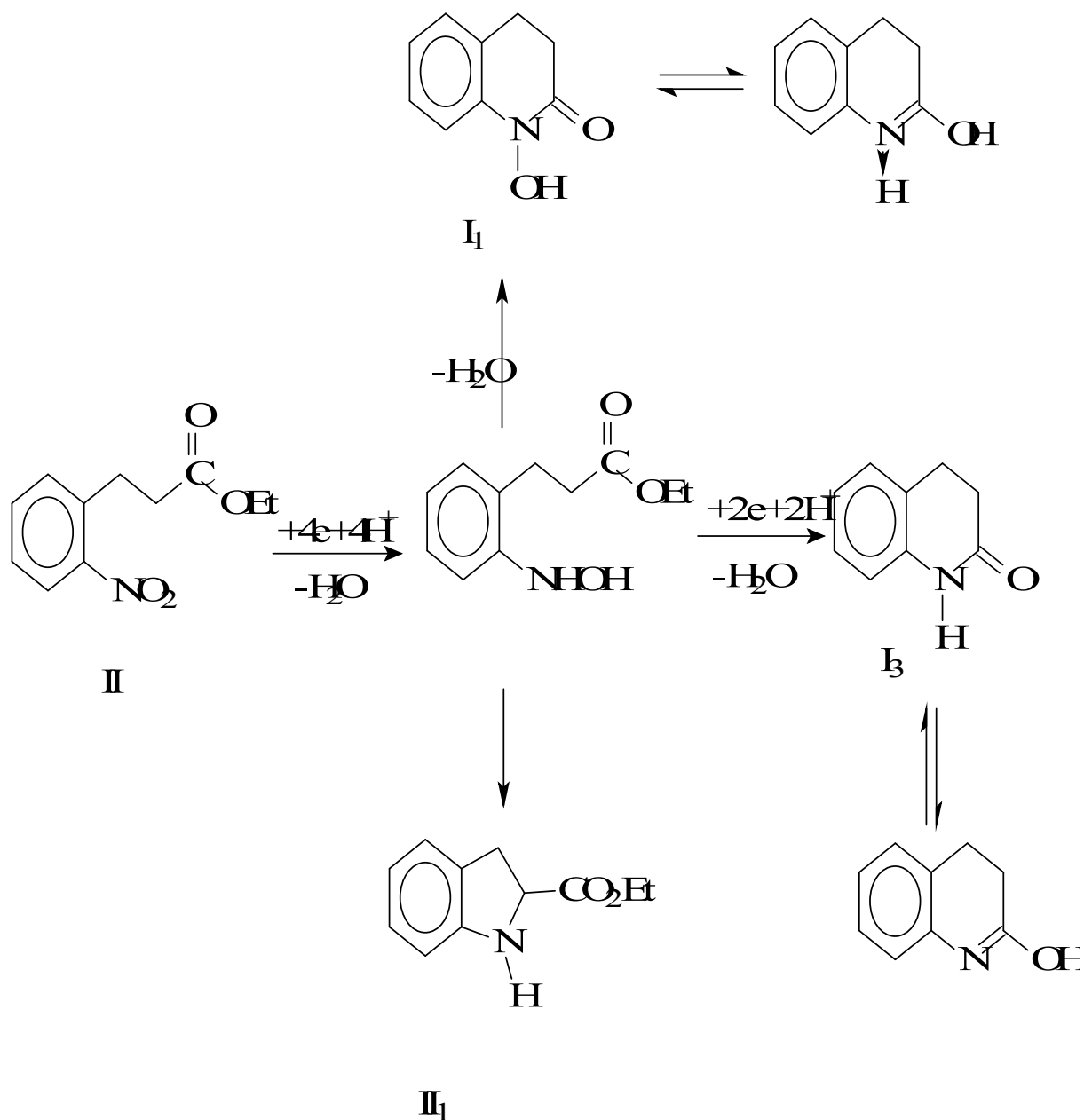


Schéma 3 : Schéma récapitulatif de l'électroréduction de l'o-nitrophényl propanoate d'éthyle II en milieu acide (Tac 0,5 mol/l) + l'éthanol (1/1).

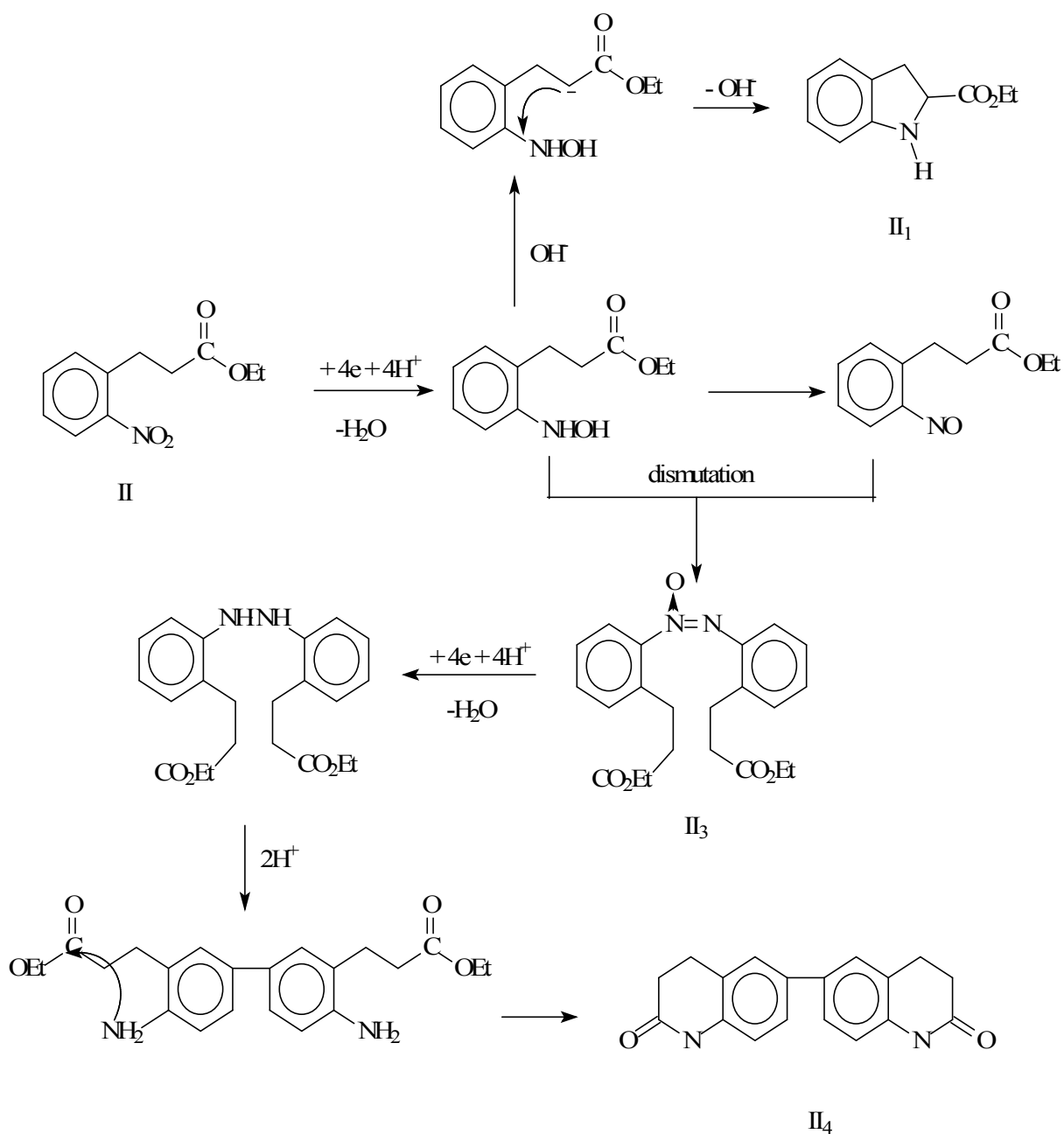
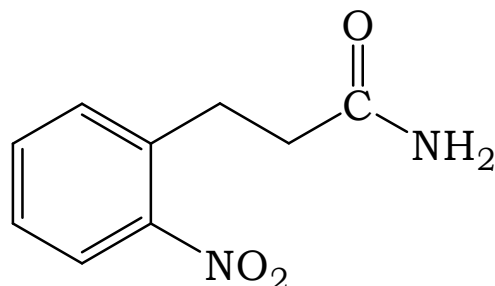


Schéma 4: Schéma récapitulatif de l'électroréduction de l'*o*-nitrophényl propanoate d'éthyle II en milieu basique (TAm. 0,5 mol/l) + l'éthanol (1/1).

III.3- L'AMIDE O-NITRO HYDROCINNAMIDE III:III.3.1- Etude polarographique :a)-Dans l'éthanol :

Dans une solution diluée ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) le polarogramme enregistré montre une première vague à 4 électrons quel que soit le milieu étudié. La deuxième vague apparaît en milieu très acide (H_2SO_4 0,5 mol/l) et en milieu tampon acétique (0,5 mol/l) (fig.8, 9).

En milieu tampon ammoniacal nous n'observons qu'une seule vague à 4 électrons.

Les potentiels de demi-vague sont indiqués dans le tableau 5.

Tableau 5 : Potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ (V/ECS) du composé III dans l'éthanol.

ELECTROLYTE +ETHANOL (1/1)	1 ^{ère} VAGUE (4e) (V/ECS)	2 ^{ème} VAGUE (2e) (V/ECS)
H_2SO_4 0,5mol.L ⁻¹ pH=0	-0,11	-0,69
Tampon acétique 0,5mol.L ⁻¹ pH=4,75	-0,46	-1,21
Tampon ammoniacal 0,5mol.L ⁻¹ pH=9,25	-0,67	-

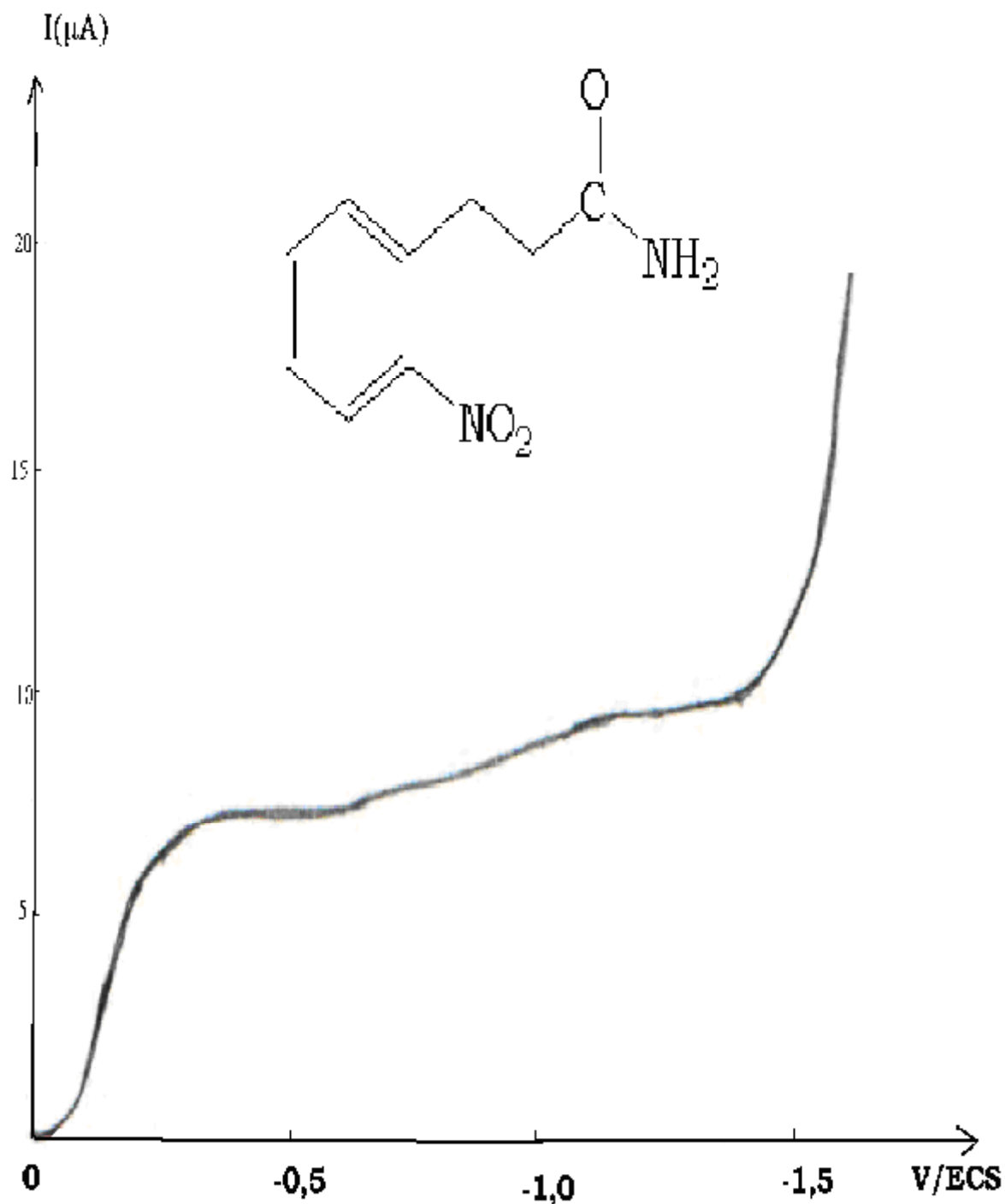


Figure 10 : polarogramme de l'amide *o*-nitrohydrocinnamide III ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) dans H_2SO_4 (0,5 mol/l) + éthanol (1/1).

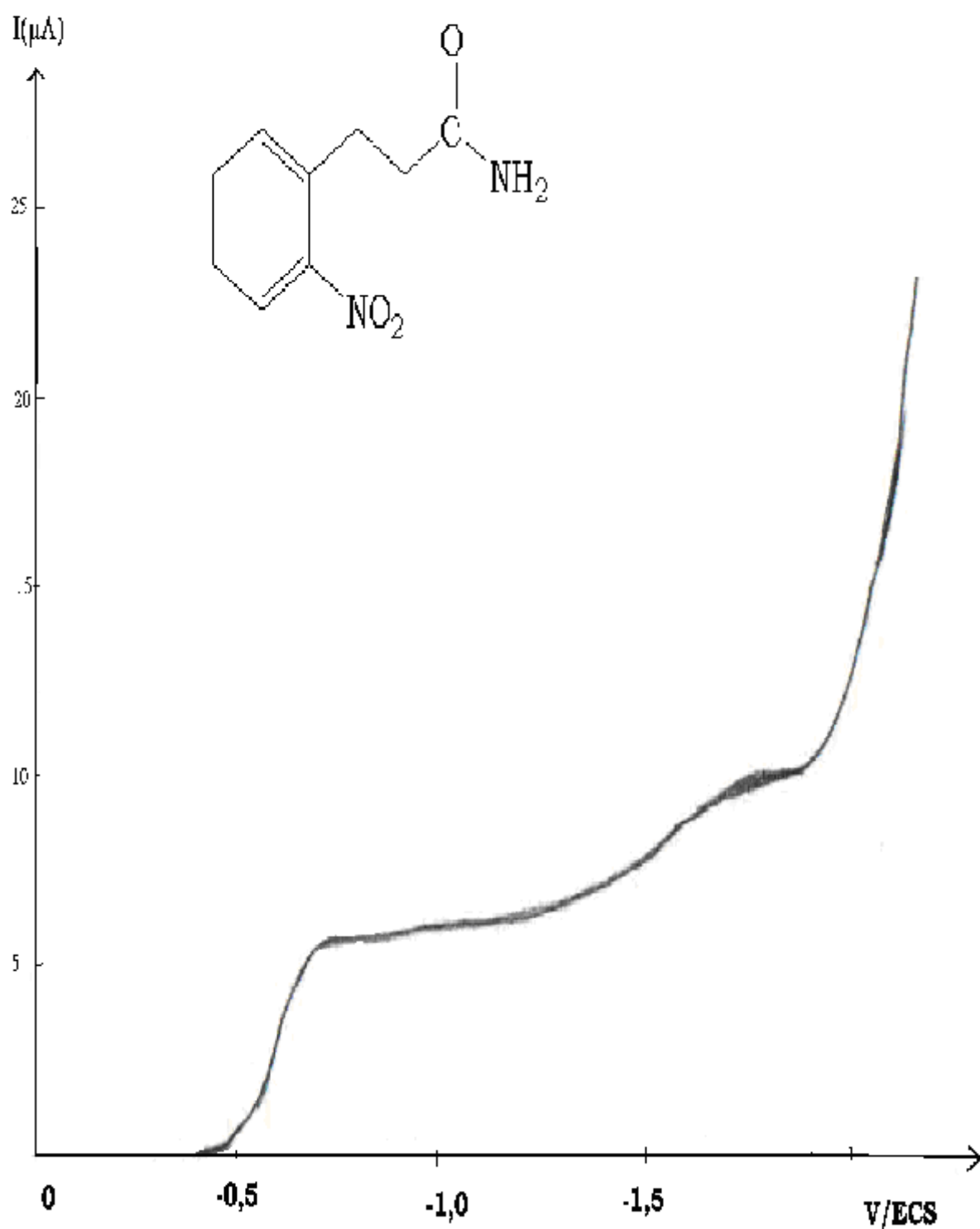


Figure 11 : polarogramme de l'amide *o*-nitrohydrocinnamide III ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) dans Tac (0,5 mol/l) + éthanol (1/1).

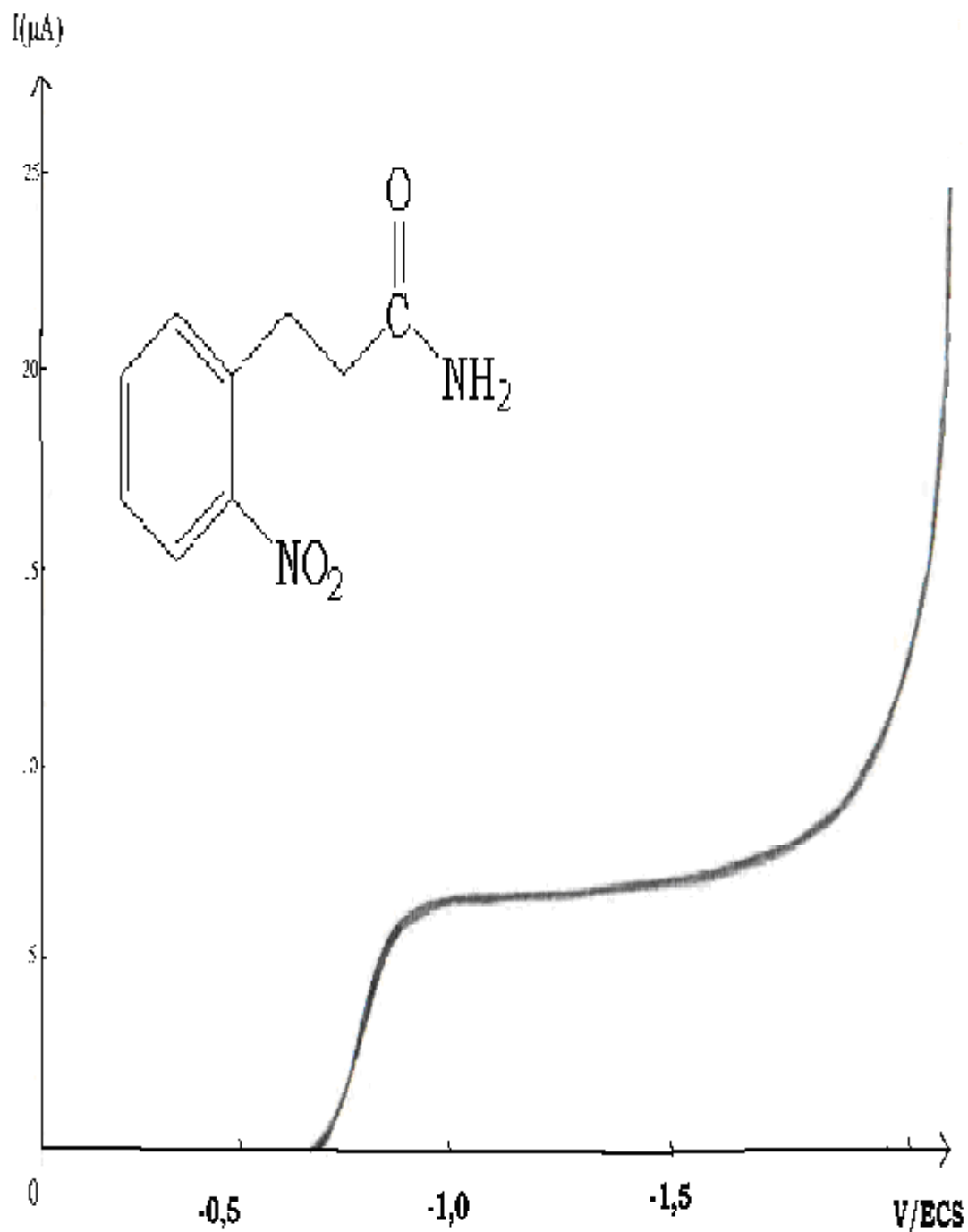


Figure 12 : polarogramme de l'amide *o*-nitrohydrocinnamide III ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) dans TAM (0,5 mol/l) + éthanol (1/1).

b)-l'effet de solvants :

Comme pour les composés I et II ; 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 8.

Ici aussi nous constatons que l'éthanol est le meilleur solvant, ce pendant en milieu tampon ammoniacal avec le méthanol on observe une deuxième vague correspondant à 2 électrons de hauteur.

Tableau 6 : différents potentiels de demi-vague du composé III avec les trois solvants.

L'amide o-nitro hydrocinnamide	ETHANOL		METHANOL		ACETONITRILE	
	V.1	V.2	V.1	V.2	V.1	V.2
H ₂ SO ₄ 0,5mol.L ⁻¹ pH=0	-0,11	-0,69	-0,14	-0,47	-0,31	-0,75
Tampon acétique 0,5mol.L ⁻¹ pH=4,75	-0,46	-1,21	-0,44	-1,21	-0,64	-1,47
Tampon ammoniacal 0,5mol.L ⁻¹ pH=9,25	-0,67	-	-0,68	-1,72	-0,82	-

III.2.2- Réductions préparatives :III.2.2.1-Electrolyse en milieu acide sulfurique (H₂SO₄ 0,5 M) + éthanol (1/1) :

Une électrolyse réalisée à un potentiel de -0,3 V/ECS, correspondant au palier de la première vague polarographique, consomme environ 4 moles d'électrons par mole de substrat (fig.13).

Après évaporation de l'éthanol, une extraction permet d'isoler un produit F=160°C. L'analyse spectrale (fig.13 annexe) montre qu'il s'agit du 2-AMINO, N OXYDE-3,4 DIHYDROQUINOLEINE **III**₁.

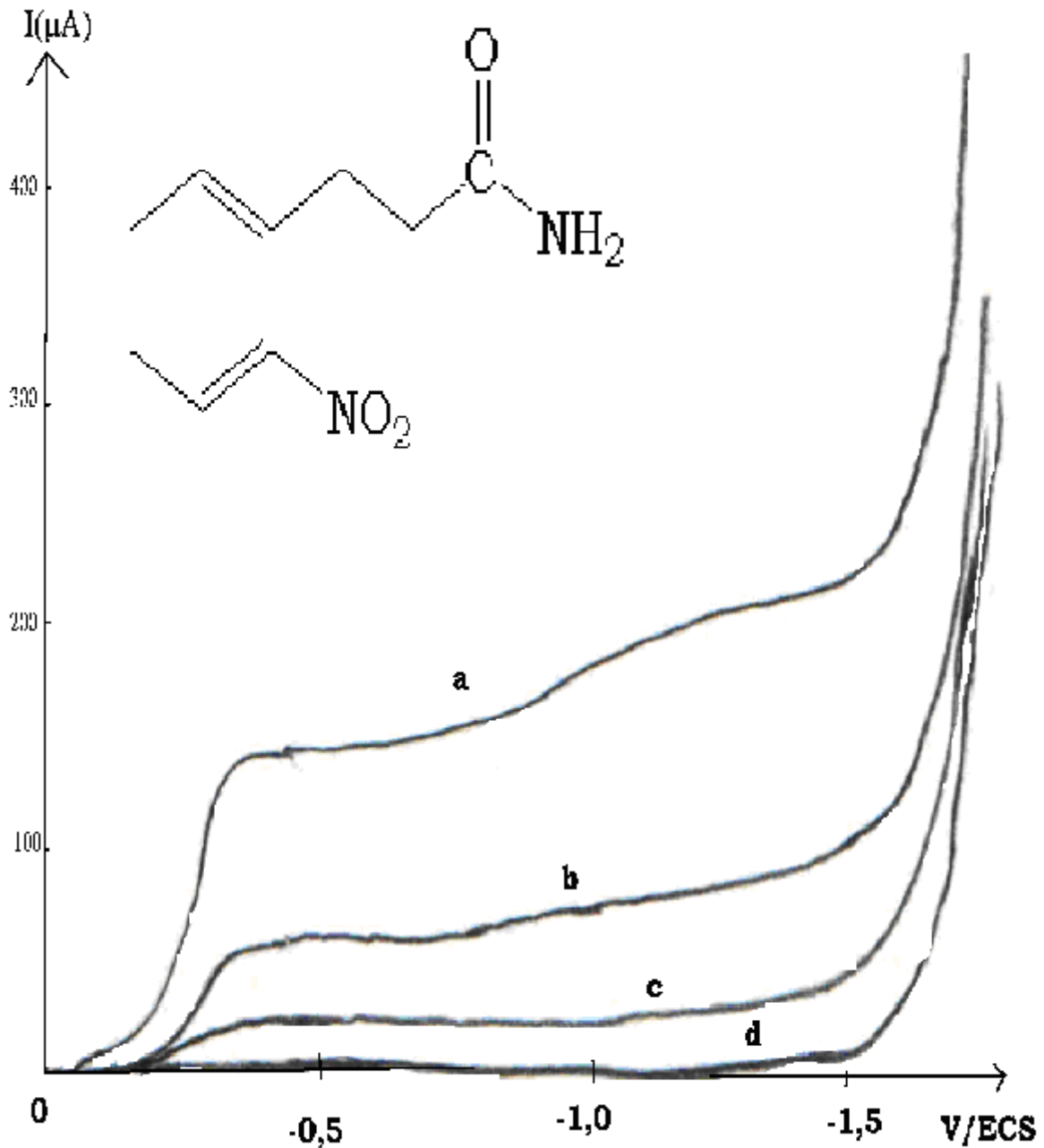


Figure 13 : réduction de l'amide *o*-nitrohydrocinnamide ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) en milieu H_2SO_4 (0,5 mol/l) + éthanol (1/1).

- a- avant réduction.
- b- passage de 2,2 e.
- c- passage de 3,4 e.
- d- fin de réduction.

III.2.2.2-Electrol+ éthanol (1/1) : Electrolyse en milieu tampon ammoniacale (0,5 M) :

Une électrolyse réalisée à -1 V ECS correspondant au palier de la première vague consomme 4 moles d'électrons par mole de substrat.

Le traitement de la solution permet d'isoler un produit qui se décompose à 225°C, et un autre qui fond à 210°C. Les spectres d'identification sont en cours.

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 (fig. 14).

La solution obtenue est laissée à l'air libre pendant 70 heures. L'évaporation de l'éthanol et la concentration de la solution, donne un précipité blanc, qui fond à 225°C. Ici aussi l'hydroxylamine formé se dismute et donne le composé **III₂** (nous n'avons pas pu tracer les spectres d'IR et du RMN).

Le composé **III₂** est stable dans les conditions utilisées ; il est réductible à potentiel très négatif ($E_{1/2} = -1,79$ V/ECS), selon la hauteur de sa vague polarographique correspondant à 4 électrons ; la réduction préparative n'a pas été effectuée mais on peut penser qu'elle conduit au composé **III₃**.

Le filtrat est soumis à une acidification avec l'acide hydrochlorique HCl 20% et une extraction dans l'éther éthylique, donne un précipité blanc, qui après recristallisation dans l'éthanol, fond 210°C. Cette valeur montre qu'il s'agit de l'amide INDOILINE-2 CARBOXYLAMIDE **III₄** (selon la littérature [8] F=208-209°C) nous n'avons pas pu tracer les spectres d'IR et du RMN.

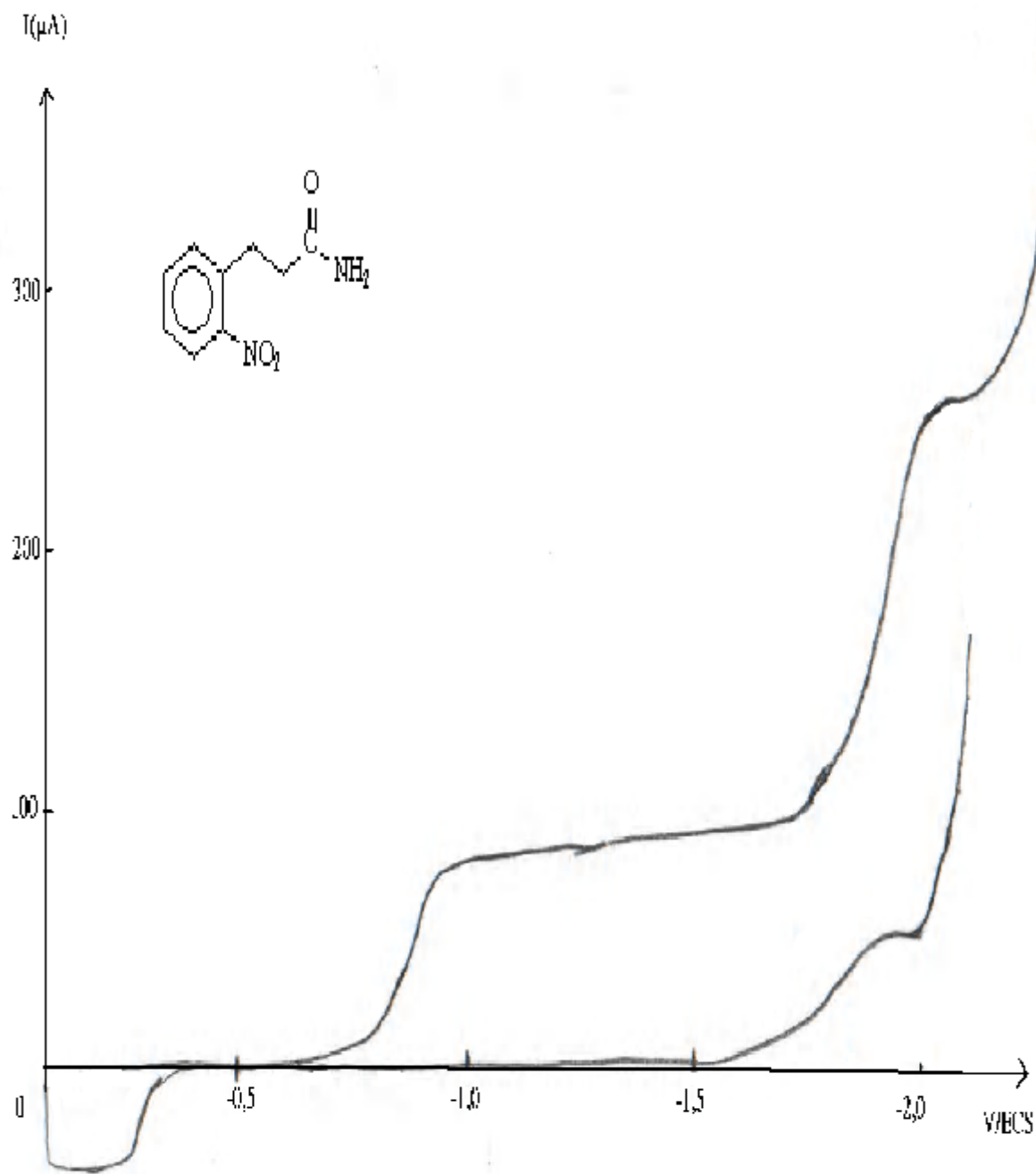


Figure 14: Réduction de *o*-nitrohydrocinnamide III en milieu tampon ammoniacale (0,5 mol/l) + éthanol (1/1) à $E_T = -1,5\text{V}/\text{ECS}$.

- a- Avant réduction.
- b- Fin de réduction.

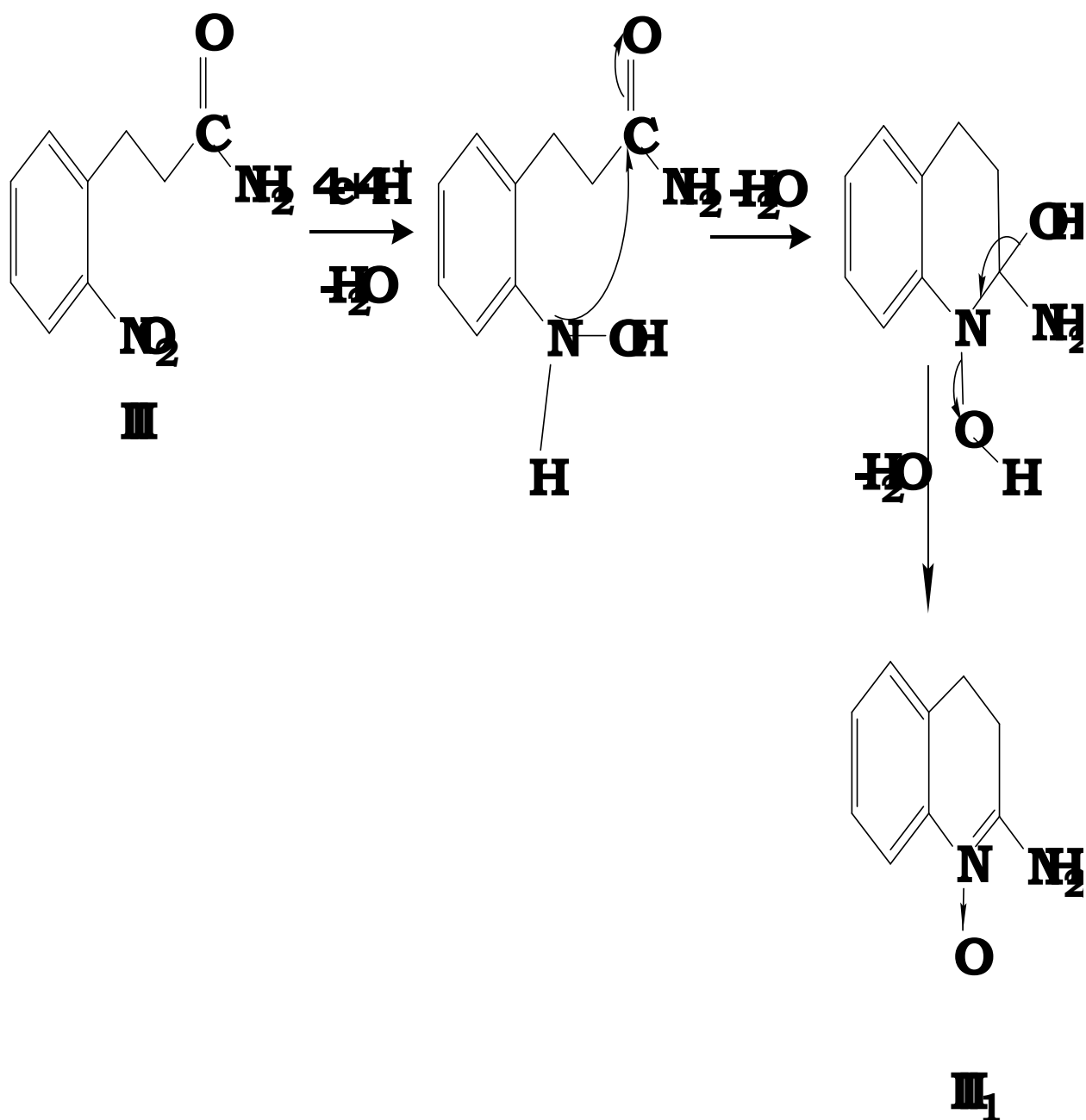


Schéma 5: Schéma récapitulatif de l'électroréduction de l'*o*-nitrophényl propanamide III en milieu très acide (H₂SO₄ 0,5 mol/l) + éthanol (1/1).

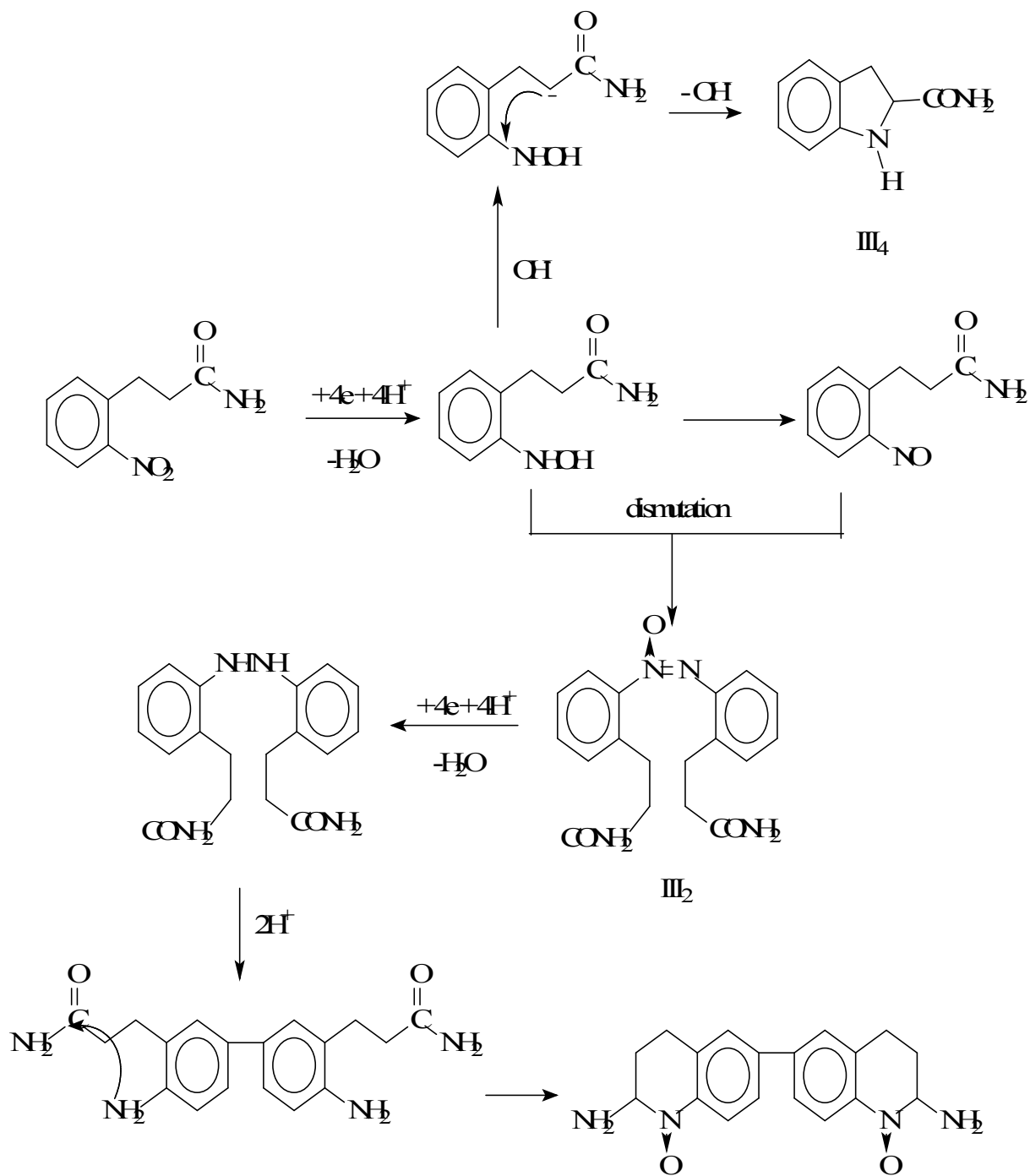


Schéma 6: Schéma récapitulatif de l'électroréduction de l'o-nitrophénylpropanamide III en milieu basique (TAm 0,5 mol/l) + éthanol (1/1).

IV- CONCLUSION :

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

- Obtention d'hydroquinolinone en milieu acide.
- Obtention d'indoles en milieu moins acide et milieu basique.

Ces résultats sont en accord avec la littérature [5,6].

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 un peu stable dans ce milieu, et qu'elle réductible à potentiel très négatif.

Pour vérifier cela, il faut étudier le comportement de ces composés dans un milieu plus basique, voir même un milieu anhydre.

Bibliographie

1. F.R.BLAUT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1442 (1944).
2. R.T.COUTTS, D.NOBLE et D.G.WIBBERLEY, *J. Pharm. Pharmacol*, 16, 773 (1964).
3. Y.OGOTO et al. *J. Med, Chem.* 36, 3975 (1975).
4. P.RUGGLI, E.ISELIN, *Helv. Chim. Acta.* 733 (1947).
5. J.H.BOYER, "The Chemistry of Nitro and Nitroso Groups", Part.1, edition H.FEUER, New York (1969).
6. C.MOUATS, R.HAZARD, E.RAOULT, A.TALLEC, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 71, p.131 (1994).
7. J.SIECKER, C.MOUATS, R.HAZARD, A.TALLEC, *Electrochimica. Acta.* 40, p.1669 (1995).
8. C.D. HUDSON, *Aust. J. Chem.* 20, 1935 (1967).
9. J.L.STANTON et al. *J. Med. Chem.* 26, 1267 (1983).
10. E.J.COREY, J.RONALD, J.Mc.CAULLY, *J. Amer, Chem., Soc*, 22, 2475 (1970).

CONCLUSION GENERALE

Ce travail démontre que la réduction électrochimique à potentiel contrôlé de dérivés de l'acide hydrocinnamique para-substitués ne peut conduire qu'à leurs dérivés aminés correspondants.

Par contre la réduction des dérivés ortho-substitués, constitue une voie d'accès intéressante à des hétérocycles azotés de type tetrahydroquinoléine et indoline.

Nous avons constaté, qu'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.

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

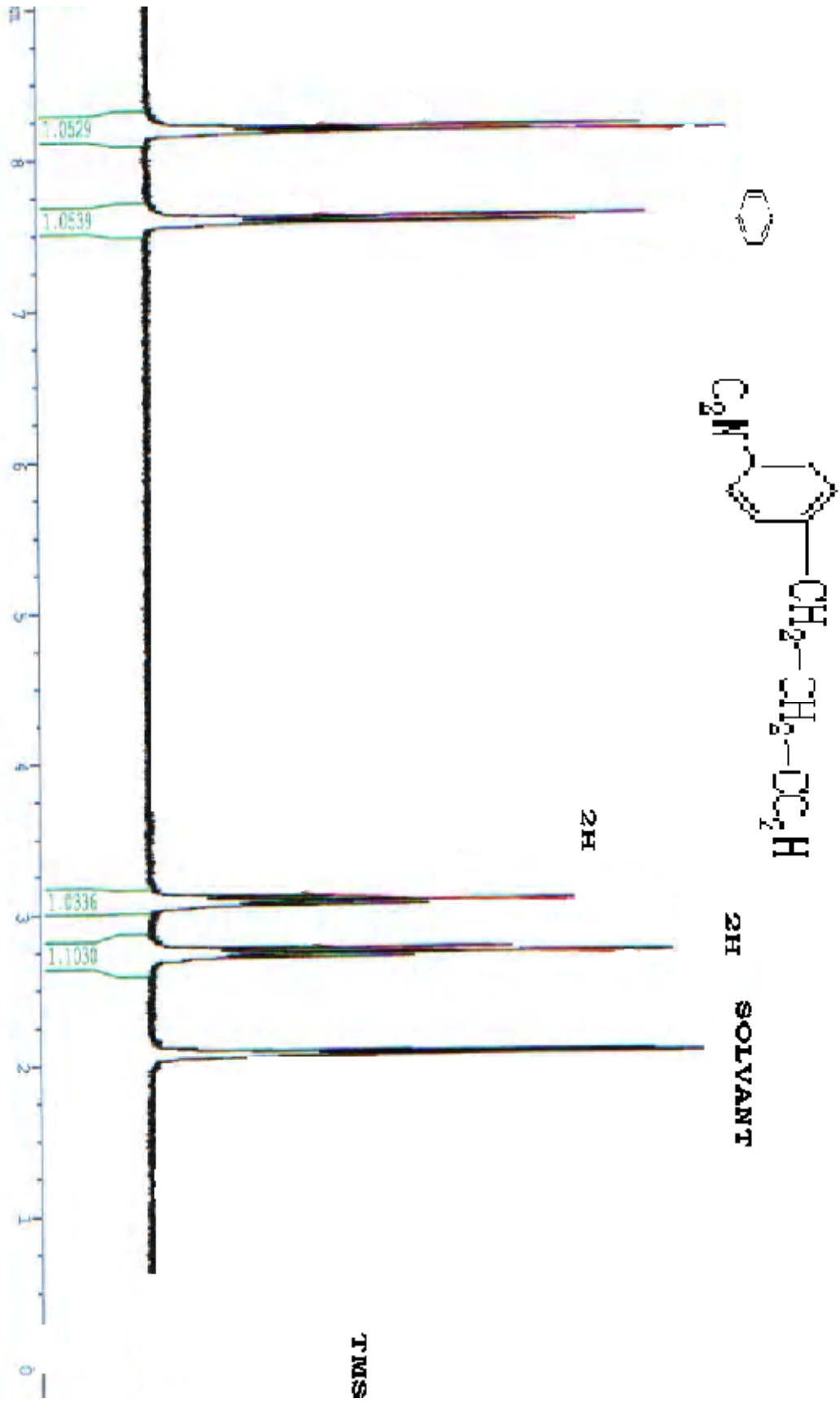
- autres dérivés tels que les produits carbonylés de type : $2\text{-NO}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COR}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{CH}_3, \text{Cl} \dots$).
- les composés disubstitués.

Il est aussi intéressant de compléter ce travail par une étude de ces composés o-substitués, en étudiant leur comportement en voltammétrie cyclique on utilisant d'autre électrolytes supports pouvant atteindre $-3\text{V}/\text{ECS}$.

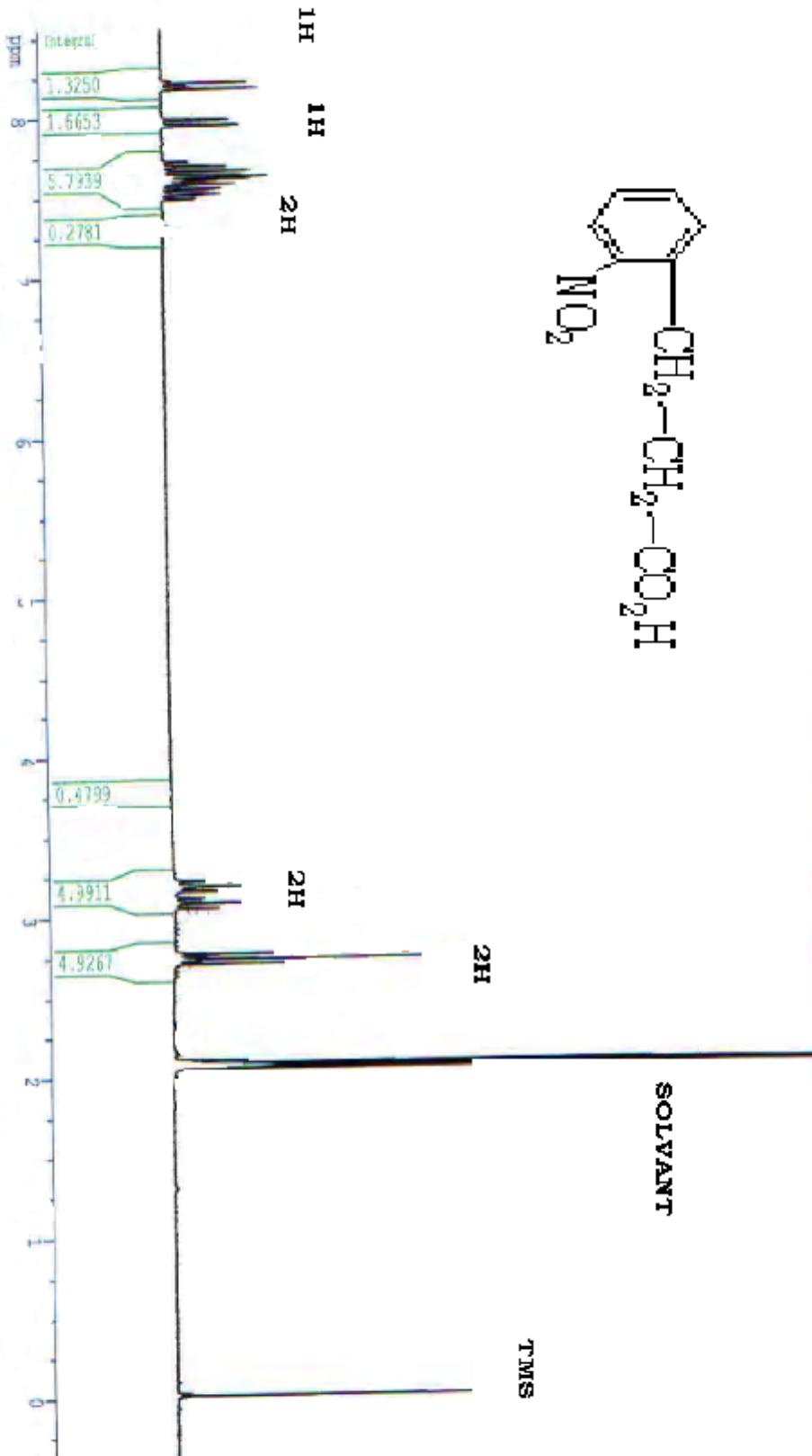
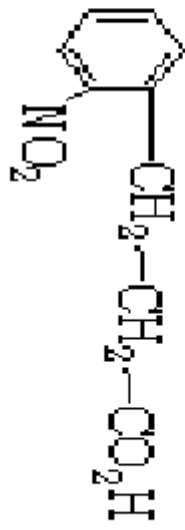
L'étude du milieu anhydre et va aussi envisagée.

ANNEXE

Figure 1: Spectre RMN-H 1 de l'acide *p*-hydrocinnamique dans l'acétone



Spectre RMN-H1 du l'acide o-nitro hydrocinnamique dans l'acétone



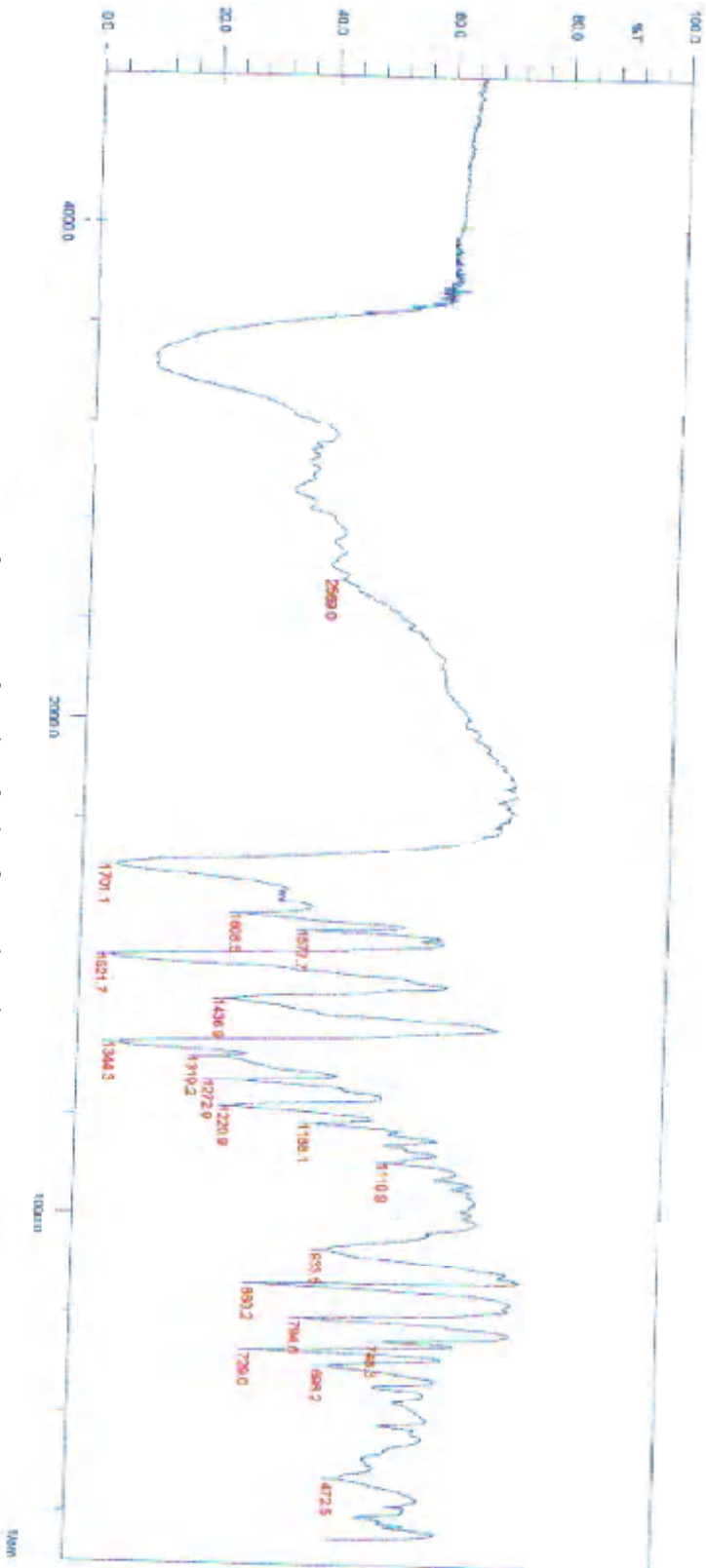
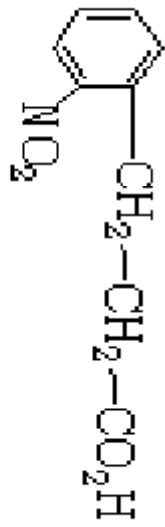


Figure 3: Spectre IR du composé 3-nitro phénylacétique dans le KBr.

FIGURE 4: Spectre de RMN-H1 du composé p-nitro phétolethylamine dans CDCl3

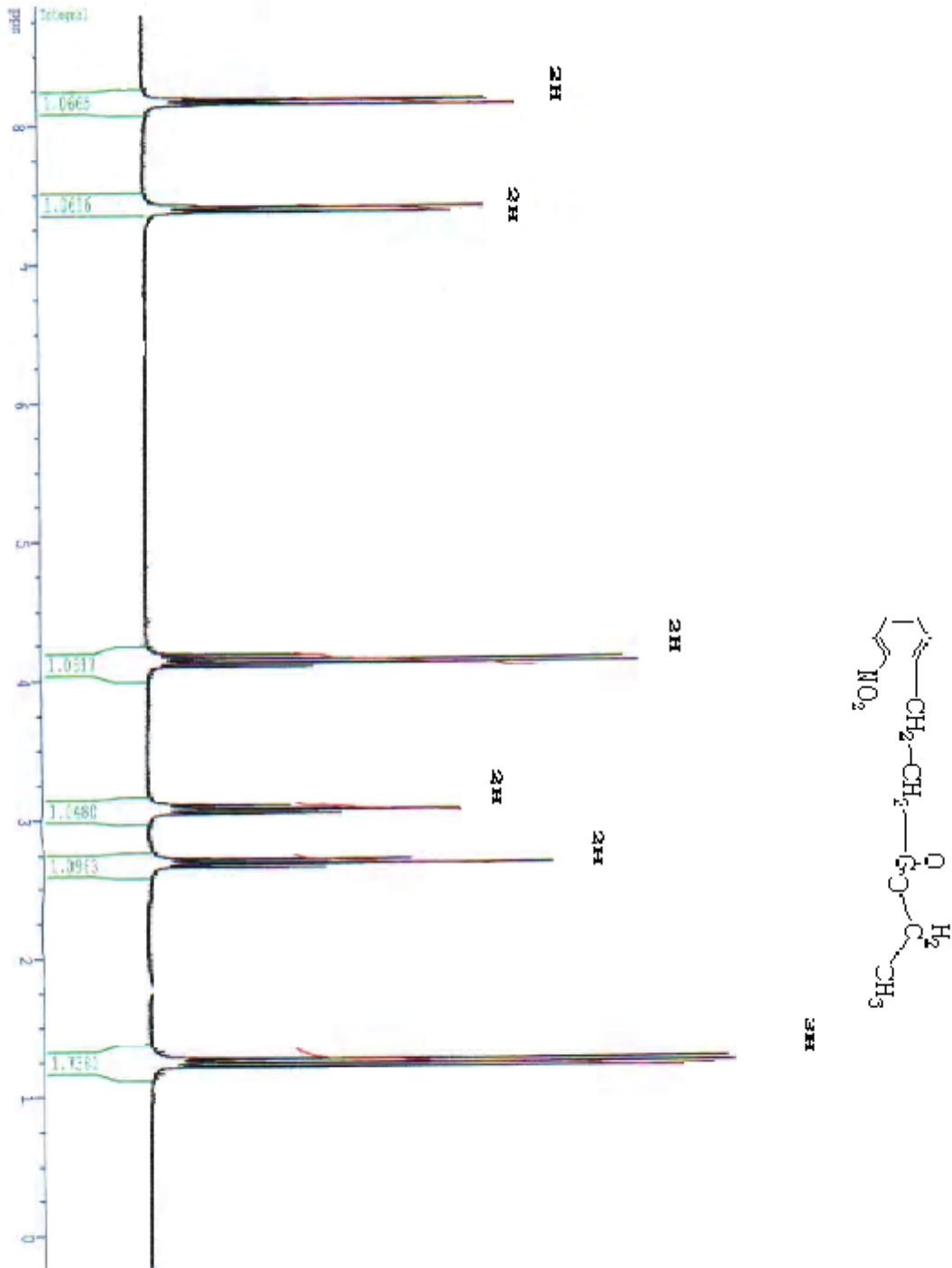


Figure 5: Spectre de RMN-¹H du l'ester *o*-nitrohydrocinnamate d'éthyle dans CDCl₃

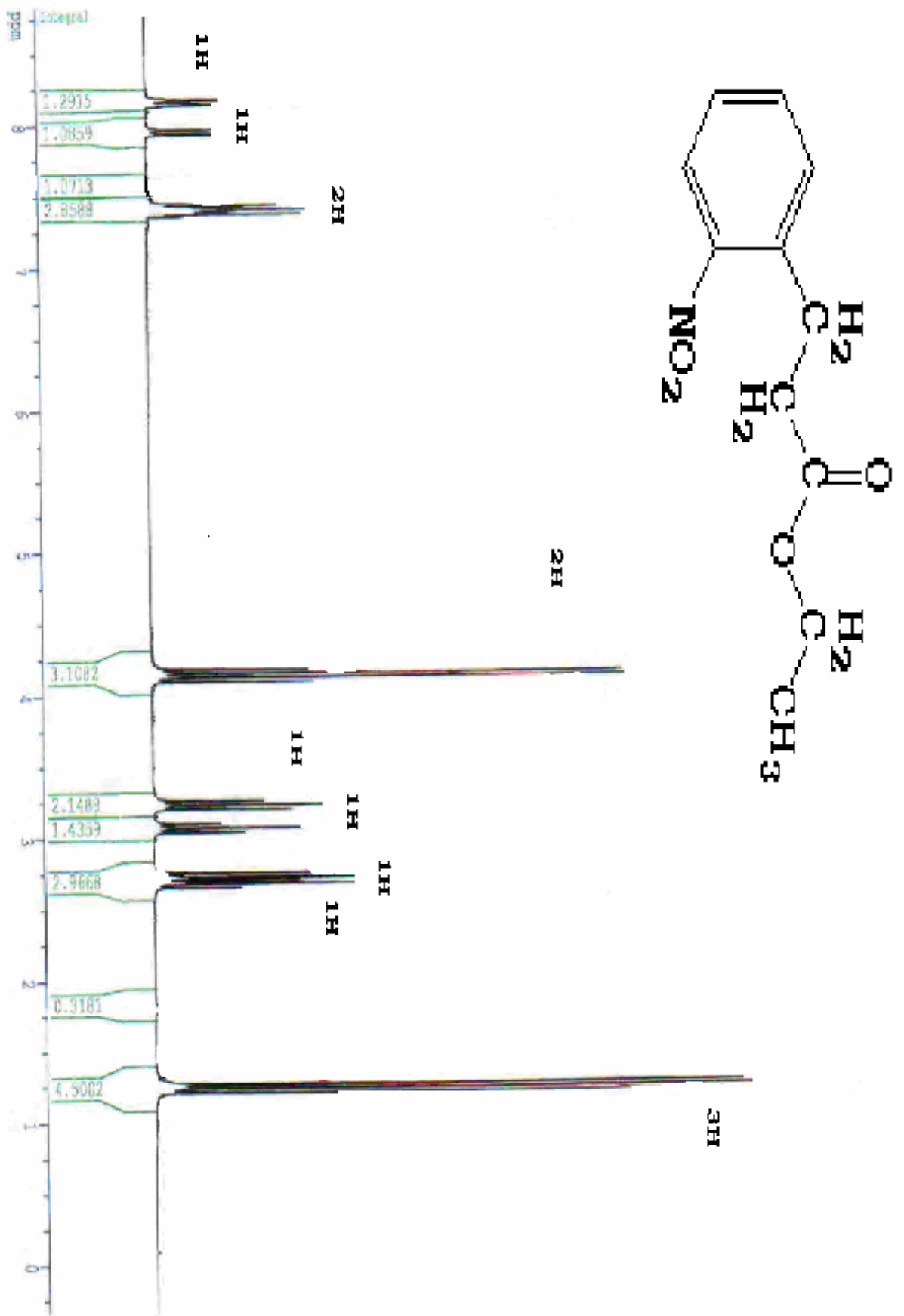
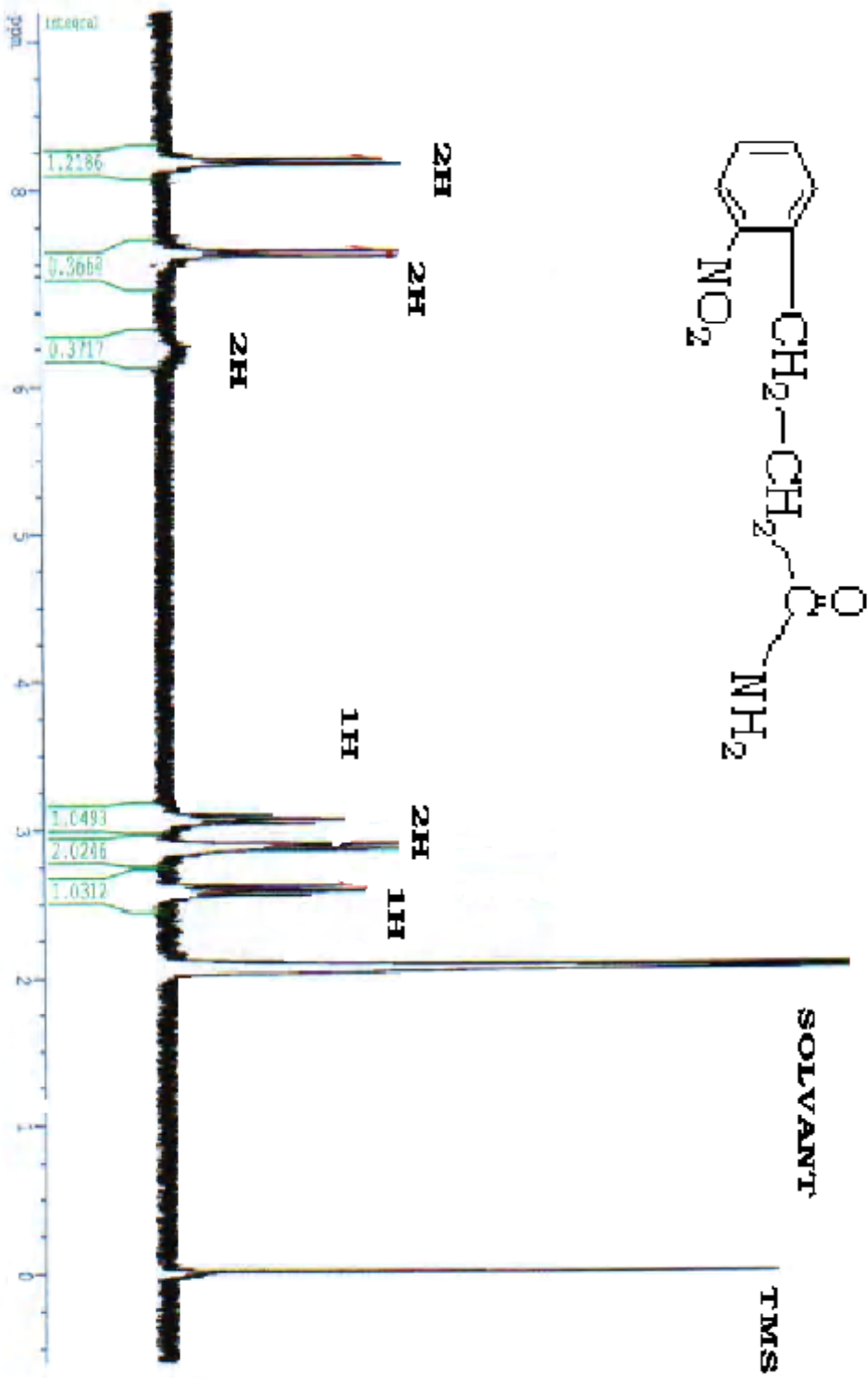


Figure 6: Spectre RMN-H1 du l'amide hydrocinnamide dans l'acétone

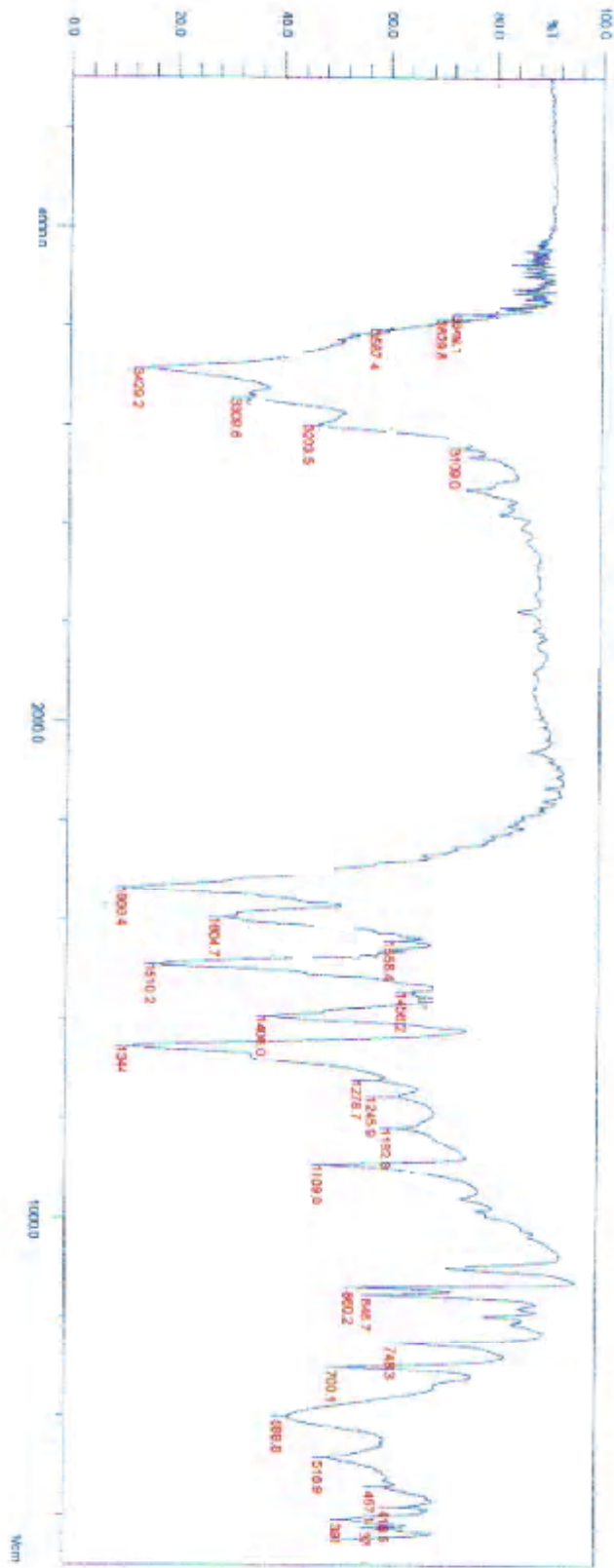
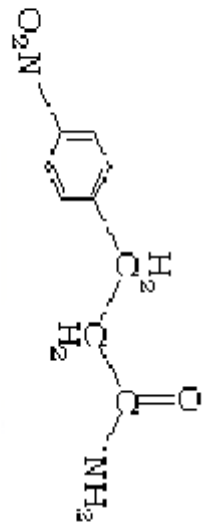


Figure 7: Spectre IR du p-nitrohydrocinnamide dans KBr

RESUME

Dans ce travail de recherche, nous avons pu étudier le comportement électrochimique de dérivés de l'acide p-nitro hydrocinnamique et l'acide o-nitro hydrocinnamique dans le milieu très acide (pH=0, H₂SO₄ 0,5 mol/l), milieu acide (pH=4,75, tampon acétique 0,5 mol/l) et milieu basique (pH=9,25, tampon ammoniacal 0,5 mol/l).

Nous avons aussi étudié l'effet du solvant sur ce comportement ; dans l'éthanol, méthanol et l'acetonitrile pour un comportement identique.

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude électrochimique de dérivés de l'acide nitro hydrocinnamique para substitués. Et leurs réductions électrochimiques à potentiel contrôlé donne un seul produit (leur dérivé amine). Même, si on travail sur la première vague.

La seconde partie montre qu'il est possible d'accéder à des dérivés de la 1, 2, 3,4- tetrahydroquinolinone-2 et indole-2 acétyle, par réduction de composés o-nitro hydrocinnamoylé. Le choix des conditions expérimentales est alors déterminant puisque les phénylhydroxylamines intermédiaires sont susceptibles de se dismuter.

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

Mots clés :

- Polarographie.
- Electroréduction
- Hydrocinnamique.
- Tetrahydroquinolinone.
- Indole.
- Dismutation.
- Transposition

summary

In this research task, we studied the electrochemical behaviour of derivatives of acid p-nitro hydrocinnamic and the acid o-nitro hydrocinnamic in the very acid medium (pH=0, H₂SO₄ 0, 5 mol/l), acid medium (pH=4, 75, acetic buffer 0, 5 mol/l) and basic medium (pH=9, 25, ammoniacal buffer 0,5 mol/l).

We also studied the effect of solvent on this behaviour; in ethanol, methanol and acetonitrile for an identical behaviour.

The first part of this work is devoted to the electrochemical study of derivatives of the acid 4-nitro hydrocinnamic. Their electrochemical reductions with controlled potential give only one product (the amine derivative). Even, if we work on the first wave.

The second part shows that it is possible to reach derivatives of the 1, 2, 3, 4- tetrahydroquinolinone-2 and indol-2 acetyl, by reduction of 2-nitro hydrocinnamoyl. The choice of the experimental conditions is then determining since the intermediate phenylhydroxylamines are likely to dimerize.

Finally, electrolyses which we carried out enabled us to check attributions of the waves polarographic and voltamperometric, and to propose a reactional mechanism for each product obtained.

Key words:

- Polarography
- Electroreduction
- Hydrocinnamic
- Tetrahydroquinolinone
- Indole
- Dismutation
- Transposition

الخلاصة

إن الهدف المسطر لهذا البحث هو دراسة كهروكيميائية على مشتقات حمض 4-نترو فينيل بروبنون. وحمض 2-نترو فينيل بروبنون في وسط شديد الحموضة (حمض الكبريت 0.5) وسط حمضي (محلول منظم من حمض الخل 0.5) ووسط قاعدي (محلول من النشادر 0.5). كما قمنا بدراسة تأثير المذيب على كل حالة من الحالات السابقة و ذلك باستعمال كل من الايثانول، الميثانول والاسيتونيتريل.

في الجزء الاول من هذا العمل : قمنا بدراسة مشتقات حمض 4-نيتروهدرو الإرجاع الكهروكيميائي عند فرق كمون مطبق لا تعطي إلا مشتقها الاميني اشتغلنا على الموجة البولاروغرافية الاولى.

في الجزء الثاني من هذا العمل استطعنا ان نتحصل على مشتقات الهيدروكينولينون و الاندول عن طريق الإرجاع الكهروكيميائي لمشتقات حمض 2-هيدروسيناميك و ذلك في شروط تجريبية محددة.

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